

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
MECMUASI



ANKARA ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
MECMUASI

Yayın Komisyonu

Kâmil KARAMANOĞLU

Mustafa GÜLEY

Gazanfer BİNGÖL

Redaksiyon Heyeti

Nevin TANKER

Seçkin ÖZDEN

Eriş ASİL

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
Eczacılık Fakültesi
MECMUASI

Sahibi : Mevin TANKER

Mes. Md. : Kâmil KARAMANOĞLU

Adres : A. Ü. Eczacılık Fakültesi, Tandoğan Meydanı Ankara — Türkiye

İŞ MATBAACILIK ve TİCARET — TEL.: 11 92 83 — ANKARA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Saadet ÜNERİ — İnci Ödün : Rutenyum Elektrotla Potansiyostatik Yöntemle Bikromat İyonunun Redüksiyonunun İncelenmesi — Investigation Of Reduction Of Bichromate Ion With Ruthenium Electrode By Potentiostatic Method	1
Şükran GEÇGİL — Günsel BAYRAKTAR — ALPMEN : Film Coating of Tablets by Tragacanth — Kitre Zamkı ile Tabletlerde Filmler Kaplama	16
Aynur ÜNAL : Zostera L. Hakkında — Studies on Zostera L.	24
Aynur ÜNAL : Alglerin Kimyasal Analizi — Chemical Analysis of the Algae	28
Ningür NOYANALPAN : Long Chain Hydrocarbons from Petroleum Ether Fraction of Cestrum fasciculatum Endl. Miers. and Eriogonum tomentosum Michx : Spectral Identification of n-Hentriacontane and n-Dotriacontane — Cestrum fasciculatum Endl. Miers. ve Eriogonum tomentosum Michx.'un Petrol Eteri Fraksiyonundan Uzun Zincirli Hidrokarbonlar : n-Hentriacontane ve n-Dotriacontan'ın Spektral Tanımlanması.	40
E. SHOTTON and Oya ALPAR : The Compression of Granulates — Granüllerin Kompresyonu	43
Enver İZGÜ — İlbeyi AĞABEYOĞLU : Merhem Sıvağlarından Etken Maddenin In Vitro Difüzyon Hızının Matematiksel İncelenmesi — Mathematical Investigation of In Vitro Diffusion Rate of a Drug From Ointment Bases	65
Enver İZGÜ — Şükran GEÇGİL — Zehra ALPEREN — Hacer YALVAÇ — Kitre Zamkı Jellerinin Difüzyon Ortamı Olarak Kullanılması ve İlaçların Kitre Jellerinden Difüzyon Özelliğinin Diğer Merhem Sıvağları ile Mukayesesi — Use of Tragacanth Gels as a Diffusion Medium and Comparison Properties of Diffusion Properties of Drugs in Tragacanth Gels With Different Ointment Bases	92
Mekin TANKER ve Erendiz SAYRON : Styrax Liquidus Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar — Pharmacognosic Research on Styrax Liquidus	108

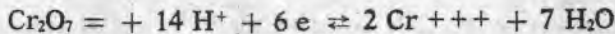
Kâmil KARAMANOĞLU — Mehmet KOYUNCU : Türkiye Valeriana (Kediotu) Türleri Üzerinde Sistemantik Araştırmalar — The Systematic Researches on Valeriana species in Turkey	149
Urhan YUMUTRUĞ — Herman A. ELLENBERGER : Trichloroethylene ile Çalışanların İdrarlarında Trichloroasetic asit ve Trichloroethanol'ün Kantitatif Olarak Tayini Üzerinde Çalışmalar — Studies on Quantitative Determination of Trichloroacetic Acid and Trichloroethanol in Urine Who Exposed to Trichloroethylene	179
Gazanfer BİNGÖL — Gülesi AYDIN : 1973 Uluslararası Hemoglobino-metri Araştırması ve Bulgularımız — International Hemoglobinometry Trial of 1973 and Our Findings	189

Rutenyum Elektrotla Potansiyostatik Yöntemle Bikromat İyonunun Redüksiyonunun İncelenmesi

Investigation Of Reduction Of Bichromate Ion With Ruthenium Electrode By Potentiostatic Method

Saadet ÜNERİ,* İnci ÖDÜN

Bundan önceki çalışmalarımızda (1) plâtin gurubu metallere olan rutenyumun elektrokimyasal özellikleri araştırılarak oksit potansiyeli basamakları saptandıktan sonra bu çalışmada rutenyum elektrotla bikromatların katodik redüksiyonu incelenmiştir. Metalik krom havanın ve birçok kimyasal maddenin etkilerine karşı dayanıklı olduğundan teknikte krom kaplamacılığının uygulama alanı geniştir. Kromla kaplamanın optimal koşullarını sağlayan çözeltiler sülfirik asit içeren kromik asit çözeltileridir. Literatürdeki çalışmalar (2, 3, 4, 5) genellikle bu bileşimdeki çözeltiler içerisinde ve değişik metal katotlar kullanılarak yapılmıştır. Olay hidrojen çıkışı potansiyelinde olduğundan çalışmaların çoğunda bu potansiyel bölgesi incelenmiştir. Oysa eğer redüksiyon basamaklı ise Cr^{6+} iyonunun ara oksidasyon basamaklarının indirgenmesi olayını da incelemek gerekir. Latimer (6).



reaksiyonu gereğince Cr^{6+} nin Cr^{3+} indirgenmesi olayında normal potansiyel olarak $E^0 = 1,33 V$ değerini vermektedir. Deneylerde ise bu olaya karşı gelen potansiyel değeri çoğu zaman bu kadar büyük olmamaktadır. Buna neden olarak elektrod yüzeyinin bu bölgede olayı engelleyen kapatıcı bir tabaka ile örtülü olması gösterilmektedir. Literatürde (7,8) Pt, Rh ve Ir elektrotlarla kromat redüksi-

Redaksiyona verildiği tarih : 18 Mart 1973

(*) A. Ü. Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü

(**) A. Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Kürsüsü

yonunun mekanizması incelenirken redüksiyona karşı gelen akım artmasının metalden metale değişen potansiyel bölgelerinde olduğu gözlenmiştir. Buna dayanılarak redüksiyon mekanizmasına metal oksitinin de katıldığı yolunda bir görüş öne sürülmüştür. Bu çalışmada kromat redüksiyonu mekanizmasına rutenyumun nasıl katkılaçağını incelemek amacı ile sülfürik, perklorik asitler içerisinde değişik konsantrasyonlarda bikromat ilave edilerek oksitlenmiş ve redüklenmiş rutenyum elektrodla potansiyostatik redüksiyon eğrileri elde edilmiştir.

MATERYAL VE METOT

a) Ölçme Yöntemi :

Potansiyostatik yöntemle deney elektrodu ile referans elektrodu arasında potansiyostattan belirli bir gerilim uygulanarak bu gerilim 15 sn de 50 mV değiştirilmiş ve karşı gelen akım okunmuştur. Ölçme sırasında Wenking Breitband Model 61 RS elektronik potansiyostatı kullanılmıştır. Potansiyostatlar dış devreye akım veren bir elektrik kaynağı ile, çalışma elektrodunun gerilimini belirli değerlerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlamak üzere bir akım düzenleyici organdan oluşurlar. Bu iş için referans ve çalışma elektrodundan başka bir karşı elektroda gerek vardır. Çalışmamızda referans elektrod $PbO_2/PbSO_4$ veya kalomel, karşı elektrod Pt, çalışma elektrodu Ru dur. Deney kabı üç bölmeli bir pyrex hücreden oluşmuştur. Çalışmalarda iletkenlik suyu kullanılmıştır.

b) Elektrodun ön İşlemi :

Bu deneylerde oksitlenmiş ve redüklenmiş elektrodlarla çalışılmıştır. Oksitleme ve redükleme işlemleri 1 N H_2SO_4 veya 1 N $HClO_4$ çözeltileri içerisinde, ayrı bir kabda yapılmıştır. Oksitlemek için elektrodta, amaca göre 800, 1000, 1200, 1400 mV luk gerilimler uygulanmış ve elektrod bu gerilimi aldıktan sonra 15 dakika daha uygulamaya devam edilmiştir. Elektrodu 1600 mV da oksitlemek için 1600 mV luk bir gerilim 15 dakika uygulanmıştır. Deney yapıldıktan sonra yeni bir ön işlem uygulamasına başlarken elektrodta 45 saniye -20 mV luk bir gerilim uygulanarak yüzeyin oksitlerden ta-

mamen kurtarılması sağlanmıştır. Redükleme işlemi için önce elektrot 800 mV da oksitlenmiş sonra 300 veya 400 mV luk bir gerilim uygulanarak, elektrot bu gerilimi aldıktan sonra 15 dakika süre ile uygulamaya devam edilmiştir. Her eğri en az 3 deneyin sonucudur.

BULGULAR VE YORUMU

Deneylerde iletme elektroliti olarak 1 N HClO₄ veya 1 N H₂SO₄ kullanılarak içerisine değişik konsantrasyonda bikromat ilave edilmiştir. Deney sırasında çözelti sürekli karıştırılmıştır. Böylece göçle ve konveksiyonla madde taşınması önlenerek yalnız diffüzyonun reaksiyonda etkin olması sağlanmıştır. İyonlar elektrod yüzeyine gelmez yüklerini nötrleştirebiliyorsa elektrod dolayında o iyonun birikimi söz konusu olmaz. Bu halde reaksiyonun hızı o iyonun elektroda difüzyon hızı ile sınırlanmış olur. Böylece akım bir limit değere ulaşır. Buna sınır akımı denir. İyonlar elektroda yalnız difüzyonla taşınıyorlarsa bu halde sınır akımı Fick'in I. kanunu ile verilir.

$$i_L = \frac{DnFC^0}{\delta}$$

- Burada; i_L sınır akımı
 D diffüzyon katsayısı
 n redüksiyonda alınan elektron sayısı
 F Faraday sabiti
 C^0 çözeltinin konsantrasyonu
 δ diffüzyon tabakası kalınlığı

Aynı bir reaksiyon için D , n , F ve δ sabit olduğundan $i_L = KC^0$ olarak gösterilebilir.

Bikromat redüksiyonu incelenirken redüksiyon eğrileri üzerinde belli potansiyel bölgelerindeki sınır akımı değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilerek bu eşitliği sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir. Bu eşitliğin sağlandığı potansiyel bölgelerinde bikromat redüksiyonu cereyan ediyor demektir. Aynı bir reaksiyon ortamında elde edilen eğrilerde K eğiminin değişmesi, n , alınan elektron

sayısının değişmesinden ileri geleceğinden eğimin değiştiği bölgelerde redüklenme derecesi de değişiyor demektir.

Şekil 1, 400 mV da redüklenmiş Rutenyum elektrodla 10^{-3} — 10^{-2} M $K_2Cr_2O_7$ + 1 N HClO₄ çözeltileri içerisinde elde edilmiş redüksiyon eğrilerini göstermektedir. Yalnız 1 N HClO₄ içerisindeki polarizasyon eğrisi (446) 530 mV dolayındaki sükünet potansiyeli değerinden başlamıştır. Bikromat ilave edilmiş çözeltilere elektrot daldırıldığında bikromatın oksitleyici etkisinden dolayı okunan potansiyel daha yüksek olmuştur. 10^{-2} M $K_2Cr_2O_7$ kadar olan konsantrasyonlarda eğrilerin başlangıç potansiyelleri 725-830 mV dolayındadır. 10^{-2} M $K_2Cr_2O_7$ de elde edilen eğri (443) 830 mV dolayında bir potansiyel göstermektedir. Daha önceki çalışmalarımızda (1) bu potansiyel bölgesinin $Ru_2O_3 \cdot H_2O$ ya karşı geldiği, bu oksitin redüksiyonunun 600-400 mV arasındaki potansiyellerde sınır akımı gösterdiği saptanmıştı. Şekil I deki 450, 480, 500 ve 600 mV daki sınır akımı değerleri konsantrasyona karşı grafiğe alınmıştır (Şekil 1-a). Burada görüldüğü gibi $6 \cdot 10^{-3}$ M bikromat konsantrasyonuna kadar, sınır akımı konsantrasyonla çizgisel olarak değişmekte, sonra bir minimumdan geçip tekrar yükselmektedir. Belli bir bikromat konsantrasyonundan sonraki bu azalış başka araştırmacılar tarafından diğer Pt gurubu metalleri ile yapılan çalışmalarda da (8,9) gözlenmiştir. Bu azalışın, belli bir konsantrasyondan sonra elektrod yüzeyindeki film tabakasının kalınlaşması ile redüksiyonu kısmen engellemesinden ileri geldiği sanılmaktadır. Şekil 2, yine 1 N HClO₄ içeren $2 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri içerisinde ama bu kez 800 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilen redüksiyon eğrilerini göstermektedir. Eğrilerin tümünde çözeltiye daldırılır daldırılmaz 775-825 mV dolayında ve Ru_2O_3 ün oluşmasına karşı gelen bir sükünet değeri okunmaktadır. 500 mV dan daha düşük gerilimlerde bikromat konsantrasyonu arttıkça sınır akımında da bir artış görülmektedir. Fakat bu artış konsantrasyona çizgisel bir bağlılık göstermemektedir. Şekil 3 de 10^{-6} — 10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ + 1 N HClO₄ içeren çözeltilerde 1350 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilmiş akım potansiyel eğrileri görülmektedir. Önceki çalışmalarımızda (1) 1350 mV da RuO_4 ün oluşmağa başladığı saptanmıştı. Bu potansiyelde oksitlenmiş elektrod değişik konsantrasyonda bikromat içe-

ren çözeltilere daldırılınca sükünet potansiyeli olarak bu değere yakın bir gerilim okunmaktadır. Şekil 3 deki eğriler 1200 - 1000 mV da RuO_2 nin indirgenme basamağını gösterdikten sonra 1000 - 800, 400 - 300 mV daki redüksiyon basamaklarını da oluşturmaktadır. Burada ilginç olan bir nokta da eğrilerin çoğunda 700 - 450 mV arasında geri gidişlerin bulunmasıdır. Bu durum diğer plâtin gurubu metalleri ile yapılan araştırmalarda da (8) gözlenmiş akım maksimumlarının bikromat konsantrasyonu arttıkça daha soy potansiyellere kaydığı saptanmıştır. 1 N HClO_4 çözeltisi içerisinde rutenyumla elde edilmiş (1) polarizasyon eğrilerinde de aynı maksimumlar ve geri gidişlerin varlığı tarafımızdan saptandığından bunun oksit redüksiyonu ile ilgili olduğu öne sürülebilir. Şekil 3 deki eğrilerin 580, 900 ve 1050 mV dolayındaki sınır akımı değerleri bikromat konsantrasyonuna karşı grafiğe alındığında $4 \cdot 10^{-5}$ M bikromat konsantrasyonuna kadar dar bir konsantrasyon aralığında çizgisel bir gidiş gözlenmekte bundan sonra konsantrasyon arttıkça sınır akımı azalmaktadır (Şekil 3-a).

Şekil 4 de $10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1$ N HClO_4 içerisinde 1600 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilmiş eğriler görülmektedir. 1600 mV da oksitleme sırasında elektrod yüzeyinde gözle görülebilir kahverengi bir tabaka meydana gelmiştir. Bu tabakanın 1600 mV da oluşan RuO_4 ün sulu ortamda bozulmasından meydana gelmiş RuO_2 olabileceği daha önce öne sürülmüştür (1). Eğrilerin Şekil 4 de de 1300 mV dolayından başlaması bu tabakanın başlıca RuO_2 biraz da RuO_4 den oluşma olasılığını kuvvetlendirmektedir. Buradaki eğrilerde Şekil 3 de görülen maksimum ve onu izleyen akım azalışları aynı potansiyel bölgelerinde göze çarpmaktadır. Maksimumun belirlediği potansiyel bölgesi bikromat konsantrasyonu arttıkça daha soy potansiyel değerlerine kaymaktadır. Burada ayrıca şekil 1, 2 ve 3 deki eğrilere oranla akım şiddetinin büyük olması dikkati çekmektedir. Şekil 4 deki eğrilerin çeşitli potansiyel bölgelerindeki sınır akımı değerlerinin konsantrasyonla değişimi şekil 4-a da görülmektedir. Burada oldukça geniş bir konsantrasyon bölgesinde sınır akımı ile konsantrasyon çizgisel olarak değişmektedir. Şekil 5 de 400 mV da redüklenmiş elektrodla $2 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2$ N HClO_4 çözeltileri içerisinde elde edilmiş redüksiyon

eğrileri görülmektedir. 630 nolu eğri yalnız 1 N HClO₄ içerisinde elde edilmiş olup 500 mV dolayından başlamakta ve 200 mV yakınlıklarına kadar bir basamak sonra diğer bir basamak göstermektedir. Bikromat ilave edilince başlangıç potansiyeli Ru₂O₃ bölgesine karşı gelen 650 mV yakınlıklarına ulaşmaktadır. Eğrilerin hepsinde 450 - 575 mV arasında bir sınır akımı bölgesi belirmiştir. 480 mV daki sınır akımı değerleri konsantrasyona karşı grafiğe alınarak şekil 5-a elde edilmiştir. Burada sınır akımının 4.10⁻³ molara kadar, bikromat konsantrasyonu ile çizgisel değiştiği, doğrunun eğiminin çok küçük olduğu görülmektedir.

Şekil 6 da 800 mV oksitlenmiş elektrodla 2 N HClO₄ + 10⁻³ - 6.10⁻³ M K₂Cr₂O₇ çözeltileri içerisinde elde edilmiş akım-potansiyel eğrileri izlenmektedir. Bikromat içermeyen 2 N HClO₄ içerisinde elde edilmiş olan 637 nolu eğri 800 mV dolayından başladığı halde bikromatlı çözeltilerde başlangıç potansiyeli 850 - 875 mV a yükselmiştir.

Şekil 6-a da 480 mV daki sınır akımı bölgesi için sınır akımı konsantrasyon bağıllığı görülmektedir. Burada 5.10⁻³ M bikromat konsantrasyonuna kadar çizgisel bir değişim gözlenmiştir. Görüldüğü gibi çizgiselliğin gözlemlendiği konsantrasyon aralığı çok dar olup doğrunun eğimi de küçüktür.

1 N HClO₄ ve 2 N HClO₄ içeren bikromat çözeltilerinde elde edilmiş olan redüksiyon eğrilerinde belirgin bir ayrılık yoktur. Au elektrodla (10,11) yapılan araştırmalarda perklorik asit konsantrasyonu 150 gr/lit yi geçtiğinde yabancı iyon etkisi göstereceği yani elektrod yüzeyinde oluşan filmin gözenekliliğini arttırarak sınır akımı konsantrasyon çizgisel değişiminin daha yüksek bikromat konsantrasyonuna kadar uzanmasına olanak vereceği kaydedilmektedir. Oysa Rutenyum elektrodla böyle bir durum söz konusu değildir.

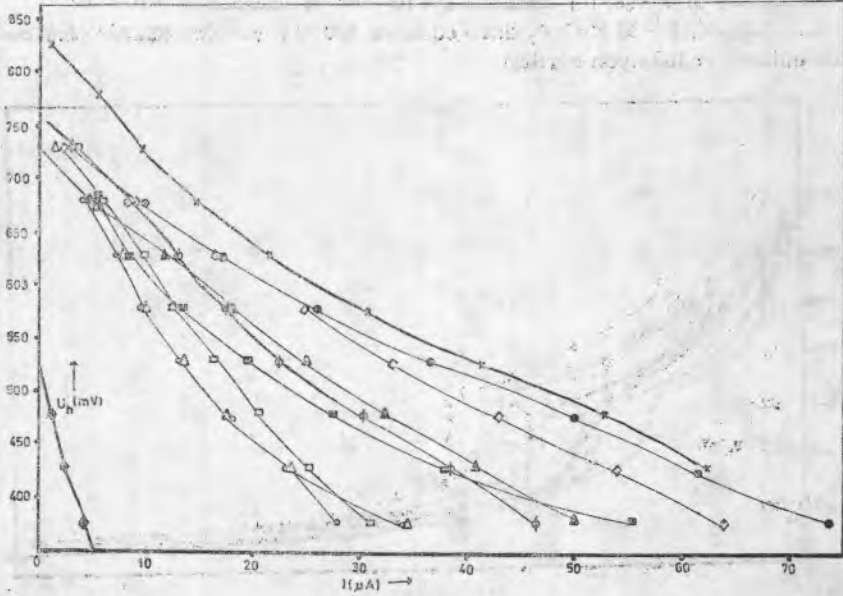
Şekil 7, 1 N H₂ SO₄ + 10⁻⁶ - 10⁻² M K₂Cr₂O₇ çözeltileri içerisinde 800 mV da oksitlenmiş Rutenyum elektrodla elde edilmiş redüksiyon eğrilerini göstermektedir. Bikromat konsantrasyonu arttıkça eğrilerin başlangıç potansiyeli yükselmekte ve tüm eğriler 830 - 1030 mV arasındaki Ru₂O₃ ve Ru₂O₃/ RuO₂ karma oksit bölgele-

rine karşı gelen potansiyel bölgesinden başlamaktadır. Eğriler üzerinde bu oksitlerin redüksiyonu ile ilgili basamaklar belirmiştir. Şekil 7 deki eğrilerden yararlanarak 500 mV daki sınır akımı değerlerini konsantrasyona karşı gösteren şekil 7-a elde edilmiştir.

Görüldüğü gibi burada 2.10^{-5} M bikromat konsantrasyonuna kadar konsantrasyonla sınır akımı arasında çizgisel bir değişim vardır.

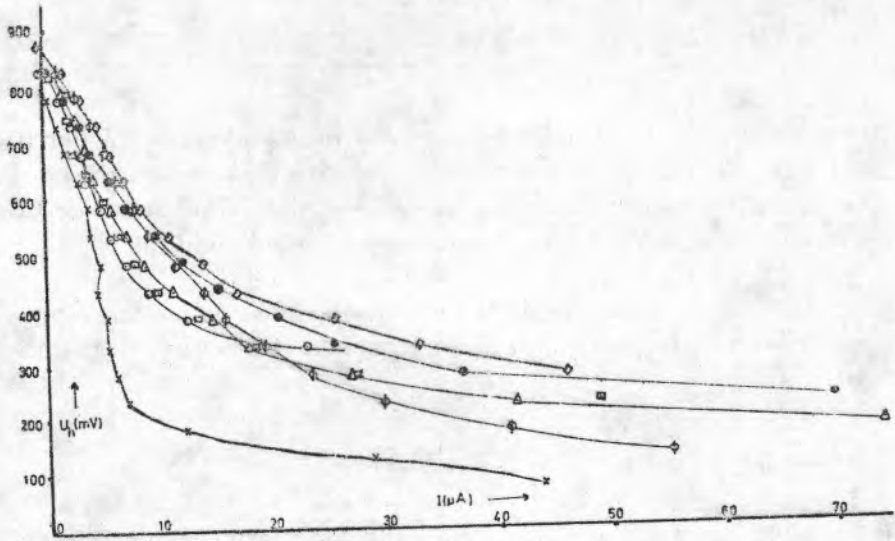
Sonuç :

Şekil 1-a, 3-a, 4-a, 5-a, 6-a, 7-a daki doğruların eğimleri hesaplanarak Tablo 1 düzenlenmiştir.



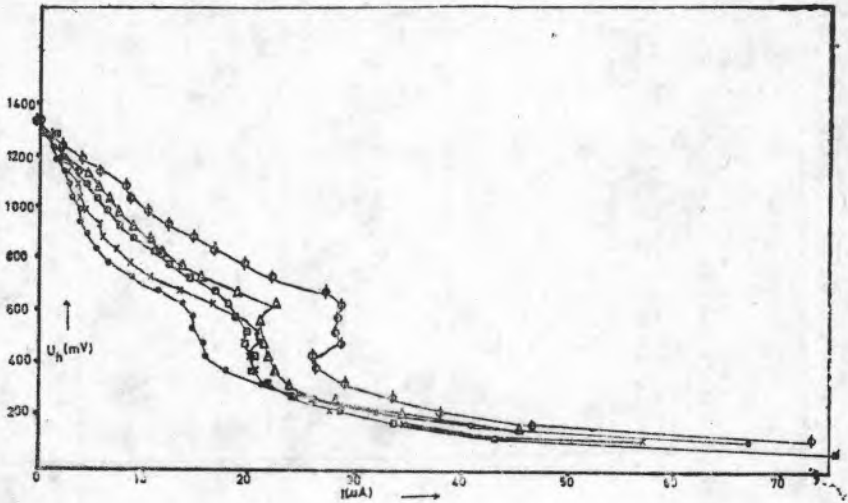
Şekil : 1

- → .1 N HClO₄ içerisinde ve buna Δ → 2.10^{-3} M,
 □ → 3.10^{-3} M, ○ → 4.10^{-3} M, Δ → 5.10^{-3} M,
 ● → 6.10^{-3} M, Δ → 7.10^{-3} M, ■ → 8.10^{-3} M,
 X → 10^{-2} M K₂Cr₂O₇ ilave edilerek 400 mV da redüklenmiş elektrodla elde edilmiş polarizasyon eğri'leri



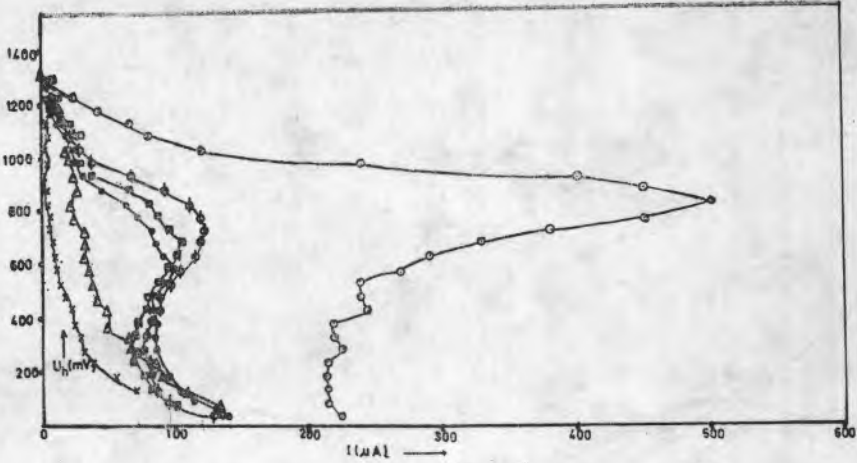
Şekil : 2

X \longrightarrow 1 N HClO₄ içerisinde ve buna ● \longrightarrow 2.10⁻³ M,
 Δ \longrightarrow 3.10⁻³ M, □ \longrightarrow 4.10⁻³ M, ○ \longrightarrow 5.10⁻³ M,
 △ \longrightarrow 6.10⁻³ M K₂Cr₂O₇ ilave edilerek 800 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilmiş redüksiyon eğrileri



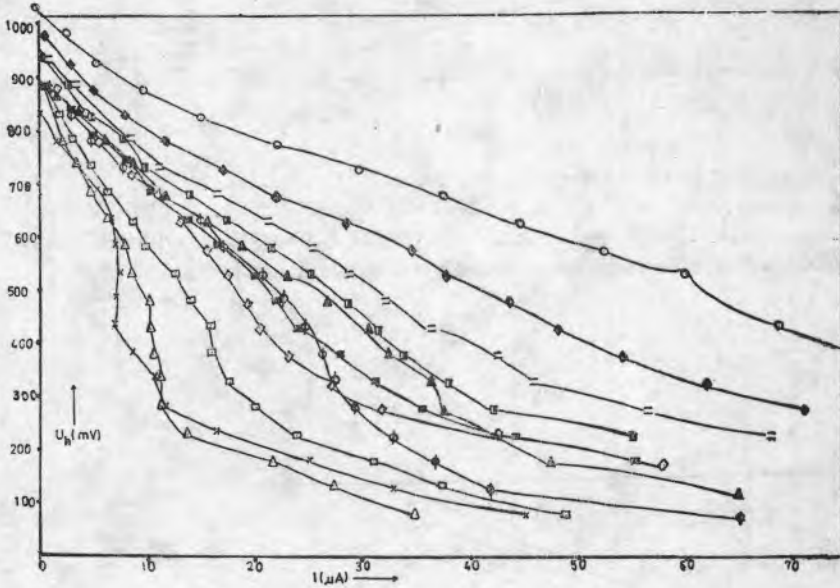
Şekil : 3

1 N HClO₄ içerisinde ● \longrightarrow 10⁻⁶ M, X \longrightarrow 10⁻⁵ M,
 ○ \longrightarrow 4.10⁻⁵ M, Δ \longrightarrow 6.10⁻⁵ M, □ \longrightarrow 10⁻⁴ M
 K₂Cr₂O₇ ilave edilerek 1350 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilmiş redüksiyon eğrileri



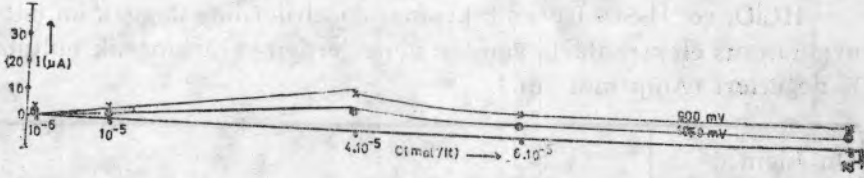
Şekil : 4

X \longrightarrow $2,5 \cdot 10^{-6}$ M, Δ \longrightarrow $1,2 \cdot 10^{-5}$ M, \bullet \longrightarrow $4 \cdot 10^{-4}$ M,
 \square \longrightarrow $6 \cdot 10^{-5}$ M, Φ \longrightarrow 10^{-4} M, \circ \longrightarrow $1,25 \cdot 10^{-3}$ M
 $K_2Cr_2O_7$ ilave edilerek 1600 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilmiş redüksiyon eğrileri

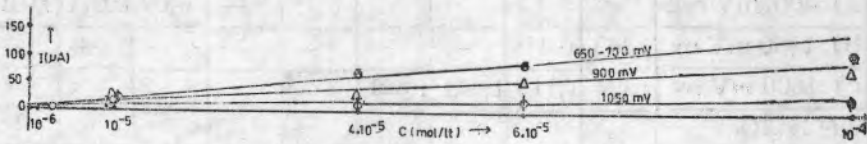


Şekil : 5

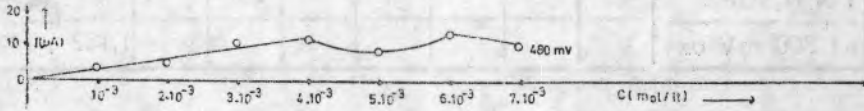
X \longrightarrow 2 N HClO₄ içerisinde ve buna \circ \longrightarrow 10^{-3} M,
 Δ \longrightarrow $2 \cdot 10^{-3}$ M, \square \longrightarrow $3 \cdot 10^{-3}$ M, Φ \longrightarrow $4 \cdot 10^{-3}$ M,
 \square \longrightarrow $5 \cdot 10^{-3}$ M, \bullet \longrightarrow $6 \cdot 10^{-3}$ M, \blacksquare \longrightarrow $7 \cdot 10^{-3}$ M
 $K_2Cr_2O_7$ ilavesiyle 400 mV da redüklenmiş elektrodla elde edilmiş akım-potansiyel eğrileri



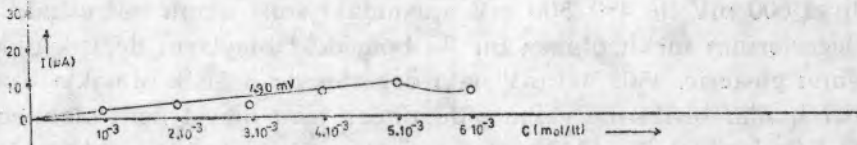
Şekil : 3 - a



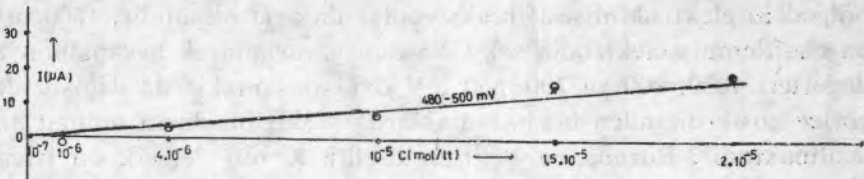
Şekil : 4 - a



Şekil : 5 - a



Şekil : 6 - a



Şekil : 7 - a

Şekil : 1, 3, 4, 5, 6, 7'den yararlanılarak değişik potansiyel bölgelerindeki sınır akımı — konsantrasyon bağılıkları

HClO₄ ve H₂SO₄ içeren bikromat çözeltilerinde değişik ön işlem uygulanmış elektrodlarla yapılan deneylerden yararlanarak bulunan K değerleri (Amp/mol cm²).

Ön işlem									
1 N HClO ₄	1050	900	700	650	600	580	500	480	450
a) 400 mV red					0,05	—	0,09	0,011	0,010
b) 1350 mV ox	0,263	0,459	—	—	—	—	—	—	—
c) 1600 mV ox	0,394	1,115	1,841	1,841					
2 N HClO ₄									
a) 400 mV red								0,004	
b) 800 mV ox								0,002	
1 N H ₂ SO ₄									—
a) 800 mV ox								1,182	1,182

Tablo 1 deki 400 mV da redüklenmiş elektrodun, 1 N perklorik asitli bikromat çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrilerinden yararlanarak elde edilen (şekil 1-a) K değerleri karşılaştırılırsa 600 mV ile 450-500 mV arasındaki sınır akımı bölgesinde K değerlerinin farklı olması bu iki bölgedeki olayların değişik olduğunu gösterir. 450-500 mV daki değerler de değişik olmakla beraber bunlar birbirine yakın olduğundan aynı olayla ilgili olabileceği kabul edilebilir. 1350 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilen grafiklerden (şekil 3-a) yararlanarak bulunan K değerleri 1050 ve 900 mV daki sınır akımı bölgeleri için değişik olduğundan bu iki bölgedeki elektrokimyasal reaksiyonlar da ayrı olmalıdır. 1600 mV da oksitlenmiş elektrodla şekil 4-a dan yararlanarak hesaplanan K değerleri 1050, 900 ve 700-650 mV daki basamaklarda değişik değerler gösterdiğinden bu basamaklarda farklı olayların olduğu anlaşılmaktadır. Burada en belirgin özellik K'nın değişik ön işlem görmüş elektrodlarla perklorik asit içerisinde elde edilmiş değerleri arasında en büyük olanının 1600 mV da oksitlenmiş elektrodla elde edilenler olmasıdır. Bu durumda 1600 mV da oksitlenmiş elektrodun diğerlerine oranla bikromat redüksiyonuna daha elverişli

olduğu olasılığı ortaya çıkmaktadır. Ön işlem sırasında elektroda 1600 mV luk gerilim uygulandığında RuO_4 meydana gelmekte ve bunun sulu çözeltide bozulması ile elektrod yüzeyinde RuO_2 çökmektedir. Bu tabakanın, yüzeye ez yapışmış olması nedeniyle bikromat redüksiyonunu daha az engelleyebileceği olasılığı vardır.

Tablo 1 de son olarak, 800 mV da oksitlenmiş elektrodla 1 N H_2SO_4 içeren bikromat çözeltileri içerisinde elde edilmiş olan şekil 7-a daki eğriden yararlanılarak 480 ve 450 mV daki K değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi burada da eğim büyüktür. Literatürde (10) Au elektrodla, perklorik asit içeren bikromat çözeltilerinin redüksiyonu incelenirken, elektrod yüzeyinde oluşan filmin bileşenleri ile kompleks verme olanağı olmadığından, perkloratın bikromat redüksiyonunda kolaylaştırıcı bir etkisi (yabancı iyon etkisi) olmadığı ancak 150 gr/lt den fazla perklorik asit konsantrasyonuna ulaşıncaya bu etkinin ortaya çıktığı kaydedilmektedir. Fakat Rutenyumun perklorik asit konsantrasyonu 2 N alındığı halde bile, bu etkiyi göstermediği saptanmıştır. Buna neden olarak 200 gr/lt perklorik asidin Au üzerinde oluşan tabakayı çözebilmesine karşılık Ru da bunun yeterli olmadığı düşünülebilir. Bu da bikromat redüksiyonunda metal üzerinde oluşan filmin geniş ölçüde metalin cinsine bağlı olduğu, dolayısıyla geniş ölçüde metal oksidinden oluştuğu görüşünü kuvvetlendirir.

Bikromat redüksiyonunda bütün koşullarda gözlediğimiz, konsantrasyonla sınır akımının çizgisel artış potansiyelleri belirli oksitlerin redüksiyon bölgesine düşmektedir. O halde literatürde de (8,12) öne sürüldüğü gibi bikromat redüksiyonunun, soy metaller oksitlerinin redüklendiği potansiyellerde cereyan ettiği görüşü rutenyum elektrodla yapılan deneylerde de doğrulanmış olmaktadır.

Ö Z E T

Bu çalışmada 800, 1000, 1200, 1350, 1600 mV da oksitlenmiş ve 400 mV da redüklenmiş rutenyum elektrodlarla 1 N $HClO_4$, 2 N $HClO_4$ ve 1 N H_2SO_4 içeren değişik konsantrasyonda bikromat çözeltilerinin redüksiyonu ile ilgili akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin değişik potansiyellerdeki sınır akımı değerleri konsant-

rasyona karşı grafiğe geçirilerek 1. Fick kanununa göre $i = KC^0$ bağıntısının geçerli olduğu konsantrasyon aralıkları ve elde edilen **doğuların eğimleri saptanmıştır. Değişik koşullarda bu bağıntının geçerli olduğu, yani bikromatın redüklendiği potansiyel bölgeleri 650, 700, 900, 1050 mV olarak bulunmuştur. Söz konusu potansiyel bölgeleri rutenyum oksitlerinin redüksiyonu ile ilgili olduğundan, bikromat redüksiyonununun metal oksidinin redüksiyonu potansiyelinde yürüdüğü sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca yüzeyin redüksiyona en elverişli olduğu ön işlem yöntemi de saptanmıştır.**

S U M M A R Y

In this investigation current - potential curves, due to the reduction of bichromate solutions, which contained 1 N HClO₄, 2 N HClO₄, 1 N H₂SO₄, were obtained with the ruthenium electrodes which had been preoxidized at 800, 1000, 1200, 1350, 1600 mVs.

The values of limiting currents in these curves were plotted against concentrations of bichromate. From these plots the concentration regions which showed linear dependence on the limiting currents in accordance with Fick's first law ($i_L = KC^0$), and the slopes of the lines were determined. Under various conditions the potential regions, at which a linear dependence between limiting current and concentration was seen, were determined as 650, 700, 900, 1050 mVs. These potential regions correspond to the reduction of various ruthenium oxides. For this reason it is acceptable that the reduction of bichromate takes place through the reduction of electrode metal oxide.

L İ T E R A T Ü R

- 1 — Ödün, İ., Üneri, S.: Communacations de la Faculte Des Sciences De L'Universite D'Ankara Serie B: Chimine, Tome 20, B, 63 (1973).
- 2 — Silverman, L.: Metal Finishing, 48, 46 (1950).
- 3 — Sysoev, A., Drobantseva, N.T., Platonina, O.A. J. Appl. Chem. U.S.S.R., 33, 368 (1960).

- 4 — Frei, M., Knorr, C.A. : Zeit. für Elek. Chem, **60**, 1093 (1956).
- 5 — Ogburn, F., Brenner, A. : Trans. Elec. Chem. Soc., **96**, 347 (1948).
- 6 — Latimer Oxidation potentials, Prentice Hall INC p. 228 (1952).
- 7 — Üneri, S. : Cummunications de la Faculté des Sciences de L'Universite D'Ankara, Serie B. Chimie, TomeVI (1955).
- 8 — Kabasakaoğlu, M., Üneri, S. : Communications de la Faculté des Sciences de L'Universite D'Ankara, Serie B. Chimie, Tame **15 B**, 3 (1968).
- 9 — Feigl, H., Kandler, L., Reinhold, R. Metalloberfläche (**17**), Heft; 8, 229 (1963).
- 10 — Llopis, J., Vazquez, M. : Electrochimica Acta, **11**, 633 (1966).
- 11 — Mitskus, M.A., Matulis Y. Y. : Lietuvos T.S.R. Mokslu Akad. Darbai, **2**, 25 (1961).
- 12 — Üneri, S., Kabasakaloğlu, M. : Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunca desteklenen proje T.B.T.A. G — 31 (1967).