

OSCILOGRAFICKÁ POLAROGRAFIE HEXARHODANOCHROMITANOVÉHO ANIONTU

E. FISCHEROVÁ, O. FISCHER

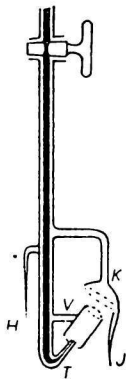
Katedra teoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty university v Brně
Fysikálně-analytická katedra Farmaceutické fakulty university v Brně

V práci je studováno chování hexarhodanochromitanového aniontu v různých základních elektrolytech. Byl pozorován neobvykle ostrý zářez na křivce $dE/dt = f_1(E)$ souvisící s elektrostatickým odpuzováním komplexního aniontu od záporně nabitě elektrody a desorpce vzniklých hydroxokomplexů. Je popsána nová konstrukce tryskové elektrody.

Při polarografickém a oscilopolarografickém studiu různých komplexních sloučenin trojmocného chromu [1] jsme se setkali s poměrně zajímavým oscilopolarografickým chováním hexarhodanochromitanového iontu. Tento ion je poměrně stálý jak v kyselých, tak i v neutrálních a slabě alkalických roztocích, což umožňuje dobře sledovat vliv složení a koncentrace základního elektrolytu na jeho redukci. Zmínka o polarografickém chování tohoto iontu je v práci [2]; oscilopolarograficky nebyl dosud studován.

Experimentální část

Oscilopolarografické pokusy jsme prováděli na Polaroskopu Křížák P 524 se zjednodušenou tryskovou elektrodou vlastní konstrukce (obr. 1).



Obr. 1. Tryskavá elektroda.

T — tryska, *K* — klobouček, *J* — jazýček, *V* — ochranný váleček, *H* — hrot.

Rtuťový paprsek vycházející z trysky *T* dopadá po průchodu vrstvou roztoku na skleněný klobouček *K*, na jehož vnitřní straně se rozráží, a kapičky rtuti stékají po skleněném jazýčku *J* do roztoku. Paprsek rtuti je při průchodu roztokem chráněn před vlněním okolní hladiny skleněným válečkem *V*. Elektroda je opatřena skleněným hrotem *H*, který se dotýká přesně povrchu kapaliny. Tím je zajištěna konstantní délka rtuťového paprsku v roztoku a reprodukovatelnost pokusů. Elektroda je umístěna v nádobce, v níž je udržována konstantní hladina rtuti sifonovým přepadem. Na elektrolysu stačí 5–10 ml roztoku. Elektroda umožňuje použití větší plochy anody, takže se zmenší nebezpečí polarisace. Námi použitá trysková elektroda měla průtokovou rychlost $0,108 \text{ g s}^{-1}$ při výšce rezervoáru 80 cm.

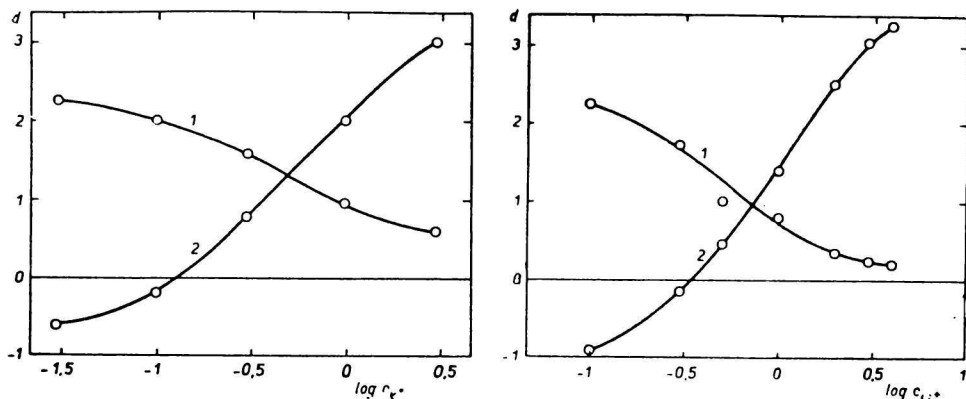
Na kontrolní oscilogramy byly naexponovány kalibrační body udávající nulovou linii a současně hodnoty potenciálu elektrody vůči rtuťovému dnu. Kalibrace byla provedena pomocí reléového přepínače [3]. Ohmický odpor roztoku byl kompenzován.

K práci bylo použito komplexu připraveného podle [4]. Komplex byl identifikován v roztoku pomocí absorpčních spekter [5]. Obsah chromu (s ohledem na proměnné množství krystalové vody) byl stanoven jodometricky po rozložení komplexu v alkalickém prostředí za horka.

Výsledky a diskuse

Na oscilogramech hexarhodanochromitanového komplexu se jeví ve většině roztoků tři katodické zářezy. První při $-0,8$ V odpovídá jednoelektronové redukcí tohoto komplexu na sloučeniny chromu dvojmocného, třetí při $-1,6$ V dvouelektronové redukcí vzniklých komplexů dvojmocného chromu na chrom kovový. (Vyloučeným chromem se elektroda pasivuje, což znemožňuje použití kapkové elektrody.) Poloha druhého zářezu závisí na koncentraci a druhu základního elektrolytu a pohybuje se v mezích $-1,2$ V až $-1,55$ V.

Pro vysvětlení vzniku druhého zářezu jsou důležité poměrné hloubky prvního a druhého zářezu. Při stoupající koncentraci základního elektrolytu se první zářez prohlubuje a druhý zmenšuje (graf 1a-b a oscilogram 1a-c). Poměr prvních

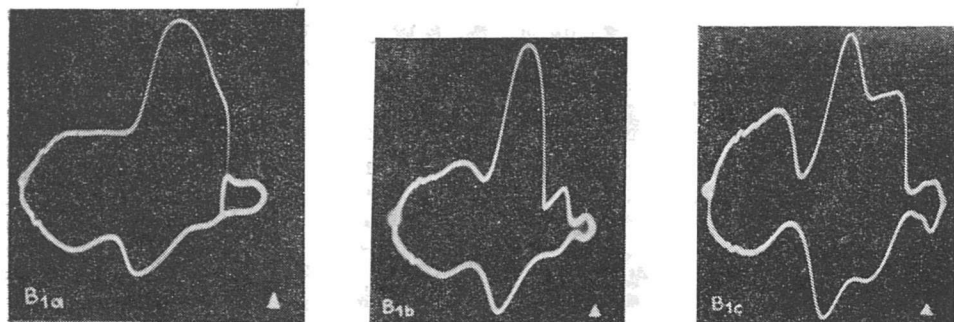


Graf 1. Závislost výšky prvního a druhého zářezu na koncentraci: a) LiCl, b) KCl; koncentrace $K_3[Cr(NCS)_6]$: $5 \cdot 10^{-3}$ M.

dvou zářezů při dané koncentraci elektrolytu nezávisí prakticky na druhu aniontu, ale je značně citlivý na druh kationtu. První zářez se prohlubuje od lithných solí k solím cesným, druhý zářez vykazuje změny opačné (graf 2).*

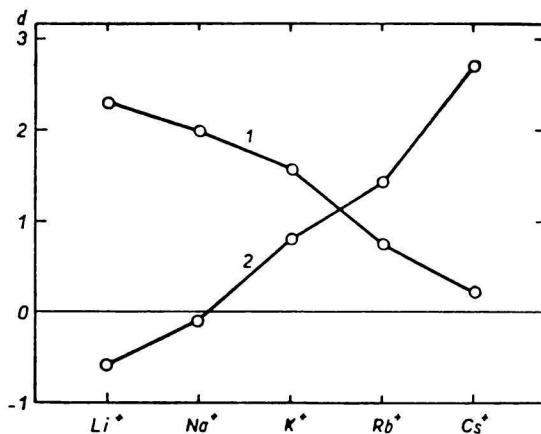
* Výška zářezu vyjádřená vzdáleností od nulové linie oscilogramu nemá v tomto případě kvantitativní význam, neboť se změnou koncentrace a druhu základního elektrolytu se mění i základní kapacitní křivka. Důležité jsou však relativní změny, které oba grafy dobře vystihují.

Vícemocné kationty způsobují větší prohloubení prvního zářezu než jednomocné kationty.



Oscilogram 1. Oscilpolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ $5 \cdot 10^{-3}$ M- $K_3[Cr(NCS)_6]$ v neutrálních roztocích KCl o koncentraci: a) 0,03 M, b) 0,3 M, c) 3,0 M.

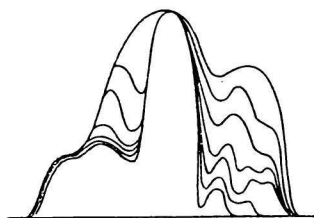
Tuto závislost na druhu kationtu a koncentraci základního elektrolytu lze vysvětlit ve shodě s polarografickým chováním [6] elektrostatickým odpuzováním hexarhodanochromitanového aniontu od povrchu elektrody při potenciálech negativnějších, než je potenciál nulového náboje rtuti. Podle teorie [7] se elektrostatické odpuzování projevuje tím více, čím je elektrolyt zředěnější. Proto ve velmi zředěných roztocích (oscilogram 1a) tvoří první zářez jen mělký lalok. Při negativnějších potenciálech je redukce tohoto komplexu vlivem odpuzování zabrzděna a derivační křivka prudce vzrůstá až na hodnotu kapacitního proudu bez depolarisátoru. Depolarisátor přicházející difusí a konvekci k elektrodě se setkává se vzniklými komplexy dvoj-



Graf 2. Závislost výšky prvního a druhého zářezu na druhu kationtu. 0,3 M roztoky chloridů, depolarisátor $5 \cdot 10^{-3}$ M- $K_3[Cr(NCS)_6]$.

mocného chromu, jejichž katalytickým účinkem [8, 9] může dojít k jeho přeměně. Ve zředěných roztocích dochází k hydrolyse, tj. ke vzniku akvokomplexů (v roztocích kyselých) nebo hydroxokomplexů (v roztocích neutrálních a slabě alkalických). Druhý zářez odpovídá tedy redukci takto přeměněných komplexů trojmocného chromu na komplexy dvojmocného chromu. Děje se tak při podstatně negativnějších potenciálech, kde se elektrostatické odpuzování již neuplatňuje. Při těchto potenciálech může pokračovat redukce i dosud nepřeměněného hexarhodanokomplexu. Vzhledem ke značně negativní poloze druhého zářezu je možná současná redukce přeměněných komplexů až na chrom.

Zabrdění redukce mezi prvním a druhým zářezem se projeví na koncentrační závislosti hloubky obou zářezů (oscilogram 2). Použijeme-li zředě-

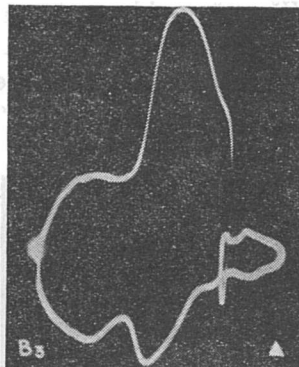


Oscilogram 2. Katodická část oscilogramu v neutrálním 0,3 M-KCl při koncentraci $K_3[Cr(NCS)_6]$: 0; $5,6 \cdot 10^{-4}$ M; $1,1 \cdot 10^{-3}$ M; $1,9 \cdot 10^{-3}$ M; $3,1 \cdot 10^{-3}$ M; $5,1 \cdot 10^{-3}$ M a $7,5 \cdot 10^{-3}$ M.

ného základního elektrolytu a konstantní střídavé proudové hustoty, zjistíme, že při vzrůstající koncentraci depolarisátoru roste hloubka prvního zářezu jen do určité hodnoty, zatím co druhý se prohlubuje dále. Znamená to, že při vyšší koncentraci depolarisátoru se zredukuje v časovém intervalu mezi počátkem redukce a jejím zabrděním relativně menší podíl hexarhodanochromitanového komplexu. První zářez ztrácí čistě difusní charakter.

Ve velmi zředěných neutrálních roztocích a při dosti značné koncentraci depolarisátoru tvoří se na místě druhého zářezu ostrý „nůž“ (oscilogram 1a), jdoucí často až pod nulovou linii oscilogramu (graf 1a-b). V roztoku lithných a sodných solí, kde je odpuzování největší, objevuje se na oscilogramech smyčka (oscilogram 3). Na primitivní křivce potenciál—čas je v této oblasti krátký pokles potenciálu. Při použití vyšší střídavé proudové hustoty se mění smyčka v ostrý normální zářez, nezasahující pod nulovou linii (oscilogram 4a-b). Znamená to, že se při určitém potenciálu může odehrát na elektrodě děj, spotřebující v krátkém okamžiku více coulombů, než je elektrodě dodáváno. To svědčí o adsorpci, pravděpodobně o chemisorpci některé formy depolarisátoru, který se v této oblasti desorbuje a současně redukuje.

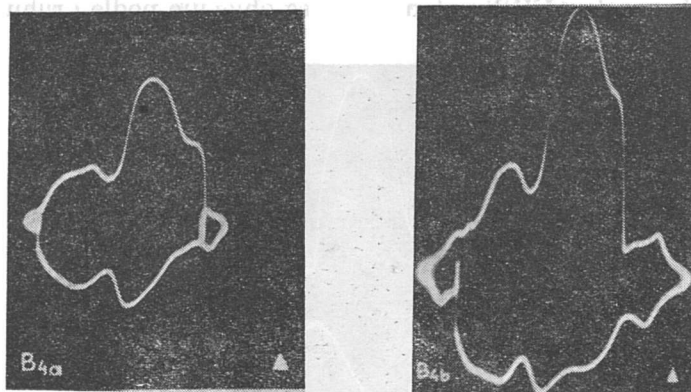
Okyselíme-li roztok, ve kterém se objevují nožovité zářezy, již poměrně malým množstvím kyseliny (oscilogram 5), zářez zmizí. Z toho lze soudit.



Oscilogram 3. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ v neutrálním 0.03 M-LiCl; depolarisátor $5 \cdot 10^{-3}$ M- $K_3[Cr(NCS)_6]$.

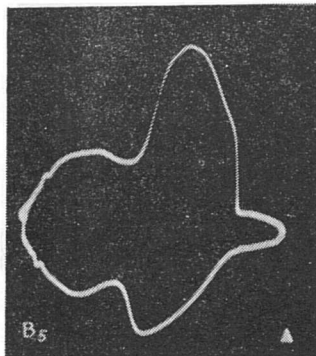
že se v neutrálním prostředí adsorbuje přeměněný směsný hydroxorhodano-komplex trojmocného chromu. Není vyloučeno, že se přitom tvoří i vícejaderné komplexy. Redukční potenciál těchto komplexů se v důsledku adsorpce posouvá k negativním hodnotám těsně před dvouelektronovou redukcí na chrom.

Vzniká otázka, je-li možná rychlá přeměna depolarisátoru u elektrody před redukcí, když v roztoku je hexarhodanochromitanový ion značně stálý. Přesvědčivý důkaz o možnosti takové přeměny dává oscilogram v roztoku



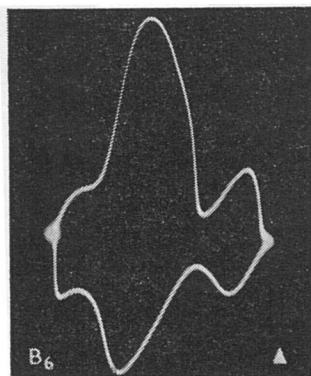
Oscilogram 4. Vliv proudové hustoty střídavého proudu. Roztok 0.03 M-LiCl, $3 \cdot 10^{-3}$ M- $K_3[Cr(NCS)_6]$; střídavá složka: a) 0,4 mA, b) 1,1 mA.

kyanidu, kde vedle pozůstatku zářezu hexarhodanokomplexu vznikne mnohem negativnější reversibilní zářez, totožný se zářezem hexakyanochromitanového iontu (oscilogram 6). Přitom v roztoku lze po dlouhou dobu spektrálně dokázat jen hexarhodanokomplex. Zřejmě rychlost přeměny hexarhodanokomplexu na směsné kyanokomplexy je dostatečná, aby se obě formy oscilopolarograficky mohly projevit. O rychlosti hydrolysy nemáme přímých důkazů, je však známo, že u jiných komplexů chromu probíhá značně rychle [10].



Oscilogram 5. Vliv okyselení. Roztok $0,03 \text{ M-KCl}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M-K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ N-HCl}$.

Na anodické straně oscilopolarografické křivky se objevuje vždy proti prvnímu katodickému zářezu odpovídající anodický. Z toho soudíme, že redukce vlastního hexarhodanokomplexu probíhá reversibilně. Anodický zářez je široký, což svědčí o tom, že se v této oblasti oxydují i směsné akvorhodanokomplexy. Druhý katodický zářez nemá odpovídajícího anodického partnera. Při negativnějších potenciálech se objevuje podle druhu a koncentraci



Oscilogram 6. Vliv kyanidů. Roztok $0,3 \text{ M-NaCN}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M-K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

trance základního elektrolytu další jeden až dva anodické zářezy. Odpovídají oxydaci z nižších valenčních stupňů na komplexy dvojmocného chromu.

Anodická část oscilopolarografické křivky končí u nejpositivějších potenciálů strmým vzestupem. Zvětšíme-li střídavou složku proudu, nebo zmenšíme-li negativní stejnosměrnou polarisaci, objeví se ostrý nožovitý zárez (oscilogram 4b). Domníváme se, zejména po porovnání s polarografickým chováním [6], že jde o oxydaci rtuti za vzniku nerozpustné, silně adsorptivní sloučeniny $\text{Hg}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Při oscilopolarografii na hrotové platinové elektrodě se tento zárez neobjevuje.

Závěr

Zvláštní oscilopolarografické chování hexarhodanochromitanového aniontu je vyvoláno elektrostatickým odpuzováním. Příznivé podmínky pro elektrostatické odpuzování jsou dány trojnásobným negativním nábojem tohoto iontu a tím, že jeho redukční potenciál leží v blízkosti potenciálu nulového náboje rtuti. Vlivem odpuzování je redukce tohoto iontu v určité oblasti potenciálů silně bržděna. To napomáhá ke katalytické přeměně hexarhodanokomplexu v okolí elektrody na jiné komplexy a ke vzniku nového zárezu.

Přítomnost rhodanoskupin ve vnitřní koordinační sféře způsobuje, že se vznikající nerozpustné sloučeniny silně adsorbují na rtuti a projevují se anomálním tvarem zárezů.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ ГЕКСАРОДАНОХРОМИТОВОГО АНИОНА

Е. ФИШЕРОВА, О. ФИШЕР

Кафедра теоретической и физической химии
Естественного факультета университета в Брно

Физическо-аналитическая кафедра
Фармацевтического факультета университета в Брно

Выводы

Гексароданохромитовый комплекс осциллополярнографически проявляется на струйчатом электроде обыкновенно тремя катодными зубцами. Зубец при $-0,8\text{V}$ относительно насыщенного каломельного электрода отвечает одноэлектронному обратимому восстановлению этого комплекса, зубец при $-1,6\text{V}$ двухэлектронному необратимому восстановлению комплекса $\text{Cr}(\text{II})$ до хрома. Между обоими появляется, особенно в разбавленных электролитах, дальнейший зубец, отвечающий правдеподобно восстановлению видоизмененной форме деполаризатора возникшей в непосредственной окружности электрода. Быстрое видоизменение деполаризатора еще перед восстановлением в окружности электрода было подтверждено в растворах цианида. Подобное видоизменение предполагаем и в других фонах.

Аномальная форма второго зубца в очень разбавленных нейтральных растворах — падение осциллограммы под нулевую линию и возникновение петель — правдеподобно

находится в связи с десорбцией роданокомплекса с поверхности ртути. Трехкратный отрицательный заряд исследуемого комплекса является причиной его отталкивания от поверхности электрода. Это проявляется зависимостью глубины первых двух зубцов от концентрации и рода катиона применяемого фона.

OSZILLOGRAPHISCHE POLAROGRAPHIE DES HEXARHODANOCHROM(III)-ANIONS

E. FISCHEROVÁ, O. FISCHER

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie
der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Universität in Brno

Lehrstuhl für physikalische und analytische Chemie
der Pharmazeutischen Fakultät an der Universität in Brno

Zusammenfassung

Das Hexarhodanochrom(III)-anion äussert sich bei der Anwendung der strömenden Elektrode gewöhnlich durch drei Einschnitte. Der Einschnitt bei $-0,8$ V g. SKE entspricht der einelektronigen reversiblen Reduktion dieses Komplexes, der Einschnitt bei $-1,6$ V der zweielektronigen irreversiblen Reduktion des Komplexes Cr(II) zu Chrom. Zwischen den beiden Einschnitten wurde, besonders in verdünnten Grundlösungen, noch ein weiterer Einschnitt, der scheinbar der Reduktion der umgewandelten in der unmittelbaren Nähe der Elektrode entstandenen Form des Depolarisators entspricht, beobachtet. Eine rasche Umwandlung des Depolarisators noch vor der Reduktion in der Nähe der Elektrode wurde in Lösungen von Cyaniden bewiesen. Eine ähnliche Umwandlung in anderen Grundlösungen nehmen wir an.

Die anomale Form des zweiten Einschnittes in sehr verdünnten neutralen Grundlösungen — das Sinken der Spitze des Einschnittes unter die Potentialachse und die Bildung von Schlingen — hängt wahrscheinlich mit der Desorption der Rhodankomplexe an der Tropfelektrode zusammen. Die dreifache negative Ladung des studierten Komplexes verursacht sein Zurückstossen von der Tropfenoberfläche. Dieses äussert sich durch die Abhängigkeit der Tiefe der ersten zwei Einschnitte von der Konzentration und Zusammensetzung der Grundlösung.

OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY OF HEXARHODANOCHROMIC ANION

E. FISCHEROVÁ, O. FISCHER

Department of Theoretical and Physical Chemistry,
Faculty of Natural Sciences of the University, Brno

Physico-analytical Department,
Pharmaceutical Faculty of the University, Brno

Summary

The hexarhodanochromic complex yields usually three oscillographic cathodic incisions with the use of the streaming electrode. The incision at $-0,8$ V against the SKE

corresponds to a reversible one-electron reduction of this complex, the incision at $-1,6$ V corresponds to a two-electron irreversible reduction of Cr(II) complexes to metallic chromium. In diluted electrolytes between both incisions a third one appears corresponding probably to a reduction of another form of the depolarizer which is formed in the vicinity of the electrode. The rapid transformation of the depolarizer in the neighbourhood of the electrode before the reduction was proved in cyanide solutions. A similar transformation can be supposed also in other electrolytes.

The anomalous shape of the second incision in very diluted neutral solutions — the decrease under the zero line of the oscillogram and formation of loops — is combined probably with desorption of the rhodano complexes from the mercury surface. The high negative charge (-3) of the examined complex causes its repulsion from the electrode surface which is manifested by the dependence of the depth of the first two incisions on concentration and kind of the cation of the supporting electrolyte.

LITERATÚRA

1. Fischerová E., *Kandidátská disertační práce*, Brno 1959. — 2. Maki N., Shimura Y., Tsuchida R., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 413 (1958). — 3. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillografische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 90. — 4. Rösler A., *Ann.* **141**, 185 (1867). — 5. Seel F., Hauser A., Wesemann D., *Z. anorg. allgem. Chem.* **283**, 351 (1956). — 6. Fischerová E., Fischer O., *Collection* (v tisku). — 7. Frumkin A. N., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 156 (1959). — 8. Plane R. A., Taube H., *J. Phys. Chem.* **56**, 33 (1952). — 9. Elving P. J., Zemel B., *Can. J. Chem.* **37**, 247 (1959). — 10. Arendt H., *Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu*, Praha 1951, 582.

Diskusní příspěvek

J. Volke dodává, že v případě tzv. nožových zářezů je jistě správné uvažovat o adsorpčních jevech. Při svém vlastním výzkumu pozoroval podobné zářezy u nitropyridinů při koncentracích, kdy již téměř nastávalo vylučování těchto látek z roztoku.

E. Fischerová na vznesené dotazy poznamenává, že Pt elektrody bylo používáno jen pro kvalitativní účely — pro orientaci, zda na křivce vznikají zářezy. Elektroda byla před každým pokusem čistěna; i když u těchto elektrod je pozorována časová závislost, byly získány reprodukovatelné výsledky, použitelné pro orientaci.

Adresa autorů:

Dr. Eva Fischerová, Brno, Kotlářská 2, Katedra teoretické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty.

Dr. Oldřich Fischer, Bratislava, Fyzikálně-chemická katedra Farmaceutické fakulty.