

Oscilopolarografické štúdium redukcie seleničitanových a teluričitanových aniónov*

V. P. GLADYŠEV, Z. B. ROŽDESTVENSKAJA

Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata

Polarografickým sledovaním selénu a telúru sa po teoretickej, ako aj po praktickej stránke zaoberá viac prác [1—3]. Oscilopolarograficky sa sledovali redukcie slaborozpuštných selenidov a teluridov niektorých kovov [4], selénu a selenovodíka [5], teluričitanu v bezvodom $n\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ [6] a niektorých organických zlúčenín selénu [7].

V tejto práci sa skúmala oscilopolarografická redukcia seleničitanu, ako aj teluričitanu v rozličných elektrolytoch na ortufovej elektróde so striedavým prúdom [8].

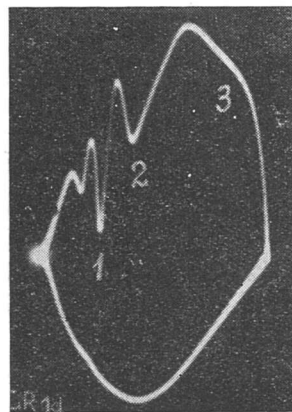
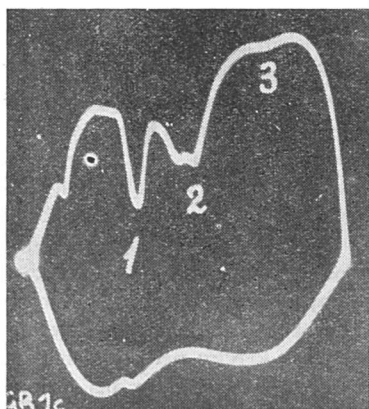
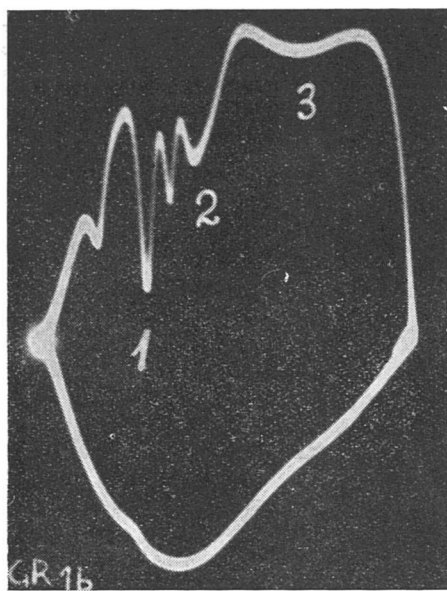
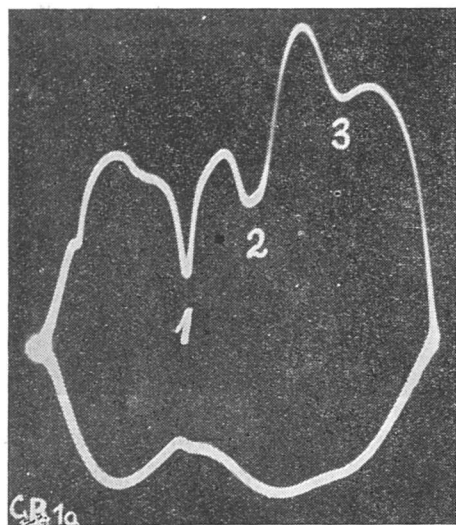
Experimentálna časť

Pracovalo sa na polaroskope P-576 a na oscilografе EO-7 s adaptérom pre získanie kriviek $dE/dt = f_1(E)$ [8]. Pri polarografii sa použili obyčajné polarografické nádobky s ortufovou kvapkovou elektródou. Potenciály sa merali spôsobom podľa [8] a ich hodnoty sa udávali voči nasýtenej kalomelovej elektróde. Roztoky seleničitanu sa pripravili z resublimovaného kyslíčnika seleničitého a roztoky teluričitanu zo spektrálne čistého telúru. Použité chemikálie boli analytickej čistoty.

Oscilopolarografické chovanie seleničitanových a teluričitanových aniónov v roztokoch minerálnych kyselín (1—18 M- H_2SO_4 a 1—12 M-HCl), ako aj iných kyslíkatých aniónov [9] je charakterizované radom katodických a anodických dejov. Na obr. 1 a 2 sú oscilogramy $dE/dt = f_1(E)$ seleničitanu v roztokoch kyseliny soľnej a kyseliny sírovej o rôznych koncentráciách. Ako vidieť, oscilopolarografické chovanie seleničitanu v roztokoch kyseliny soľnej a kyseliny sírovej je podobné. Oscilopolarografické chovanie seleničitanu charakterizujú tri ostré zárezy. Prvý zárez pri potenciáli — 0,51 V patrí reverzibilnému deju v 1 M-HCl a v 1 M- H_2SO_4 . Druhý, katodický zárez, patriaci ireverzibilnému deju, zodpovedá potenciálu — 0,75 V v oboch kyselinách. Potenciál tretieho ireverzibilného deja je rovnaký (— 1,14 V). Okrem uvedených zárezov sú na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ aj niektoré nevýrazné zárezy, ktoré sa objavujú pri koncentráciách seleničitanu nad $5 \cdot 10^{-4}$ M. Zvyšovanie koncentrácie kyselín sa prejaví na krivkách $dE/dt = f_1(E)$, pričom tri základné katodické zárezy sa zachovávajú (obr. 1 a 2). V koncentrovaných roztokoch kyselín tretí katodický zárez prakticky zodpovedá začiatku vylučovania vodíka a je nevýrazný.

Podobne ako seleničitan chová sa aj teluričitan. V roztokoch kyseliny soľnej a kyseliny sírovej môžeme pozorovať tri výrazné zárezy teluričitanu. Druhý a tretí zárez prináleží ireverzibilným dejom pri — 0,78 V a — 1,2 V, prebiehajúcim pri rovnakom potenciáli v

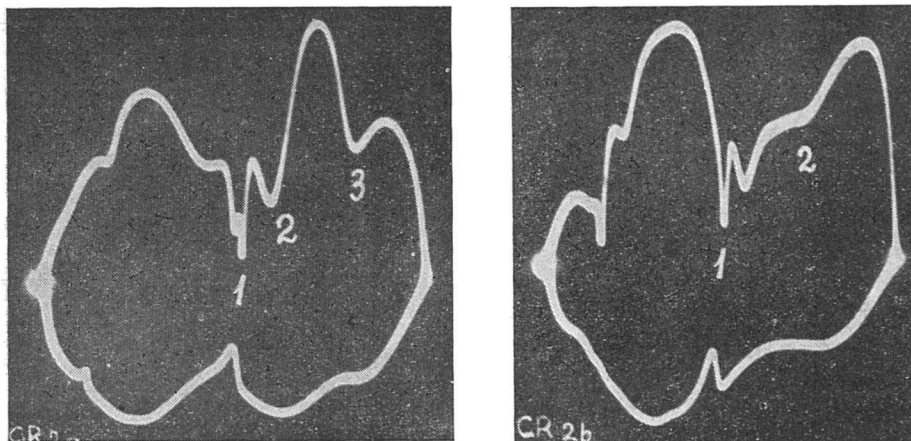
* Prednesené na Sympóziu o oscilografickej polarografii v Smoleniciach 17. septembra 1961.



Obr. 1. Oscilopolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$ $7,5 \cdot 10^{-4}$ M seleničitanu v základnom elektrolyte.

a) 1 M-HCl; b) 4 M-HCl; c) 8 M-HCl; d) 12 M-HCl.

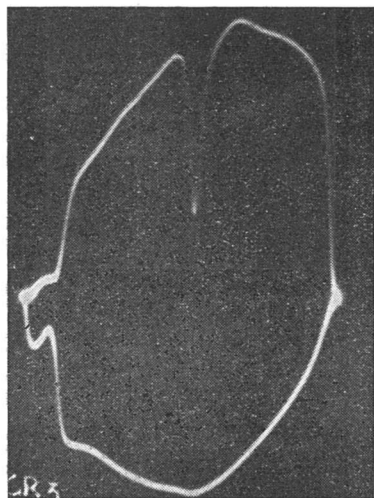
kyseline soľnej i v kyseline sírovej. Prvý zárez pri $-0,41$ V v kyseline soľnej i v kyseline sírovej je dejom reverzibilným. Na rozdiel od selénu sa v prípade telúru aj pri malých koncentráciách teluričitanu krivka $dE/dt = f_1(E)$ sploštuje pri potenciáli tohto zárezu. Pri seleničitane, ako aj teluričitane tvar kriviek a hĺbka zárezov závisí od ich koncentrácie a od veľkosti jednosmernej zložky prúdu. Najcitlivejšie sú druhé katodické zárezy, ktoré sa prejavajú pri koncentrácii seleničitanu a teluričitanu $5 \cdot 10^{-5}$ M. Pri koncentráciách okolo 10^{-4} M sa objaví prvý reverzibilný a tretí ireverzibilný zárez. So zvyšovaním koncentrácie



Obr. 2. Oscilpolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$ $7,5 \cdot 10^{-4}$ M seleničitanu v základnom elektrolyte.

a) 1 M- H_2SO_4 ; b) 5 M- H_2SO_4 .

seleničitanu a teluričitanu hĺbka zárezov rastie a viac sa zvyrazňujú anodické zárezy. So zväčšovaním jednosmernej zložky prúdu sa pozoruje značné prehĺbenie prvého reverzibilného a tretieho zárezu. Druhý ireverzibilný zárez sa pri zväčšovaní jednosmernej zložky prúdu zväčšuje menej než prvý a tretí zárez. Pri polarizácii ortuťovej elektródy len impulzmi striedavého prúdu môžeme pozorovať iba vznik druhého zárezu pre seleničitany,

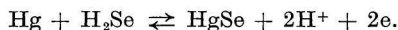


Obr. 3. Oscilpolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$ $7,5 \cdot 10^{-4}$ M seleničitanu v základnom elektrolyte 0,5 M- Na_2CO_3 + 0,05 M komplexon III.

ako aj pre teluričitany. Roztoky elementárneho selénu a telúru v koncentrovanej kyseline sírovej [10] poskytujú ten istý obraz ako seleničitany a teluričitany, kde možno pozorovať prvý reverzibilný a druhý ireverzibilný zárez. V roztokoch 1 M-KOH sa seleničitan na krivkách neprejavuje. Avšak v prítomnosti teluričitanu je pozorovateľné zvislé prehĺbenie v katodickvej vetve krivky pri potenciáli okolo $-1,2$ V a ostrý anodický zárez pri potenciáli $-1,24$ V. V karbonátových, amoniakálnych a iných tlmivých roztokoch o pH nad 7 seleničitan i teluričitan poskytujú zreteľný katodický zárez pri potenciáloch okolo -1 V. Zvýšením koncentrácie seleničitanu a teluričitanu nad $5 \cdot 10^{-4}$ M v blízkosti spomínaného zárezu sa objaví ešte jeden ireverzibilný pozitívnejší zárez a stáva sa dobre viditeľným anodický zárez pri potenciáli -1 V. Najzreteľnejšie zárezy seleničitanu a teluričitanu sa pozorujú v karbonátových roztokoch obsahujúcich komplexon III (obr. 3).

Diskusia

Druhý katodický zárez, pozorovaný pri redukcii seleničitanu, zrejme patrí redukcii na selenovodík, ako sa to uvádza v niektorých polarografických prácach [1—3]. Reverzibilný zárez podľa našej mienky prináleží reakcii



O tom svedčí skutočnosť, že potenciál tohto deja málo závisí od koncentrácie základného elektrolytu. Tretí katodický zárez môže prislúchať katalytickému vylučovaniu vodíka. Na to poukazuje elektrolytický charakter zárezu — pri zvýšených koncentráciách seleničitanu krivky $dE/dt = f_1(E)$ sa splošťujú pri potenciáli tohto zárezu. Zaujímavá je prítomnosť druhého zárezu pri prvom základnom katodickom záreze. Tento zárez je kapacitného pôvodu analogicky ako pri halogenidoch [11]. Chovanie teluričitanu je obdobné ako pri seleničitanoch, iba s tým rozdielom, že katalytické vylučovanie vodíka nastáva pri inom potenciáli. Nezávislosť potenciálov prvých reverzibilných katodicko-anodických zárezov seleničitanu a teluričitanu od koncentrácie kyselín sa môže vysvetliť veľmi malou hodnotou súčinu rozpustnosti selenidu a teluridu ortuťnatého. Závislosť zárezov, pozorovaných pri redukcii skúmaných aniónov, od veľkosti jednosmernej zložky prúdu poukazuje na artefakty [8].

Rozdiel v oscilopolarografickom chovaní seleničitanu a teluričitanu v alkalickom prostredí súvisí s chovaním týchto aniónov pri reakcii so zinkovým amalgámom v alkalických roztokoch, kde tento amalgám má potenciál — 1,2 V, takže redukuje teluričitan na elementárny telur, avšak neredukuje seleničitan [12].

Pre analytické účely sú najvhodnejšie alkalické tlmivé roztoky s komplexonom III v prípade seleničitanu a roztoky zásad v prípade teluričitanu.

Preložil *A. Sedlák*

Súhrn

Oscilopolarografické chovanie seleničitanu v roztokoch HCl a H₂SO₄ charakterizujú tri ostré zárezy pri — 0,51 V, — 0,75 V a — 1,14 V. V roztokoch teluričitanu sa zistili výrazné zárezy pri — 0,41 V, — 0,78 V a — 1,2 V. Diskutuje sa o tvare oscilopolarografických kriviek, o polohe zárezov a ich závislosti od experimentálnych podmienok, ako aj o príslušných elektródových dejoch. Najcitlivejšie sú druhé katodické zárezy, ktoré sa prejavajú pri koncentracii seleničitanu a teluričitanu 5 · 10⁻⁵ M. Pre analytické účely sú najvhodnejšie alkalické tlmivé roztoky s komplexonom III v prípade seleničitanu a roztoky silných zásad v prípade teluričitanu.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АНИОНОВ СЕЛЕНИТА И ТЕЛЛУРИТА

В. П. Гладышев, Э. Б. Рождественская

Казахский государственный университет, Алма-Ата

Осциллополярографическое поведение селенита в растворах HCl и H_2SO_4 характеризуют три острых зубца при $-0,51$ в, $-0,75$ в и $-1,14$ в. В растворах теллурита обнаружались четкие зубцы при $-0,41$ в, $-0,78$ в и $-1,2$ в. Дискутируется форма осциллополярографических кривых, расположение зубцов и их зависимость от экспериментальных условий а также соответствующие электродные процессы. Наиболее чувствительными являются другие катодные зубцы, проявляющиеся при концентрации селенитов и теллуридов $5 \cdot 10^{-5}$ м. Для аналитических целей наиболее удобными являются щелочные буферные растворы, содержащие комплексон III в случае селенита и щелочные растворы в случае теллурита.

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER REDUKTION
VON SELENITEN UND TELLURITEN

V. P. Gladyshev, Z. B. Roždestvenskaja

Kazakische Staatsuniversität, Alma-Ata

Das oszillopolarographische Verhalten der Selenite in HCl - und H_2SO_4 -Lösungen ist durch drei scharfe Einschnitte bei $-0,51$ V, $-0,75$ V und $-1,14$ V gekennzeichnet. Bei Telluritlösungen wurden charakteristische Einschnitte bei $-0,41$ V, $-0,78$ V und $-1,2$ V festgestellt. Die Gestalt oszillopolarographischer Kurven, die Lage der Einschnitte und deren Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen sowie auch die entsprechenden Elektrodenvorgänge, werden diskutiert. Als empfindlichste erwiesen sich bei Selenit- und Telluritlösungen die zweiten kathodischen Einschnitte, deren Bildung schon bei der Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ м beobachtet werden konnte. Für analytische Zwecke werden, im Falle von Seleniten alkalische Pufferlösungen mit Komplexon III empfohlen; für Telluritbestimmungen ist die Verwendung von starken Basen vorteilhaft.

LITERATÚRA

1. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, 2. New York 1952.
2. Krjukova T. A., Siňakova S. I., Arefieva T. B., *Polarografičeskij analiz*. Goschimizdat, Moskva 1957.
3. Jonás K., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **25**, 379 (1960).
4. Kalvoda R., *Advances in Polarography*, 3, 1172. London 1960.
5. Kalvoda R., l. c.
6. Matysik J., *Anal. Univ. M. Curie-Sklodowska* **13**, 6, sectio AA, 76 (1960).
7. Nygård B., *Chem. zvesti* **16**, 320 (1962).
8. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960.

9. Roždestvenskaja Z. B., Gladyšev V. P., Songina O. A., *Izv. Akad. nauk Kaz SSR, serija chimičeskaja* (v tlači).
10. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chimii*. Goschimizdat, Moskva 1952.
11. Kalvoda R., Gladyšev V. P., *Collection* **27**, 2365 (1962).
12. Gladyšev V. P., Glotko E. D., Malachov V. V., Savičev E. I., *Metallurgičeskaja i chimičeskaja promyšlennost Kazachstana* **1959**, No 60.

Do redakcie došlo 26. 9. 1961

Adresa autora:

V. P. Gladyšev, Z. B. Roždestvenskaja, Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata.