

PÔVODNÉ OZNÁMENIA

Príspevok k polarografickému štúdiu redukcie chrómanov

L. TREINDL, J. KOREŇ

*Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Venované prof. RNDr. Miloslavovi Dillingerovi k 65. narodeninám

Študovala sa polarografická redukcia chrómanov v neutrálnom netlmenom prostredí. Dokázalo sa, že minimum na prvej vlne chrómanov je spôsobené povrchovým filmom naadsorbovanej splodiny elektroredukcie chrómanov, ako aj elektrostatickými odpudivými silami redukujúcich sa chrómanových iónov na negatívne nabitom povrchu elektródy.

Redukciu chrómanov na ortufovej kvapkovej elektróde študovali J. J. Lingane a I. M. Kolthoff [1]. Opisali polarografické chovanie chrómanov v tlmenom a netlmenom neutrálnom i silne alkalickom prostredí. Chrómanové ióny v neutrálnom netlmenom roztoku 0,1 M chloridu draselného poskytujú štyri vlny s polvlnovými potenciálmi $-0,3$ V, $-1,0$ V, $-1,55$ V a $-1,8$ V proti potenciálu nasýtenej kalomelovej elektródy. Uvedení autori dokázali, že posledné tri vlny zodpovedajú schémam: $\text{CrO}_4^{2-}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$, $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^0$.

Prvá vlna s minimom nebola jednoznačne objasnená. Autori [1] vyslovili domnienku, podľa ktorej povrch elektródy pri potenciáloch prvej vlny sa pokrýva filmom hydroxidu chromitého alebo zásaditého chrómanu chromitého, ktorý je prekážkou ďalšej elektroredukcie. Podobnú interpretáciu podávajú práce [2, 3]. Druhá skupina autorov [4—6] prvú vlnu s minimom vysvetľuje redukciou rekombinovaného iónu HCrO_4^- . Podľa J. H. Greena a A. Walkleya [4] kinetický charakter prvej vlny umožňuje stanoviť rýchlostnú konštantu rekombinácie iónu HCrO_4^- $k = 7,4 \cdot 10^{12}$ l mol s. Najnovšie polarografickú redukciu chrómanov skúmali L. Gierst a spolupracovníci [6]. Maximum prvej vlny vysvetľujú špecifickou adsorpciou chrómanových iónov v okolí maxima elektrokapilárnej krivky.

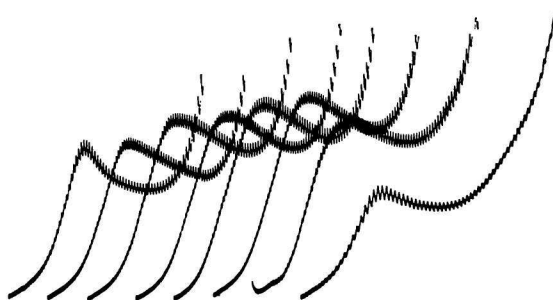
Neúplné vysvetlenia prvej vlny chrómanov s minimom, ako aj snaha doplniť údaje o polarografickej redukcii chrómanov nás viedla k predkladanej práci.

Experimentálna časť

Polarografické krivky sa registrovali polarografom typu V 301 so zrkadlovým galvanometrom o citlivosti $1,9 \cdot 10^{-10}$ A/mm. Oscilografické krivky $I = f(t)$ sa sledovali pomocou nízkofrekvenčného osciloskopu „Orion“ (Maďarsko), typ 1538. Napätie z odporu 1 k Ω , ktorý sa zapojil do série polarografického obvodu, privádzalo sa na vstup osciloskopu. Krivky sa fotografovali fotografickým prístrojom Exacta Varex s objektívom Biotar 2,8.

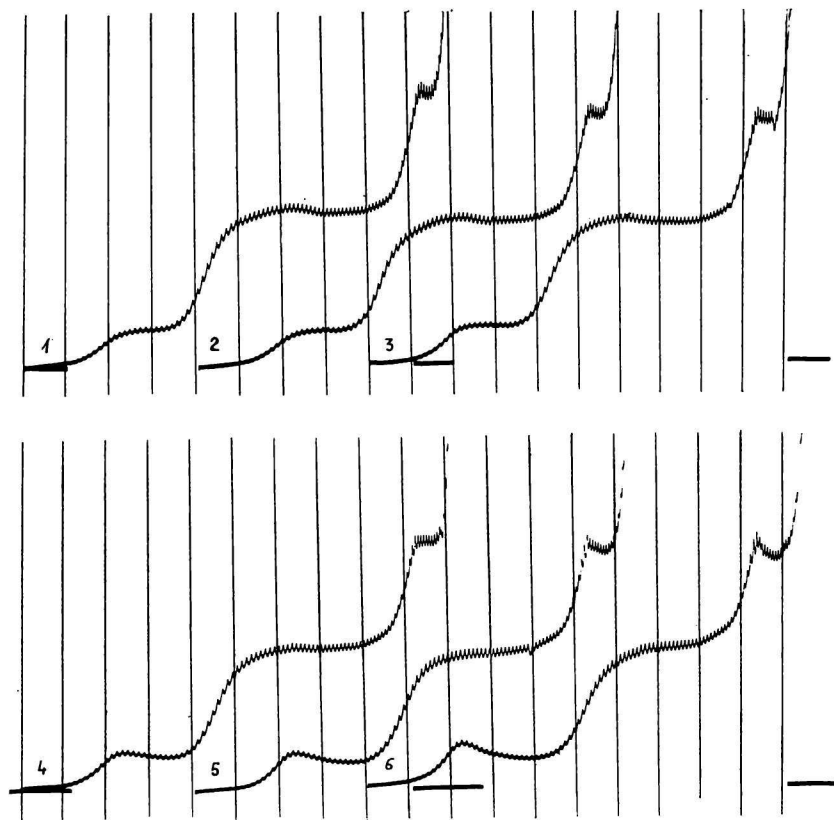
Ako elektrolytická nádobka sa použila nádobka podľa Kalouska s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Pri meraní polvlnových potenciálov sme potenciometer kalibrovali pomocou Westonovho článku Poggendorfovou kompenzačnou metódou.

Všetky použité chemikálie boli čisté p. a.



Obr. 1. Vplyv želatíny na prvú vlnu chrómanov.

$9 \cdot 10^{-4}$ M- K_2CrO_4 , $9 \cdot 10^{-2}$ M-KCl; koncentrácia želatíny (zľava doprava): 0; $2,2 \cdot 10^{-3}$ %; $4,5 \cdot 10^{-3}$ %; $6,7 \cdot 10^{-3}$ %; $8,9 \cdot 10^{-3}$ %; $1,1 \cdot 10^{-2}$ %; $2,1 \cdot 10^{-2}$ %; $3,2 \cdot 10^{-2}$ %; od 0 V, citlivosť 1/15.



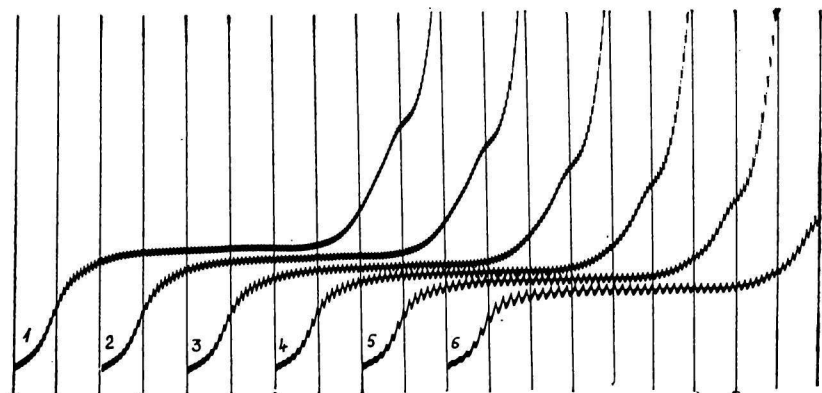
Obr. 2. Vplyv koncentrácie chloridu draselného na redukciu chrómanov.

1. $9,1 \cdot 10^{-1}$ M-KCl; 2. $7,3 \cdot 10^{-1}$ M-KCl; 3. $5,45 \cdot 10^{-1}$ M-KCl; 4. $3,63 \cdot 10^{-1}$ M-KCl; 5. $1,81 \cdot 10^{-1}$ M-KCl; 6. $9 \cdot 10^{-2}$ M-KCl, $9 \cdot 10^{-5}$ M- K_2CrO_4 ; od 0 V, 200 mV/abs., citlivosť 1/50.

Výsledky pokusov

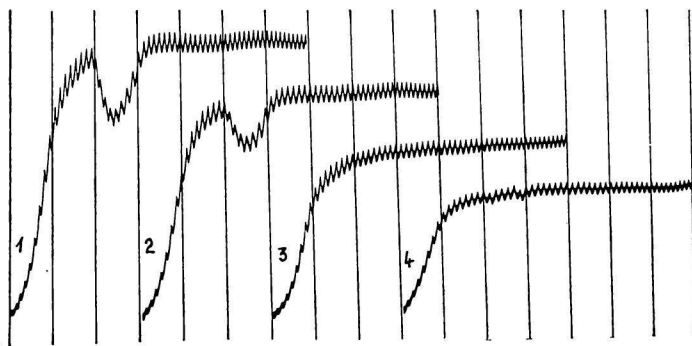
Nie celkom jednotný výklad prvej vlny chrómanov s minimom svedčí o tom, že ide o zložitejší dej elektroredukcie. Pretože prvá vlna s minimom tvarom pripomína polarografické maximum prvého, resp. druhého druhu, bolo potrebné pokusmi overiť jeho výskyt. Pomocou mikroskopu sa pozorovalo okolie ortuťovej kvapkovej elektródy pri potenciáli maxima. Vírenie elektrolytu v okolí elektródy nevznikalo. Pri spätnej registrácii zostáva maximum nezmenené a priebeh prúdu pri spätnej registrácii je totožný s priebehom prúdu pri normálnej registrácii. Maximum na prvej vlně chrómanov za prítomnosti želatíny v roztoku sa nepotláča, prúd vzrastá s rastúcou koncentráciou želatíny, pričom sa minimum vlny čiastočne vyrovnáva (obr. 1). Pri koncentrácii $2 \cdot 10^{-2}\%$ a vyššej celkový limitný prúd opäť poklesne.

Fialové sfarbenie okolia ortuťovej kvapkovej elektródy pri potenciáli minima ($-0,6$ V proti skE) za prítomnosti fenoltaleínu v roztoku indikuje jeho alkalizáciu. Pri tom



Obr. 3. Závislosť vln chrómanov od výšky ortuťového stĺpca.

2 M-MgCl₂, $6 \cdot 10^{-4}$ M-K₂CrO₄, $6 \cdot 10^{-4}$ % želatíny; $h = 90, 80, 70, 60, 50$ a 40 cm; od 0 V, citlivosť 1/300.



Obr. 4. Závislosť prvej vlny chrómanov v 2,5 M-MgCl₂ od koncentrácie depolarizátora.

1. $1,66 \cdot 10^{-3}$ M-K₂CrO₄; 2. $1,33 \cdot 10^{-3}$ M-K₂CrO₄; 3. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M-K₂CrO₄; 4. $6,6 \cdot 10^{-4}$ M-K₂CrO₄.

2,5 M-MgCl₂; od 0 V; citlivosť 1/200.

istom potenciáli odpadnuté kvapky ortuti na dne nádoby nesplývajú, ale zostávajú oddelené.

So zvyšovaním koncentrácie chloridu draselného ako základného elektrolytu dochádza k postupnému vyrovnávaniu minima na prvej vlne (obr. 2). Minimum mizne až pri 0,5 M koncentrácii chloridu draselného. Polvlnový potenciál druhej vlny sa so vzrastajúcou koncentráciou chloridu draselného posúva k pozitívnejším potenciálom. Pri 0,5 M koncentrácii chloridu draselného sa polvlnový potenciál posunul o 200 mV k pozitívnejším potenciálom.

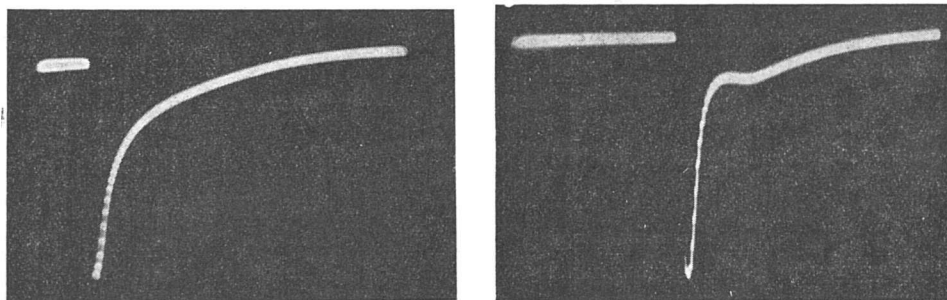
S rastúcou koncentráciou depolarizátora výška druhej a tretej vlny lineárne vzrastá, pričom závislosť prvej vlny od koncentrácie depolarizátora speje do limitu.

V súvislosti s vplyvom mocnstva katiónov základného elektrolytu na priebeh redukcie chrómanov, predovšetkým na tvar prvej vlny, zistovali sme vplyv koncentrácie chloridu horečnatého. S rastúcou koncentráciou chloridu horečnatého pomer výšok prvej a druhej vlny sa zvyšuje, až napokon pri 2 M koncentrácii vzniká jediná vlna s polvlnovým potenciálom $-0,2$ V proti sKE. V roztoku chloridu horečnatého o koncentrácii 2 M a vyššej vznikajú len dve vlny s polvlnovými potenciálmi $-0,2$ V a $-1,7$ V proti sKE. Obidve vlny majú difúzny charakter (obr. 3). Pozoruhodná je závislosť prvej vlny chrómanov od koncentrácie depolarizátora v 2,5 M roztoku chloridu horečnatého (obr. 4). S rastúcou koncentráciou chrómanov výška vlny vzrastá lineárne, pri koncentrácii vyššej než 10^{-3} M sa na vlne opäť objavuje minimum, ktoré sa s koncentráciou chrómanov takisto prehľbuje.

Oscilograficky sme sledovali priebeh kriviek $I = f(t)$ na prvej vlne chrómanov v roztoku 0,1 M chloridu draselného. Pri potenciáli minima ($-0,7$ V proti sKE) tvar krivky $I = f(t)$ poukazuje na adsorpciu na povrchu ortuťovej kvapkovej elektródy (obr. 5).

Diskusia

Experimentálne zistená skutočnosť, že vírenie elektrolytu v okolí ortuťovej kvapkovej elektródy pri potenciáli maxima prvej vlny nenastáva, že tvar krivky nezávisí od smeru registrácie, ako aj vplyv želatíny na prvú vlnu chrómanov dokazuje, že tvar prvej vlny nie je ovplyvnený polarografickým maximom prvého, resp. druhého druhu.



a

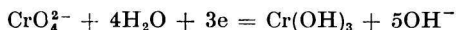
b

Obr. 5. Krivky $I = f(t)$.

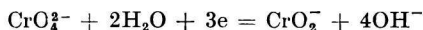
$5 \cdot 10^{-4}$ M- K_2CrO_4 ; 0,1 M-KCl.

a) pri potenciáli $-0,4$ V; b) pri potenciáli $-0,7$ V.

Nelineárna závislosť prvej vlny od koncentrácie depolarizátora spejúca do limitu, vyrovnávanie minima a zvyšovanie výšky prvej vlny s rastúcou koncentráciou želatíny, ďalej skutočnosť, že pri potenciáloch minima kvapky ortuti zostávajú na dne nesplynuté, ako aj tvar kriviek $I = f(t)$ pri potenciáli minima poukazuje na adsorpciu redukčnej sploďiny na povrchu ortuťovej kvapkovej elektródy. Opísanými pokusmi sa potvrdzuje domnienka J. J. Linganea a I. M. Kolthoffa [1] o povrchovom filme hydroxidu chromitého alebo zásaditého chrómanu chromitého, ktorý sa ako sploďina elektroredukcie chrómanových iónov na povrchu elektródy naadsorbuje a je prekážkou elektroredukcie. Elektroredukcia prebieha podľa schémy



alebo



Fialové sfarbenie okolia elektródy za prítomnosti fenolftaleínu v roztoku pri potenciáloch minima dokazuje alkalizáciu okolia elektródy.

Ďalšie experimentálne výsledky sú v súhlase s vysvetlením elektroredukcie L. Giersta a spolupracovníkov [6]. Vyrovnávanie minima prvej vlny chrómanov s rastúcou koncentráciou chloridu draselného ako základného elektrolytu, ako aj vplyv koncentrácie chloridu horečnatého na tvar polarografických vln chrómanov je v súhlase s polarografickým chovaním redukovateľných aniónov na negatívne nabitom povrchu elektródy [7]. Vplyv želatíny na prvú vlnu chrómanov môže byť spôsobený vytláčaním iónov CrO_4^{2-} želatínou z medzifázia elektródy v súhlase s predstavou L. Giersta o vplyve iných povrchovoaktívnych látok na redukciiu chrómanov [6]. Želatína však môže vplývať aj na povahu povrchového filmu reakčnej sploďiny.

Na základe opísaných výsledkov možno uzatvárať, že elektroredukcia chrómanov je zložitejší elektrodový dej. Minimum na prvej vlne chrómanov je veľmi pravdepodobne spôsobené povrchovým filmom naadsorbovanej sploďiny elektroredukcie chrómanov, ako aj elektrostatickými odpudivými silami redukujúcich sa chrómanových aniónov na negatívne nabitom povrchu elektródy pri potenciáloch negatívnejších, než je maximum elektrokapilárnej krivky.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМАТОВ

Л. Трайндл, Я. Корень

Кафедра физической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Изучалось полярографическое восстановление хроматов в нейтральной небуферной среде. Описанные экспериментальные результаты указывают на сложный механизм электродного процесса. Часть результатов подтверждает предположение Й. Й. Лингейна и И. М. Колтгоффа о поверхностной пленке адсорбированного вещества, получившегося в результате электровосстановления хроматных ионов — гидрата окиси хрома или основного хромата трёхвалентного хрома, которая мешает электровосстановлению. На основе влияния характера и концентрации основного электролита на первую волну хроматов расширяется предположение Й. Й. Лингейна и И. М. Колтгоффа объяснением минимума еще и электростатическими силами отталкивания вос-

становливающих анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода. Описанные экспериментальные результаты и их интерпретация связаны также с работой Л. Гирста с сотрудниками.

Перевела Т. Диллингерова

CONTRIBUTION TO THE POLAROGRAPHIC STUDIES OF THE CHROMATE REDUCTION

L. Treindl, J. Koreň

Department of Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,
Bratislava

Polarographic reduction of chromates in neutral non-buffered medium was studied. Experimental results indicate that the mechanism of the electrode process is rather complicated. A part of the results corroborate the assumptions of J. J. Lingane and I. M. Kolthoff that the products of the electroreduction of the chromate ions — the chromium(III) hydroxide or the basic chromium(III) chromate — are adsorbed on a surface film and this film hinders the electroreduction. Since the kind and the concentration of the basic electrolyte influence on the first wave of the chromates, the assumptions of J. J. Lingane and I. M. Kolthoff may be completed in that the minimum is explained as being due to the electrostatic repulsive forces of anions which are being reduced on the negatively charged electrode surface. The above results and their interpretation are related — among others — to the works of L. Gierst and coworkers.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Lingane J. J., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 852 (1940).
2. Ralea R., Burlacu G., *Acad. Rep. Populare Romine, Filialia Iasi, Studii Cercetări Stiint. Chim.* **11**, 193 (1960).
3. Levin A. I., *Voprosy teorii chromirovanija*, 137—149. Akademija nauk Litovsk. SSR, 1959.
4. Green J. H., Walkley A., *Australian J. Chem.* **8**, 51 (1955).
5. Budevski E., Džambazova M., Kaiševa A., Rangelova N., *Izv. Inst. Fizikichim. Bulgar. Akad. nauk* **2**, 131 (1962).
6. Tondeur J., Dombret A., Gierst L., *J. Electroanal. Chem.* **3**, 225 (1962).
7. Kriukova T. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **65**, 517 (1949).

Do redakcie došlo 5. 5. 1967
V revidovanej podobe 12. 7. 1967

Adresa autorov:

Doc. RNDr. Ľudovít Treindl, CSc., prom. chem. Ján Koreň, Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.