

PRÍSPEVOK K POLAROGRAFII MOLYBDÉNU

JAROSLAV BENEŠ

Katedra fyzikálnej chémie Vysokéj školy chemicko-technologickej v Pardubiciach

Polarografické štúdie molybdénu sú všetky analytického rázu. Predovšetkým treba uviesť práce F. A. Uhla [1] a M. v. Stackelberga [2] a spol., ktorí vypracovali polarografické metódy na stanovenie molybdénu v oceľiach. Kanevskij a Svartsburd [3] študovali chovanie molybdénu v prostredí kyseliny fosforečnej. V kyslom prostredí sledovali vlastnosti molybdénu aj Nichols, Lewis a Rogers [4], ktorí sa zaoberali stanovením stôp molybdénu v pôdach a rastlinách. Boltz, de Vries a Millon [5] študovali polarografické chovanie kyseliny fosfomolybdénovej a kyseliny silikomolybdénovej. V prostredí kyseliny sírovej sa zaoberal polarografickým štúdiom molybdénu Vlček [6]. Vplyv komplexonotvorných látok pri stanovení molybdénu opísali Přibíl a Blažek [7]. Používajú kyselinu etyléndiaminotetraoctovú, ktorá v slabo kyslom prostredí tvorí s molybdénom komplex. O zaujímavom polarografickom chovaní molybdátových iónov v prostredí niektorej minerálnej kyseliny za prítomnosti peroxydu vodíka referujú Kolthoff a Parry [8—9]. Už pri pozitívnejších potenciáloch sa získa vysoká vlna katódového kinetického prúdu, charakterizovaná význačným maximom, ktoré sa podarilo vysvetliť autorovi tohto článku [10].

Přibíl a Blažek [7] zhrnújú doterajšie skúsenosti rozličných autorov v otázke polarografie samého molybdénu. Šestmocný molybdén neposkytuje polarografické vlny v alkalickom prostredí. Polarografické chovanie molybdénu je čiastočne študované v roztokoch silne kyslých, ale veľmi nedostatočne v roztokoch menej kyslých. Podľa spomenutých autorov redukuje sa molybdén v roztokoch menej kyslých v niekoľkých vlnách, pravdepodobne až na Mo^{III} . Komplikovaná je redukcia Mo^{V} na Mo^{III} , pretože Mo^{III} vyskytuje sa v danom prostredí v niekoľkých formách, takže sa elektródového deja zúčastní vždy len zlomok celkovej koncentrácie molybdénu v roztoku. Vlny sú nižšie, ako odpovedá stechiometrickým pomerom.

V tomto článku je opísaná polarografická redukcia molybdátu v prostredí 0,05—1 M kyseliny sírovej.

Pokusná časť

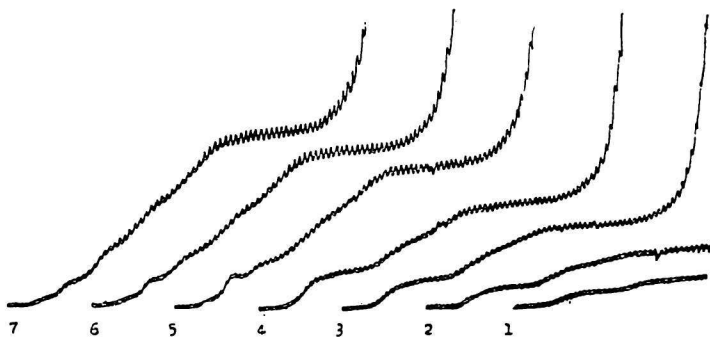
Pracovalo sa na Heyrovského polarografe, Zbrojovka, typ V 301 v obvyklom zapojení. Polarografické merania sa vykonali v Kalouskovej nádobke s referentnou nasýtenou merkurosulfátov o 1 elektródou v inertnej atmosfére. Výtoková rýchlosť použitej kapiláry pri $h = 55$ cm bola $m = 0,00393$ g/s.

Použitá chemikálie boli čisté p. a.

Prehľad výsledkov

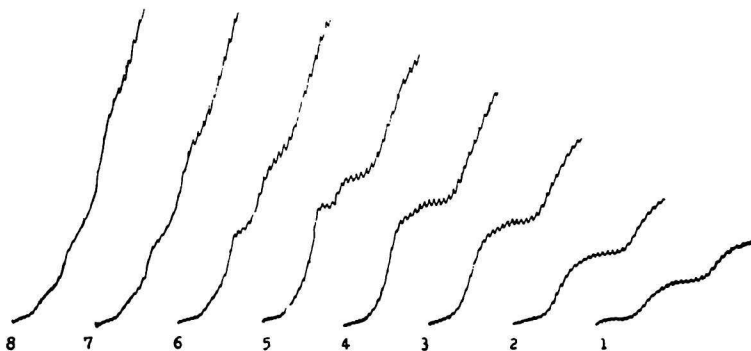
Molybdát poskytuje v prostredí 0,05—1 M kyseliny sírovej pri nižších koncentráciách molybdátu (asi do $5 \cdot 10^{-5}$ M) tri katódové vlny, ktoré pravdepodobne odpovedajú redukcii až na Mo^{III} . Hoci chovanie všetkých získaných vln

závisí od koncentrácie molybdátu, ako aj koncentrácie základného elektrolytu, celkový limitný prúd je v celom študovanom rozmedzí koncentrácie kyseliny sírovej priamo úmerný koncentrácii molybdátu. Zvyšovaním koncentrácie molybdátu dochádza vo všetkých koncentráciách základného elektrolytu k rozdeleniu prvej vlny najprv na dve, pri ďalšom zvyšovaní na tri vlny (obr. 1, obr. 2).



Obr. 1. Koncentračná závislosť vln redukcie molybdátu v 0,25 M-H₂SO₄. t = 25 °C, h = 45 cm, citl. 1 : 112,6.

Krivka 1) $5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 2) $7,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 3) $10 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 4) $12,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 5) $15 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 6) $17,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 7) $20 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄''.

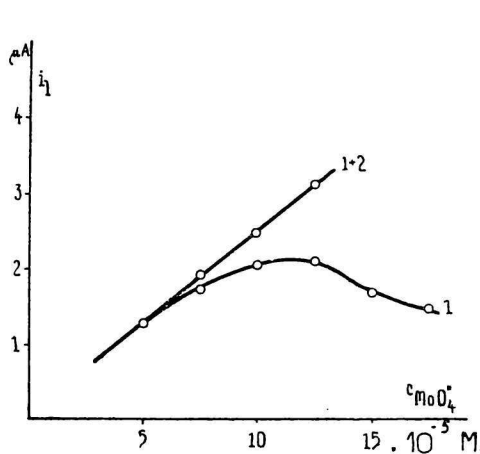


Obr. 2. Koncentračná závislosť vlny 1 a 2 redukcie molybdátu v 0,25 M-H₂SO₄. t = 25 °C, h = 45 cm, citl. 1 : 28,3.

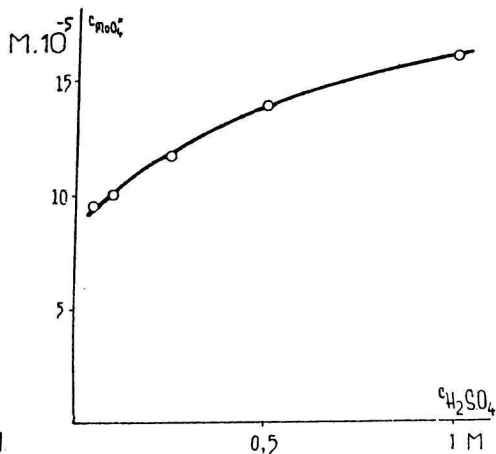
Krivka 1) $2,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 2) $5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 3) $7,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 4) $10 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 5) $12,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 6) $15 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 7) $17,5 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄'', 8) $20 \cdot 10^{-5}$ M-MoO₄''.

Označme tieto vlny 1', 1'', 2. Pretože vlna 1' je zanedbateľne malá a prakticky konštantná, pri vyhodnocovaní sa uvažoval súčet vln 1' + 1'' a táto dvojná je ďalej označovaná symbolom 1. Toto rozdelenie prvej vlny bolo podrobne preštudované pre jej zaujímavé chovanie v závislosti od koncentrácie molybdátu.

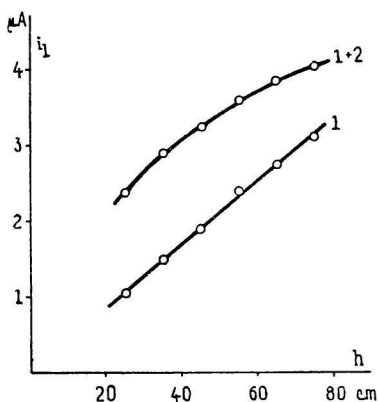
Súčet limitných prúdov vlny 1 a vlny 2 je priamo úmerný koncentrácii molybdátu, zatiaľ čo limitný prúd dvojvlny 1 prechádza za rovnakých podmienok zjavným maximom (obr. 3). Hodnota koncentrácie molybdátu, pri ktorej je limitný prúd dvojvlny 1 maximálny, závisí od koncentrácie kyseliny sírovej ako základného elektrolytu (obr. 4).



Obr. 3. Závislosť limitných prúdov vlny 1 a vlny 2 v 0,25 M- H_2SO_4 od koncentrácie molybdátu.



Obr. 4. Vplyv koncentrácie H_2SO_4 na maximálny limitný prúd dvojvlny 1 (hodnoty koncentrácie molybdátu pri maximálnom limitnom prúde dvojvlny 1 boli odčítané zo závislosti limitných prúdov vlny 1 a vlny 2 od koncentrácie molybdátu).



Obr. 5. Závislosť výšky limitných prúdov vlny 1 a vlny 2 od výšky ortuťového rezervoára v 0,25 M- H_2SO_4 (koncentrácia MoO_4^{2-} — $1,4 \cdot 10^{-4}$ M).

Závislost výšky limitného prúdu vlny 1 a vlny 2 od výšky ortuťového rezervoára sa preskúmala jednak pre koncentráciu molybdátu, pri ktorej došlo k rozdeleniu vlny (obr. 5), jednak pre nižšiu koncentráciu molybdátu, keď ešte nedošlo k rozdeleniu vlny.

Súčet limitných prúdov vlny 1 a vlny 2 (aj pred rozdelením) lineárne závisí od druhej odmocniny z výšky ortuťového rezervoára; výška dvojnásobnej lineárne závisí od výšky rezervoára. Lineárna závislosť výšky limitného prúdu od druhej odmocniny z výšky rezervoára je kritériom pre difúzny dej, naproti tomu adsorpčné prúdy javia lineárnu závislosť od výšky ortuťového rezervoára.

Vzhľadom na to, že chémia Mo je veľmi zložitá a literatúra [11—15] uvádza mnoho protichodných názorov, nemožno získané závislosti teoreticky zdôvodniť.

Súhrn

Polarografické chovanie molybdénu v kyslom prostredí je zložitú. Šesťmocný molybdén dáva v tomto prostredí niekoľko vln, ktoré pravdepodobne odpovedajú stupňom Mo^{VI} — Mo^{V} a Mo^{V} — Mo^{III} . Bolo preštudované chovanie polarografickej redukcie molybdátu v 0,05—1 M kyseline sírovej. Pri postupnom zvyšovaní koncentrácie molybdátu došlo k rozdeleniu prvej vlny na dve a neskôršie na tri vlny.

ЗАМЕТКА К ПОЛЯРОГРАФИИ МОЛИБДЕНА

ЯРОСЛАВ БЕНЕШ

Кафедра физической химии, Высшая химико-технологическая школа
в Пардубицах

Выводы

Полярографическое поведение молибдена в кислой среде является сложным. Шести-валентный молибден дает в этой среде несколько волн, которые по всей вероятности отвечают ступеням Mo^{VI} — Mo^{V} и Mo^{V} — Mo^{III} . Было изучено интересное поведение полярографического восстановления молибдатов в 0,05—1 M серной кислоты. При постепенном увеличении концентрации молибдата настает разделение первой волны на две и позднее на 3 волны.

Поступило в редакцию 13/X. 1954

BEITRAG ZUR POLAROGRAPHIE DES MOLYBDÄNS

JAROSLAV BENEŠ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Chemisch-technologischen Hochschule in Pardubice

Zusammenfassung

Das polarographische Verhalten des Molybdäns im sauren Gebiete ist kompliziert. Das sechswertige Molybdän gibt in diesem Gebiete einige Wellen, welche wahrscheinlich

den Stufen Mo^{VI} — Mo^{V} und Mo^{V} — Mo^{III} entsprechen. Es wurde das interessante Verhalten der polarographischen Reduktion des Molybdates in 0,05—1 M Schwefelsäure studiert. Bei allmählicher Konzentrationserhöhung des Molybdates kommt es zur Aufteilung der ersten Welle in zwei und später in drei Wellen.

In die Redaktion eingelangt den 13. X. 1954

LITERATÚRA

1. Uhl F. A., Z. anal. Chem. 110, 102 (1937). 2. Stackelberg v. M., Klinger P., Koch W., Krath E., Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 2, 59 (1939). 3. Kanevskij E. A., Svartsburd L. A., Zavod. Lab. 9, 283 (1940). 4. Nichols M. L., Lewis H., Rogers, Ind. Eng. Chem. 16, 137 (1944). 5. Boltz D. F., deVries, Millon M. G., Anal. Chem. 21, 563 (1949). 6. Vlček A., Disertace, Univ. Karlova, Praha 1950. 7. P řibil R., Blažek A., Chem. Listy 45, 430 (1951). 8. Kolthoff I. M., Parry E. P., Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu, I. část, Praha 1951, 145. 9. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. am. chem. Soc. 73, 5315 (1951). 10. Beneš J., Chem. Zvesti 9, 277 (1955). 11. Jander G., Jahr K., Heukeshoven, Z. anorg. allgem. Chem. 194, 383 (1930). 12. Rosenheim A., Z. anorg. Chem. 79, 293 (1913). 13. Doucet Y., Chem. Zbl. 114, II, 1263 (1943). 14. Travers A., Malaprade, C. r. Acad. Sci. 183, 292 (1926). 15. Bye H., Ann. Chim. 20, 465 (1945).

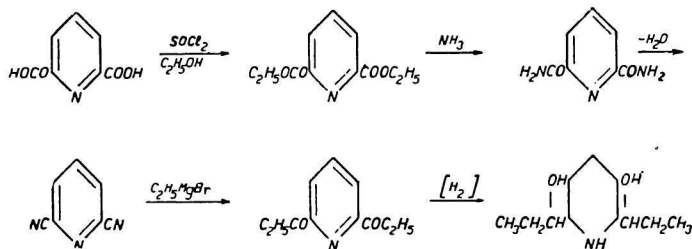
Došlo do redakcie 13. X. 1954

SYNTÉZA NIEKTORÝCH DERIVÁTOV ALKALOIDOV VI

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Ústav chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V rámci výskumu niektorých 2,6-disubstituovaných pyridínových derivátov sme 2,6-bis-*n*- α -hydroxypropylpiperidín syntetizovali takto:



Reakciou diesteru kyseliny dipikolínovej s vodným amoniakom vzniká príslušný diamid, ktorý po dehydratácii prechádza na požadovaný dinitril. Reakciou získaného produktu s Grignardovým činidlom pripraveným z etyl-