

PRÍSPEVOK K POLAROGRAFII VOLFRÁMANOV

MIROSLAV LIŠKA

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Anodicnou depolarizáciou, pri ktorej elektródová ortuť reaguje s niektorou zložkou roztoku, v poslednom čase sa zapodievali J. Koryta a P. Zuman [1] v práci o kyseline barbiturovej a jej derivátoch. Okrem práce J. Revendu [2], ktorý prvý poukázal na tento druh depolarizácie, sú tu uvedené práce ďalších autorov o zlúčeninách poskytujúcich anodické vlny, zapríčinené uvedeným druhom depolarizácie.

Pri anodickej polarizácii ortuťovej kvapkovej elektródy v roztokoch obsahujúcich monovolfrámanový anión WO_4^{2-} sa zistilo, že tento anión poskytuje vlnu, ktorej výška pri koncentráciách nižších ako $1,5 \cdot 10^{-4}$ M rastie úmerne s koncentráciou a pri vyšších koncentráciách nadobúda konštantnú hodnotu. Polvlnový potenciál WO_4^{2-} pri koncentracii 10^{-4} M má hodnotu $E = +0,14$ V proti normálnej kalomelovej elektróde. Keď pri postupnom zvyšovaní koncentrácie WO_4^{2-} dosiahne anodická vlna konštantnú hodnotu, vzniká ďalšia, pozitívnejšia vlna s pomerne ťažko odčítateľnou výškou. Pri ďalšom postupnom zvyšovaní koncentrácie nadobúda i táto pozitívnejšia vlna konštantnú výšku. (Obr. 1, 2.)

Pri práci použité roztoky boli pripravené z Merckovho preparátu $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a. Pracovalo sa pri teplote miestnosti; oddelenou referentnou elektródou bola merkuroni-trátová elektróda. Ako základný roztok sa použil 0,1 N- KNO_3 . Kyslík z elektrolyzovaného roztoku sa odstraňoval prúdom vodíka.

V elektrolyzovanom roztoku prítomné monovolfrámanové anióny reagujú s elektródovou ortuťou za vzniku nerozpustného volfrámanu ortuťného a pôsobia ako depolarizátor. Elektródovú reakciu charakterizujú rovnice:



Ak sa pre kvantitatívne vyjadrenie tohto deja použijú vzťahy platné pri reverzibilných dejoch rýdzo difúzy, možno odvodiť rovnicu anodickej vlny iónov WO_4^{2-} :

$$\pi = \pi_{0\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln K_s - \frac{RT}{2F} \ln (i - i_d), \quad (3)$$

kde K_s značí súčin rozpustnosti volfrámanu ortuťného.

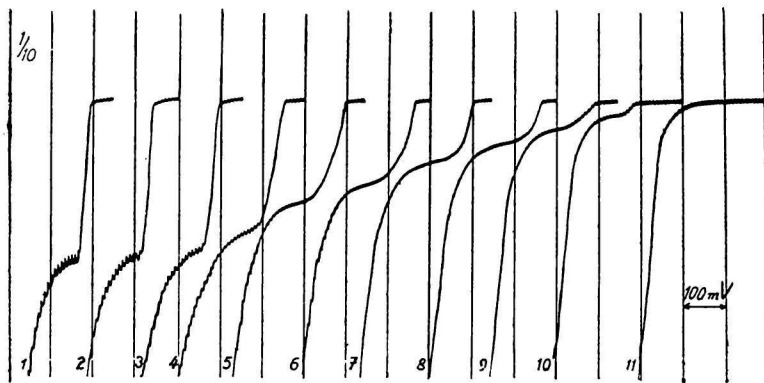
$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{WO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-17}.$$

Z rovnice (3) by bolo možné za predpokladu reverzibility reakcie (2) odvodiť hodnoty pre veľkosť súčinu rozpustnosti K_s a odvodiť vzťahy pre potenciál horného ohybu vlny $\pi_{i=0}$ a pre polvlnový potenciál $\pi_{\frac{1}{2}}$:

$$\pi_{i=0} = \pi_{0\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_s}{[\text{WO}_4^{2-}]}, \quad (4)$$

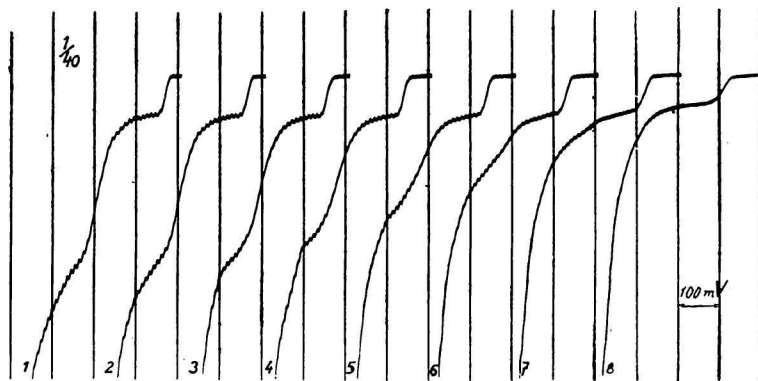
$$\pi_{\frac{1}{2}} = \pi_{0\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2K_s}{[\text{WO}_4^{2-}]}. \quad (5)$$

Táto reverzibilita nebola však dokázaná, iba sa zistil vplyv adsorpcie na elektródový dej a v zhode s uvedenou schémou posun potenciálu horného ohybu $\pi_{i=0}$, ako aj polvlnového potenciálu $\pi_{\frac{1}{2}}$ s rastúcou koncentráciou volfrámanu. V zhode s rovnicou (3) je diskontinuitný aj priebeh horného ohybu vlny.



Obr. 1. Závislosť negatívnejšej vlny WO_4^{2-} od koncentrácie. Základný elektrolyt 0,1 N- KNO_3 .

krivka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
koncentrácia Na_2WO_4	9,7	4,8	3,1	2,1	1,5	1,2	1,0	0,78	0,27	0,13	$0 \cdot 10^{-4}$ M
krivky 1—10 od	0,42—0,37 V späť, merkuronitrátová anóda, 100 mV/absc., citl. 1 : 10										

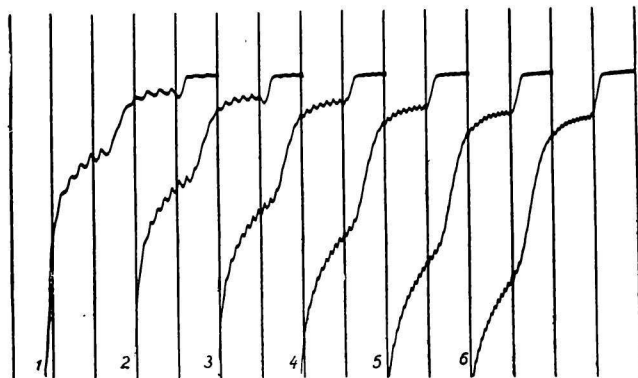


Obr. 2. Anodické vlny WO_4^{2-} pri vyšších koncentráciách Na_2WO_4 . Základný elektrolyt 0,1 N- KNO_3 .

krivka	1	2	3	4	5	6	7	8
koncentrácia Na_2WO_4	37,5	17	11	7,5	5,1	3,9	2,6	$1,3 \cdot 10^{-4}$ M
krivky 1—8 od	0,41 V späť, merkuronitrátová anóda, 100 mV/absc., citl. 1 : 40.							

O adsorpčnom charaktere prúdu pri elektrolyze koncentrovanejších roztokov svedčí zistená závislosť výšky vlny od výšky rezervoára a od koncentrácie. (Obr. 3, 4.)

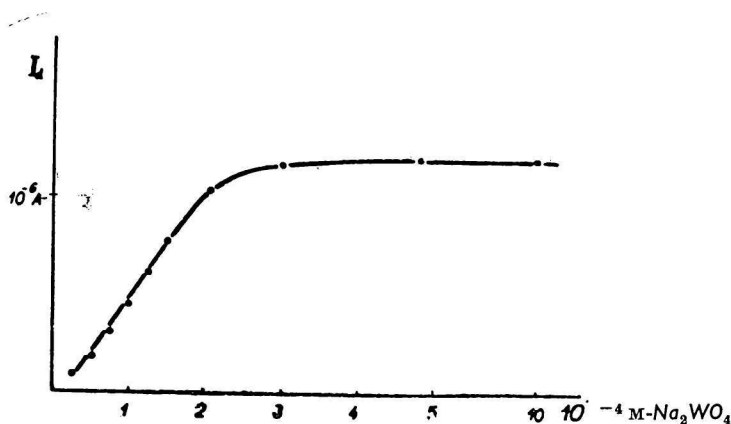
Okrem uvedeného boli pri vyšších koncentráciách WO_4^{2-} pozorované aj zmeny povrchového napätia ortuti v potenciálovej oblasti anodických vln. Tieto zmeny sa prejavujú



Obr. 3. Závislosť výšky pozitívnej vlny WO_4^{2-} od výšky rezervoára. $2,1 \cdot 10^{-3}$ M- Na_2WO_4 v $0,1$ N- KNO_3 .

krivka	1	2	3	4	5	6
h	25	35	45	55	65	75

krivky 1—6 od 0,46 V späť, merkuronitrátová anóda, 100 mV/absc., citl. 1 : 40.



Obr. 4. Koncentračná závislosť WO_4^{2-} v $0,1$ N- KNO_3 . Negatívnejšia vlna.

zárezom na elektrokapilárnych krivkách (konštruovaných metódou počítania kvapiek), podobne ako to pozorovali pri bromidoch Kolthoff a Miller [3] a pri kyseline barbiturovej Koryta a Zuman [1]. Pridanie želatíny ovplyvňuje tvar vlny, zmierňuje diskontinuitný priebeh prúdu a jej väčšie množstvo takmer úplne potlačuje pozitívnejšiu vlnu.

Súhrn

Monovolfámanový anión WO_4^{2-} poskytuje anodickú vlnu, ktorej výška pri koncentrácii nižšej ako $1,5 \cdot 10^{-4}$ M rastie úmerne s koncentráciou a pri vyšších koncentráciách nadobúda konštantnú hodnotu. Polvlnový potenciál WO_4^{2-} pri koncentrácii 10^{-4} M má hodnotu $E = +0,14$ V proti normálnej kalomelovej elektróde. Pri vyšších koncentráciách WO_4^{2-} vzniká ďalšia, pozitívnejšia vlna. Elektroódový dej je ovplyvňovaný adsorpciou Hg_2WO_4 na povrchu ortuťovej kvapky.

ЗАМЕТКА К ПОЛЯРОГРАФИИ ВОЛЬФРАМАНОВ

МИРОСЛАВ ЛИШКА

Отделение неорганической химии химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Моновольфрамный анион WO_4^{2-} дает анодную волну, вышка которой при концентрации ниже $1,5 \cdot 10^{-4}$ M возрастает пропорционально концентрации и при высших концентрациях приобретает постоянное значение.

Половольтный потенциал WO_4^{2-} при концентрации 10^{-4} M имеет значение $E = +0,14$ V против нормальному каломельному электроду. При высших концентрациях WO_4^{2-} получается дальшая положительная волна. Электродное действие оказывает влияние адсорпцией Hg_2WO_4 на поверхности ртутной капли.

Поступило в редакцию 14. I. 1955

BEITRAG ZUR POLAROGRAPHIE VON WOLFRAMATEN

MIROSLAV LIŠKA

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Das Monowolframatanion WO_4^{2-} ruft eine anodische Stufe hervor, deren Höhe bei einer Konzentration, die niedriger als $1,5 \cdot 10^{-4}$ M ist, proportional mit der Konzentration wächst und bei höheren Konzentrationen einen konstanten Wert erreicht. Das Halbstufenpotential des WO_4^{2-} bei einer Konzentration von 10^{-4} M hat den Wert $E = +0,14$ V gegen eine normale Kalomelelektrode. Bei höheren Konzentrationen des WO_4^{2-} entsteht eine weitere positivere Stufe. Das Elektrodengeschehen wird durch die Adsorption des Hg_2WO_4 an der Oberfläche des Quecksilbertropfens beeinflusst.

In die Redaktion eingelangt den 14. I. 1955

LITERATÚRA

1. Koryta J., Zuman P., Chem. Listy 46, 389 (1952). 2. Revenda J., Collection 6, 453 (1934). 3. Kolthoff J. M., Miller C. S., J. am. chem. Soc. 63, 1405 (1941).

Došlo do redakcie 14. I. 1955