

OSZILLOPolarographische Untersuchungen mit Molybdat- und Wolframatlösungen

E. BODOR, M. MALECZKI-SZENESS

Institut für allgemeine und anorganische Chemie an der Universität für chemische Industrie in Veszprém

Molybdenany a wolframany skýtajú v kyselých prostredíach zárezy na krivke $dE/dt = f_1(E)$. Nalézajú sa depolarizátor v roztoku ve formě isopolykyseliny, vzniká katalytický zárez spojený s vylučováním vodíku již při koncentracích 10^{-7} M.

In der Polarographie und auch in der oszillographischen Polarographie stellt die kathodische Reduktion symmetrisch gebauter Anionen manche Probleme auf. Die direkte Polarographie der Sulfat- und Silikationen kann in erster Linie aus diesem Grund nicht verwirklicht werden. Es entstehen Schwierigkeiten unter anderen auch mit den Germanium(IV), Molybdän(VI) und Wolfram(VI) enthaltenden Anionen. Die polarographische Reduktion des Anions mit vierwertigem Germanium verläuft nur in jenem Fall, wenn das einfache Germanation — bei entsprechendem pH — zu einem minder symmetrischen Polygermanat, oder zu einem hochmolekularen Komplex umgesetzt wird. Ganz ähnlich ist die Lage mit den Molybdat- und Wolframationen. In neutralen oder alkalischen Lösungen, in welchen aller Wahrscheinlichkeit nach ihre einfache hydratierte Ionen vorhanden sind, werden sie an der tropfenden Quecksilberelektrode nicht reduziert [1]. Dagegen in Lösungen, wo sie sich schon zu Polysäuren umsetzen, können sie kathodisch reduziert werden [2, 3]. Das oszillographische Verhalten von Molybdän und Wolfram ist den obigen, aus der Polarographie bekannten Beobachtungen ähnlich.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden mit dem Polaroskop P 576 unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode durchgeführt. Das Molybdat liefert in 1 M- H_3PO_4 einen irreversiblen kathodischen Einschnitt, welcher schon bei der Konzentration 10^{-5} M entsteht (Abb. 1). Bei Molybdatkonzentrationen über $3 \cdot 10^{-4}$ M wird die Kurve deformiert und es entstehen

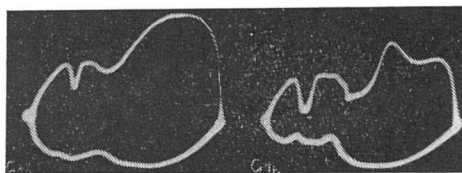


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven des MoO_4^{2-} in 1 M- H_3PO_4 .
Konzentration: a) $1 \cdot 10^{-4}$ M; b) $6 \cdot 10^{-4}$ M.

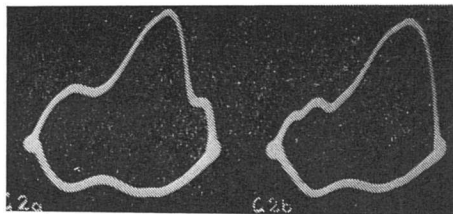


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven des MoO_4^{2-} in 1 M-KCl mit 0,1 M-HCl.
Konzentration: a) $1 \cdot 10^{-4}$ M; b) $5 \cdot 10^{-4}$ M.

weitere schwer definierbare Einschnitte. Ähnlich ist es in 1 M-H₂SO₄. Dagegen kann in einer Salzsäuregrundlösung noch bei solchen verhältnismässig grossen Molybdatkonzentrationen nur ein kleiner Einschnitt beobachtet werden.

In Grundlösungen von 1 M-KCl mit 0,1 M-HCl entsteht bei Molybdatkonzentrationen von 10⁻⁵ M bis 10⁻⁴ M vor dem negativen Endpunkt der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve ein Knick (Abb. 2a). Bei grösseren Molybdatkonzentrationen verschwindet dieser Knick, da der Endpunkt der Kurve bildet sich bei einem weniger negativen Potential aus (Abb. 2b).

Bei Wolframationen enthaltenden saueren Grundlösungen konnte eine ähnliche Erscheinung beobachtet werden (Abb. 3). Das Wolframat verursacht in einer Konzentration von 5 · 10⁻⁵ M vor der Wasserstoffausscheidung einen gut ausgebildeten Knick, welcher bei der Konzentration von 10⁻⁴ M sich zu einem scharfen Einschnitt ändert.

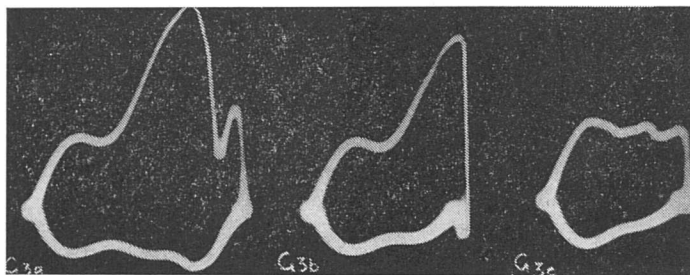


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven des WC_4^{2-} in 1 M-HCl.
Konzentration: a) 5 · 10⁻⁷ M; b) 1 · 10⁻⁵ M; c) 1 · 10⁻³ M.

Die Tiefe der erwähnten Einschnittes ist von der Salzsäurekonzentration in der Grundlösung abhängig. Bei einer Wolframatkonzentration von 10⁻⁵ M in 5 · 10⁻³ M-HCl ist der Knick kaum zu beobachten. Dagegen in 0,1 M-HCl entsteht ein tiefer Einschnitt. Dieser Einschnitt entsteht in 0,1 M-HCl mit 1 M-KCl schon bei einer Konzentration von 10⁻⁶ M. Mit zunehmender Wolframatkonzentration wird der Einschnitt schnell grösser und die Verschiebung des negativen Endpunktes nach links erfolgt schon bei einer Konzentration von 5 · 10⁻⁵ M. Die Abspaltung der Kurve vor dem negativen Endpunkt verläuft mit der Ausbildung eines Dornes (Abb. 3b).

In 1 M-HCl ist der erwähnte Einschnitt schon bei 10⁻⁷ M Wolframatkonzentration merkbar (Abb. 3a). Bei Konzentrationen über 5 · 10⁻⁶ M spaltet sich schon die Kurve ab und es entsteht ein „Dorn“ (Abb. 3b). In 1 M-HClO₄, 1 M-H₃PO₄ oder 1 M-H₂SO₄ sind diese Erscheinungen erst bei grösseren Konzentrationen sichtbar (Abb. 4). Die Abb. 4b

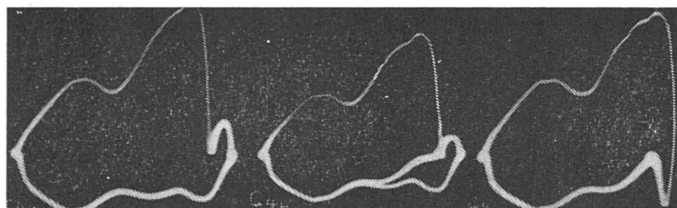


Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven des WO_4^{2-} in 1 M-H₂SO₄.
Konzentration: a) 1 · 10⁻⁵ M; b) 1 · 10⁻⁵ M; c) 6 · 10⁻⁴ M.

zeigt den Übergang von der Kurve mit einem Einschnitt zur Kurve mit einem „Dorn“. Diese Erscheinung wird bei kleineren Stromdichten beobachtet.

In saueren Wolframatlösungen zeigen sich bei grösseren Konzentrationen als 10^{-4} M — natürlich an den schon abgespalteten Kurven — ebenfalls irreversible kathodische Einschnitte (Abb. 4c). Der wesentliche Unterschied zwischen den in Grundlösungen von 1 M-HCl und 1 M-HCl mit 1 M-KCl erhaltenen Kurven besteht darin, dass in der salzfreien Lösung vier, dagegen in saurer Kaliumchloridlösung nur zwei Einschnitte entstehen. In Schwefelsäure und Phosphorsäure können am kathodischen Zweig hingegen je drei Einschnitte wahrgenommen werden.

Diskussion

In H_3PO_4 , H_2SO_4 und $HClO_4$, welche auf Grund ihres strukturellen Aufbaus mit Molybdationen Heteropolysäuren bilden können, entstehen gut ausgeprägte irreversible kathodische Einschnitte. Dagegen in HCl — wo die Bildungsmöglichkeit nur einer Isopolysäure besteht — ist nur ein kleiner Einschnitt zu beobachten (Abb. 2b). Dies ist bei verhältnismässig so grossen Konzentrationen, bei welchen schon die Isopolysäurebildung beginnt [4].

Ähnlich bietet nur das in Heteropolysäuren gebundene Molybdat einen gut messbaren irreversiblen kathodischen Einschnitt, der in 1 M- H_3PO_4 auch zur quantitativen Bestimmung angewendet werden kann (Abb. 1).

Die Deformierung der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven bei grösseren Molybdatkonzentrationen wird vermutlich von jenen Vorgängen verursacht, welche auch das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns komplizieren [5].

Hinsichtlich des Knicks an den Kurven des Molybdats in 1 M-KCl mit 1 M-HCl vor dem negativen Endpunkt, kann angenommen werden, dass dieser von einer katalytischen Wasserstoffabscheidung hervorgerufen wird (Abb. 2). Die Konzentration des Depolarisators ist hier noch immer verhältnismässig klein ($5 \cdot 10^{-4}$ M), die Verschiebung des Endpunktes kann also nicht von der Reduktion des Molybdats verursacht werden. Die Erscheinung kann dadurch erklärt werden, dass die Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber in Gegenwart von Molybdat abnimmt und dies hat schon bei verhältnismässig kleiner Konzentration zur Folge, dass sich die Kathode auf weniger negatives Potential umwandelt.

Diese Wirkung der Molybdationen kann in reinen Säuren oder in Grundlösungen, welche zu Polysäurebildung geeignete Ionen enthalten, nicht beobachtet werden. Auch diese Erfahrung bestätigt, dass der im vorigen beschriebene Prozess einen katalytischen Charakter besitzt. Nach früheren Festlegungen nimmt nämlich die Reduktionsvorgänge katalysierende Wirkung des Molybdats bei der Komplexbildung ab [6].

Gleicherweise können die Erscheinungen an den Kurven der Wolframationen in saurer Kaliumchlorid-Grundlösung erklärt werden. Die Wasserstoffabscheidung katalysierende Wirkung der Wolframationen wurde polarographisch schon mehrmals konstatiert [7, 8]. Auch die mit der Abspaltung verlaufende „Dornausbildung“ weist auf einen katalytischen Vorgang hin: P. Beran und J. Doležal [9] beobachteten bei der oszillopolarographischen Untersuchung der Platinmetalle ähnliche Erscheinungen und das Auftreten des „Dorns“ wurde einer katalytischen Wasserstoffabscheidung zugeschrieben. (Es soll bemerkt werden, dass die Lage des „Dorns“ am anodischen Teil der Kurve auf ihren Aufnahmen nicht völlig mit unseren Beobachtungen übereinstimmt.)

Es kann die Frage gestellt werden, warum die Grösse des katalytischen Wasserstoffeinschnittes von der Qualität der Säure abhängig ist. Unserer Meinung nach ist für dies

in erster Linie die Struktur, die Dissoziationkonstante der verwendeten Säure und die Ionenstärke der Lösung verantwortlich.

Die irreversiblen kathodischen Einschnitte in sauren Lösungen bei grösseren Wolframatkonzentration (Abb. 3c) können — ähnlich wie bei den Molybdatationen — der Reduktion des als Polysäure gebundenen Wolframats zugeschrieben werden. Diese Kurven sind aber zur quantitativen analytischen Bestimmungen nicht geeignet.

Zusammenfassung

Die Molybdat- und Wolframationen bieten Einschnitte in saueren Grundlösungen. Ist der Depolarisator in Form einer Isopolysäure anwesend, so treten an den Kurven mit Wasserstoffabscheidung verknüpfte katalytische Wasserstoffeinschnitte schon bei Konzentrationen 10^{-7} M.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВОЙ И ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. БОДОР, М. СЕНЕШ-МАЛЕЦКАЯ

Институт общей и неорганической химии Университета химической промышленности в Веспреме

Соли молибденовой и вольфрамовой кислоты дают в кислых средах зубцы на кривой $dE/dt = f_1(E)$. Если деполаризатор присутствует в растворе в форме изополи-кислоты, то образуется каталитический зубец и водород выделяется уже при концентрациях 10^{-7} M.

LITERATUR

1. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography II*, New York-London 1952, 461. —
2. Höltje R., Geyer R., *Z. anorg. allgem. Chem.* 246, 258 (1941). —
3. Souchay P., *Am. Chimie* 18, 73 (1943). —
4. Jacimirszkij K. B., Alekszejeva J. J., *Zhur. neorg. Khim.* 4, 819 (1959). —
5. El-Shany H. K., Issa R. M., Barakat M. F., *Egypt. J. Chem.* 2, 91 (1959). —
6. Kolthoff I. M., Parry E. P., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5315 (1951). —
7. Heyrovský J. M., *Bull. soc. chim. France* 41, 1224 (1927). —
8. Bodor E., 50th Univ. Conf. Soc. hungar. Chem. Budapest, May 1958. —
9. Beran P., Doležal J., *Collection* 23, 608 (1958).

Doz. Dr. Endre Bodor, Dr. M. Maleczki-Szeness, Veszprém, Institut für allgemeine und anorganische Chemie and der Universität für chemische Industrie.

Diskussionsbeiträge

- H. Berg fragt nach der Ursache der Dorne.
 E. Bodor sieht die Ursache in der Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung.
 H. Jehring und K. Micka sind der Meinung, dass die Deckschicht (vielleicht auch eine Schicht von H_2) eine Herabsetzung der Differenzialkapazität verursacht.
 M. Heyrovský ist dagegen der Ansicht, dass der Dorn das Fortsetzen des kathodischen Vorganges — die Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung — am anodischen Ast

bedeutet. Es wurde ja auch festgestellt, dass die an der Elektrode adsorbierte Wasserstoffschicht keinen bedeutenden Einfluss auf die Kapazität hat.

R. Kalvoda konstruiert nach den vorgeführten $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven den $E = f(t)$ Verlauf.

K. Micka fügt zu, dass nach dem Verlauf $E = f(t)$ ein Dorn als Folge des plötzlichen Herabsetzens der Wasserstoffüberspannung betrachtet werden.

V. Gladyshev fügt zu, dass die Elemente nach ihrem Verhalten im erwähnten Falle in zwei Gruppen geteilt werden können:

1. Elemente, die die Wasserstoffüberspannung herabsetzen und in denen sich Wasserstoff nicht auflöst (Se, As, Te, Ge) — es entsteht nur ein kathodischer Einschnitt,

2. Elemente, die die Wasserstoffüberspannung herabsetzen und den Wasserstoff auflösen (W, Mo) — es entsteht auch ein anodischer Dorn.