

Polarizácia elektródy do krajne pozitívnych potenciálov v oscilografickej polarografii striedavým prúdom*

V. P. GLADYŠEV

Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata, Polarografický ústav Československej akadémie vied, Praha

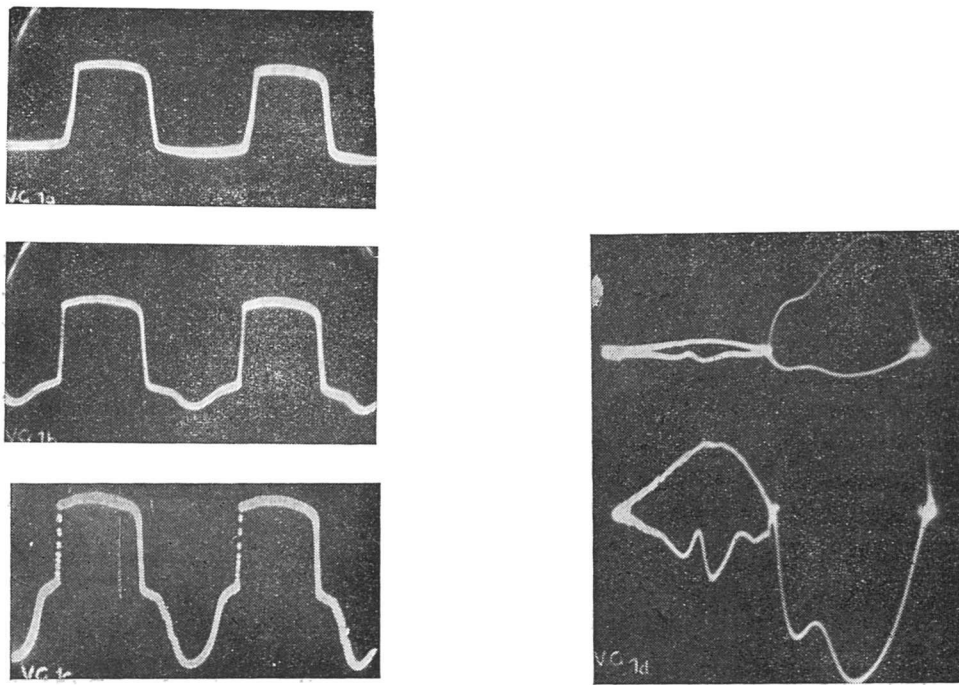
Donedávna sa predpokladalo, že rozsah potenciálov, v ktorom sa môžu skúmať elektródové javy na ortuťovej elektróde za polarografických podmienok, je ohraničený potenciálmi anodickej oxydácie ortuti a redukcie katiónov vodíka alebo kovu. Avšak nedávno sa poukázalo, že za podmienok oscilografickej [1, 2] a klasickej polarografie [3, 4] je možné skúmanie javov na ortuťovej elektróde aj pri pozitívnejších potenciáloch, než je potenciál anodickej oxydácie ortuti. V predkladanej práci sa uvádzajú niektoré výsledky skúmania procesov pri polarizácii ortuťovej elektródy do krajne pozitívnych potenciálov pomocou oscilografickej polarografie striedavým prúdom [5].

Experimentálna časť

Oscilopolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$ sa registrovali na polaroskope P-576 [5] a oscilografe EO-7 s adaptérom pre získanie spomenutých kriviek [5]. Ako indikačné elektródy sa použili prúdová ortuťová elektróda [6] a elektróda s visiacou ortuťovou kvapkou [7]; ako nepolarizovateľná elektróda sa použila grafitová tyč o priemere 5 mm. Potenciály, merané spôsobom podľa [5], udávajú sa voči nasýtenej kalomelovej elektróde.

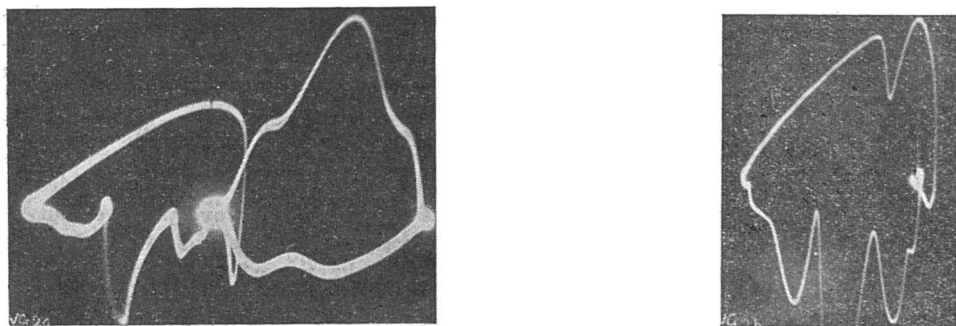
Pri zvyšovaní hustoty striedavého prúdu u , ktorý polarizuje ortuťovú elektródu, a pri zapnutí kladnej jednosmernej zložky prúdu získajú sa krivky $E = f(t)$ a $dE/dt = f_1(E)$, zodpovedajúce procesom, prebiehajúcim na ortuťovej elektróde v oblasti pozitívnejších potenciálov, než je potenciál anodickej oxydácie ortuti, a to do + 1,5 V aj viac (obr. 1). Tieto krivky sa môžu získať v 0,1 — 1 M kyslých a neutrálnych roztokoch chloridov, bromidov, ako aj v iných elektrolytoch. S prúdovou elektródou v základnom elektrolyte 0,1 M-HCl možno pozorovať krivky $dE/dt = f_1(E)$, pozostávajúce z dvoch častí: prvej — obmedzenej potenciálom oxydácie ortuti a redukcie katiónov vodíka; druhej — nachádzajúcej sa v rozmedzí potenciálov od 0 do + 1,5 V (obr. 1d). Na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou možno získať krivky $dE/dt = f_1(E)$ len pre oblasť potenciálov od 0 do + 1,5 až + 2,0 V (obr. 2). V anodickej vetve kriviek, nachádzajúcich sa v oblasti pozitívnych potenciálov, získaných v 0,1 M-HCl, sú dva charakteristické zárezy pri potenciáloch + 0,40 V a + 0,80 V. Katodická vetva kriviek má oválny tvar bez zárezov a priehlbní. Analogický tvar majú oscilopolarografické krivky roztokov kyslých a neutrálnych chloridov a bromidov. Zvýšenie koncentrácie základného elektrolytu z 0,01 M na 1 M aj viac spôsobuje zmenšenie hĺbky zárezov v anodickej vetve krivky a prakticky nepôsobí na ich polohu voči osi potenciálov. Pri práci s elektródou s visiacou ortuťovou kvapkou sa pozorovalo, že zmenou potenciálu od kladných hodnôt k záporným sa poten-

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



Obr. 1. Oscilpolarografické krivky $E = f(t)$ 0,1 M-HCl získané pri polarizácii prúdovej ortuťovej elektródy striedavým prúdom.
 a) 0,8 mA; b) 3,4 mA; c) 6,4 mA; d) oscilpolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$ získané za tých istých podmienok pri prúde 6,4 mA.

ciál elektródy v chloridových a bromidových roztokoch posúva spočiatku k negatívnejším potenciálom, než sú potenciály kalomelovej a merkurobromidovej elektródy, a len potom sa dosiahne hodnota potenciálov spomenutých elektród (obr. 2). Potenciály dvoch charakteristických anodických zárezov sú prakticky rovnaké pre chloridy, bromidy a azidy.



Obr. 2. Oscilpolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$ získané na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou.
 a) 1 M-KCl, prúd 5,3 mA; b) 10^{-3} M-KMnO₄ v 0,1 M-HCl, prúd 0,8 mA.

V roztokoch síranov, fosforečnanov, fluoridov, ako aj v iných elektrolytoch krivky $dE/dt = f_1(E)$ v oblasti kladných potenciálov nemajú zárezy v anodickej časti. Krivky $dE/dt = f_1(E)$, pozorované v rozmedzí potenciálov 0 až +1,5 V v roztokoch chloridov a bromidov, obsahujúcich rozpustený vzdušný kyslík, ako aj v roztokoch, z ktorých sa prebublávaním dusíkom alebo vodíkom kyslík odstránil, sú rovnaké. Zvyšovaním teploty z 20 °C na 80 °C sa tvar kriviek nemení.

V základnom elektrolyte 0,1 M-HCl sa sledovalo chovanie viacerých organických a anorganických látok. Efekty, vyvolané na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ organickými látkami, pozorujú sa na prúdovej ortuťovej elektróde, avšak nie na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou. Efekty anorganických látok sú výraznejšie na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou. Mnoho skúmaných látok dáva na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ v oblasti pozitívnych potenciálov výrazné zárezy, zodpovedajúce reverzibilným a ireverzibilným dejom. Difenylamín poskytuje dva katodické a anodické zárezy pri potenciáloch +0,35 V a +0,60 V (obr. 3a). Benzidín a tolidíny majú jeden reverzibilný zárez pri potenciáloch +0,47 V a +0,50 V (obr. 3b). Ireverzibilné katodické zárezy majú anilín, dimetylanilín a dietylanilín pri +0,4 V, 2-chlóranilín pri +0,7 V. Zárezy na katodickej vetve kriviek poskytujú arylmetánové farbivá, kyseliny sulfamínové, benzénsulfonany, redoxné indikátory setoglaucín a erioglaucín, ako aj iné látky.



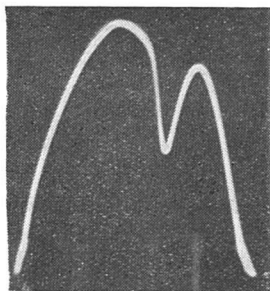
Obr. 3. Oscilopolarografické krivky $dE/dt = f_1(E)$.

a) $5 \cdot 10^{-3}$ M difenylamín; b) $5 \cdot 10^{-3}$ M benzidín v 0,1 M-HCl na prúdovej elektróde polarizovanej na stranu pozitívnych potenciálov.

Druhá skupina organických zlúčenín dáva efekty, ktoré sa prejavujú tým, že nastáva zmenšenie prvého výčnelku na anodickej vetve krivky a vyrovnávanie prvého anodického zárezu. Podobne sa chovajú aminofenoly, alkylamíny a arylamíny, polyfenoly, kyseliny aminobenzoové, morfín, narkotín, aminopyridíny, kyseliny 1-naftyloctová, 2-indolyloctová, 2-indolylpropiónová a iné.

Pri látkach, ktoré poskytujú zárezy na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ v oblasti pozitívnych potenciálov (benzidín, difenylamín, anilíny, tolidíny), je medzi hĺbkou zárezu a koncentráciou obvyklá závislosť [5], na základe ktorej možno ich kvantitatívne stanovovať na prúdovej elektróde v koncentračnom rozsahu 10^{-3} — 10^{-2} M/l.

V prítomnosti anorganických oxidačných činidiel (manganistany, peroxodvojsírany, peroxyd vodíka, trojmočné zlato), ktoré reagujú s ortuťou za vzniku ortuťných iónov, na katodickej vetve krivky $dE/dt = f_1(E)$ vzniká zárez pri potenciáli prvého anodického zárezu +0,40 V (obr. 2b). Podobne sa chovajú anióny, tvoriace slaborozpustné zlúčeniny s ortuťnými iónmi: sírany, fosforečnany, volfrámány, arzenitany, anióny organických

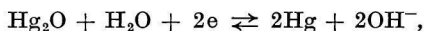


Obr. 4. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$ 10^{-3} M síranu v 0,1 M-HCl, získaná na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou pri jej polarizácii na stranu pozitívnych potenciálov.

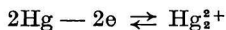
kyselín (štaveľovej, vínnej, citrónovej, benzoovej, salicylovej, komplexonu I a III a iných) (obr. 4). Pri síranovom anióne v koncentračnom rozsahu 10^{-4} — 10^{-3} M/l je lineárna závislosť medzi hĺbkou zárezu a koncentráciou v základnom elektrolyte 0,1 M-HCl, čím sa umožňuje jeho kvantitatívne stanovenie na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou. Anióny chlorečnanový, bromičnanový a jodičnanový dávajú zložitejšie efekty, keďže na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ sú pozorovateľné dva-tri zárezy.

Diskusia

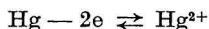
Rovnaké potenciály dvoch anodických zárezov na krivkách $dE/dt = f_1(E)$, získaných anodicou polarizáciou ortuťovej elektródy v roztokoch chloridov, bromidov a azidov, ako aj nezávislosť potenciálov týchto zárezov od koncentrácie elektrolytu, poukazujú na to, že deje na ortuťovej elektróde prebiehajú nezávisle od povahy základného elektrolytu. Z oscilopolarografických kriviek vyplýva, že prvým dejom pri anodickej polarizácii elektródy je vznik kalomelu alebo zodpovedajúcej ťažkorozpustnej zlúčeniny iónov ortuti s aniónom elektrolytu. Pri pozitívnejších potenciáloch ortuťová elektróda je obalená vrstvou príslušnej zlúčeniny. Posun potenciálu elektródy pri katodickej polarizácii od +1,5 V k záporným hodnotám až po potenciál -0,15 V, zodpovedajúci reakcii



poukazuje na to, že pri anodickej polarizácii elektródy vzniká kyslíčnik ortuťný, po redukcii ktorého potenciál klesá až po potenciál kalomelovej (merkurobromidovej) elektródy. Dejom, ktorý obmedzuje krivku $dE/dt = f_1(E)$ pri potenciáli +1,4 V, môže byť vylučovanie kyslíka na elektróde, keďže potenciál tohto deja je rovnaký pre rozličné elektrolyty. Makroskúškami sa zistilo, že pri anodickej polarizácii vznikajú kyslíčniky ortuti, čo už prv pozoroval J. O'M. Bockris [8]. Uvedené okolnosti dovoľujú predpokladať, že anodické zárezy na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ môžu zodpovedať oxydácii ortuti:



pri + 0,4 V a



pri + 0,8 V, ktorá prebieha pod vrstvou kalomelu. Ďalej pod vrstvou kalomelu vzniká kysličníková vrstva. Na katodickéj vetve krivky, zodpovedajúcej oblasti potenciálov, pri ktorých sa táto vrstva vyskytuje, nepozorovať nijaké deje, ktoré by súviseli s oxidáciou ortuti a s redukciovou ortuti. Za prítomnosti oksydočadiel alebo aniónov, tvoriacich ťažkorozpustné zlúčeniny s ortuťnými iónmi, zvyšuje sa ich koncentrácia pri povrchu a pozoruje sa reverzibilný katodický zárez, hĺbka ktorého je úmerná koncentrácii depolarizátora. Neprítomnosť dvoch vyšetrovaných oxydačných dejov v prípade síranu a iných aniónov možno vysvetliť vznikom hustejšej vrstvy na povrchu elektródy. Na rozdielnu povahu vrstiev, vznikajúcich na elektróde v prostredí chloridov a síranov, poukazujú práce W. Kemulu [4]. Neprítomnosť efektov organických zlúčenín, pozorovaná na prúdovej elektróde, ako aj na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou, pravdepodobne súvisí s ťažkosťami ich difúzie povrchovou vrstvou. Efekty vyvolané anorganickými látkami súvisia s iónmi ortuti a možno ich pozorovať aj na elektróde s visiacou ortuťovou kvapkou, ktorá je obalená povrchovou vrstvou.

Preložil A. Sedlák

Súhrn

V roztokoch HCl a HBr možno ortuťovú elektródu polarizovať až k potenciálom + 1,5 V. Na takto vzniknutých krivkách možno pozorovať oxidácie niektorých organických zlúčenín. Rovnako aj niektoré anióny, ako SO_4^{2-} a PO_4^{3-} , spôsobujú na týchto krivkách zárezy.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДА К ЭКСТРЕМАЛЬНО ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛАМ В ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

В. П. Гладышев

Казахский государственный университет, Алма-Ата, Полярнографический институт Чехословацкой академии наук, Прага

При поляризации ртутного электрода переменным током можно регистрировать осциллографические кривые $dE/dt = f_1(E)$ для области потенциалов более положительных, чем потенциал анодного окисления ртути до + 1,5 — + 2,0 в. Возможно наблюдать процессы окисления органических соединений и деполаризацию ртутного электрода окислителями (MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 , Au^{3+}) и анионами, образующими труднорастворимые соединения с ионами закисной ртути (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $(\text{COO})_2^{2-}$), а также проводить их количественные определения.

DIE POLARISATION DER ELEKTRODE ZU EXTREM POSITIVEN
POTENTIALEN IN DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE MIT
WECHSELSTROM

V. P. Gladyšev

Kazakische Staatsuniversität, Alma-Ata, Polarographisches Institut
an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

In Lösungen von HCl und HBr kann die Quecksilberelektrode bis zu Potentialen von + 1,5 V (GKE) polarisiert werden. An den oszillopolarographischen Kurven können so Oxydationen verschiedener organischer Verbindungen beobachtet werden. Auch einige Anione wie SO_4^{2-} , PO_4^{3-} u. a. bieten an diesen Kurven Einschnitte, die zu analytischen Zwecken ausgenützt werden können.

LITERATÚRA

1. Gladyšev V. P., *Tezisy dokladov na VIII Mendelejevskom sjezde po obščej i prikladnoj chimii, sekcija elektrochimii*, 61. Moskva 1959.
2. Roždestvenskaja Z. B., Gladyšev V. P., *Učenyje zapiski Kazachskogo gosudarstvennogo universiteta* **44**, *Chimija*, vyp. 23 (1959).
3. Kuwana T., Adams R. N., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 51 (1959).
4. Kemula W., Kublik Z., Taraszewska J., *Bulletin de l'Académie Polonaise des Sci., Ser. sci. chim.* **8**, 269 (1960).
5. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*. Akademie-Verlag, Berlin, 90, 1960.
6. Fischerová E., Fischer O., *Chem. zvesti* **14**, 743 (1960).
7. Micka K., *Chem. listy* **55**, 474 (1961).
8. Bockris J. O'M., Parsons R., *Collection* **12**, 333 (1947).

Do redakcie došlo 26. 9. 1961

Adresa autora:

V. P. Gladyšev, Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata.