

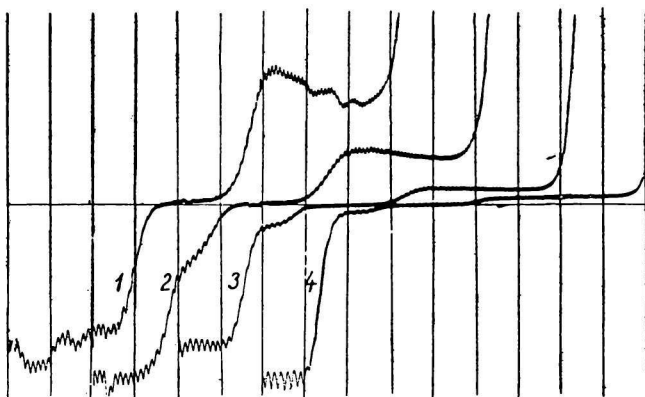
POLAROGRAFICKÁ STUDIE DITHIONIČITANU SODNÉHO

VLADIMÍR ČERMÁK

Laboratoř fyzikální chemie Československé akademie věd v Praze

V obou předchozích sděleních probrali Koutecký a Hanuš metody, kterými se řeší v polarografii problémy předřazených a následných reakcí. Úkolem mého sdělení je ukázat na konkrétním případě, jak se jejich výsledky aplikují jednak při kontrole správnosti mechanismů, jimiž se vykládají experimentální data, jednak při výpočtu rovnovážných a rychlostních konstant.

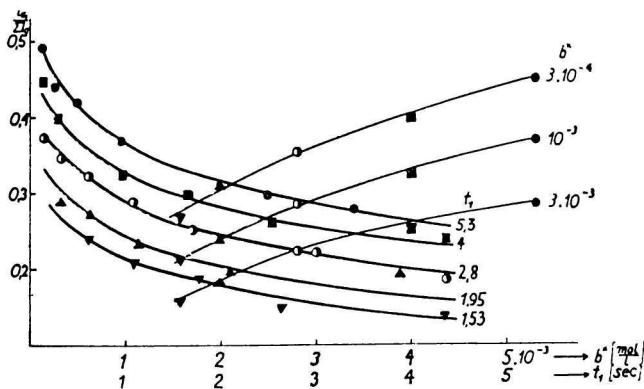
Takovým příkladem je polarografické chování dithioničitanu sodného, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, v neutrálních nebo alkalických pufovaných vodných roztocích. V tomto prostředí vzniká při teplotách blízkých 0°C jen jedna anodická vlna (proud i_{a2}) [1, 2, 3]. Vlna má difusní charakter a je přímo úměrná koncentraci dithioničitanu. Roste-li teplota, objevuje se nová, negativnější anodická vlna (proud i_{a1}) a zároveň vždy stejně veliká vlna katodická (proud $i_{kat} = i_{a1}$) (obr. 1). Obě tyto vlny při ochlazení zase mizí. Poměr proudů první anodické



Obr. 1. Závislost anodických a katodických vln dithioničitanu sodného na teplotě. $0,1\text{ N NaOH}$, $3 \cdot 10^{-3}\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Křivka (1) $t = 65^\circ$, (2) 45° , (3) 30° , (4) 15°C .

vlny k celkovému limitnímu anodickému proudu $\frac{i_{a1}}{\sum i_a}$ se zvětšuje s rostoucí teplotou v mezích od 0 do 1, s rostoucí dobou kapky při konstantní průtokové rychlosti a zmenšuje se při vzrůstu koncentrace (obr. 2). Je-li poměr $\frac{i_{a1}}{\sum i_a}$ malý, je proud i_{a1} , a tedy také i_{kat} úplně kinetický. Suma obou anodických proudů má stále charakter difusní a je přímo úměrná koncentraci $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

Polarografické chování $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ v roztocích o pH větším než 7 je tedy zajímavé výskytem anodické a katodické vlny kinetického charakteru, jejíž výšku v poměru k celému anodickému proudu ovlivňuje velmi zřetelně teplota, doba kapky a koncentrace depolarisátoru. Takové chování ukazuje, že



Obr. 2. Závislost poměru $\frac{i_{a1}}{\sum i_a}$ na koncentraci při konstantní době kapky a na době kapky při konstantní koncentraci. Teplota 40 °C.

vlastnímu elektrodovému ději je předřazena chemická reakce v okolí elektrody, která poskytuje omezenou rychlostí elektroaktivní produkty. Může jít v tomto případě

1. o tvorbu isomeru reakcí $D \rightarrow D_x$
2. o disproportionaci $D \rightarrow A + B$,
3. o rozpad dimeru na dva monomery reakcí $D \rightarrow 2M$.

D	anion $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, dimer,
D_x	isomerní anion,
A	sloučenina S^{+IV} ,
B	sloučenina S^{+II} ,
M	monomer $\bullet \text{SO}_2^-$.

Ve všech případech musí být rovnováhy $D \rightleftharpoons D_x$, $D \rightleftharpoons A + B$, $D \rightleftharpoons 2M$ posunuty převážně vlevo, protože proudy i_{a1} a i_{kat} jsou kinetické, t. j. rovnovážné koncentrace látek D_x , A, B a M jsou velmi malé.

První případ je vyloučen proto, že by se nedalo vysvětlit zmenšování první anodické vlny v poměru k celkovému anodickému proudu při vzrůstu koncen-

trace. Vratné reakce $D \rightleftharpoons D_x$ jsou monomolekulární a obě rychlosti závisí na koncentraci stejným způsobem.

V druhém případě je zpětná reakce, při níž vzniká dimer, bimolekulární a její rychlost by se při vzrůstu koncentrace dithioničitanu zvětšovala. Výsledná rychlost rozpadu dimeru, a tedy také poměrná výška první anodické vlny by se proto při vzrůstu koncentrace zmenšovala. Při disproportionaci v okolí elektrody, která by nejpravděpodobněji vedla k aniontům SO_3^- a SO_2^- nebo primárně k SO_2 a SO_2^- , však nevznikají takové látky, které jsou podle dosud známých vlastností schopny dávat katodickou a anodickou vlnu v neutrálním a alkalickém prostředí.

Třetí schema podává výklad uspokojivě. Zpětná reakce tvorby dimeru je bimolekulární a rozpad dimeru na dva monomery, volné radikály, které velmi rychle rekombinují, je přijatelný. Je ve shodě s polarografickým chováním dithioničitanu také v kyselém prostředí a hodí se dobře i k výkladu polarografických vln kyseliny siřičité, která s kyselinou dithioničitou tvoří značně komplikovaný systém chemických a elektrodových reakcí. Volný radikál $\bullet SO_2^-$ se může jak redukovat, tak oxydovat, a protože jeho množství na elektrodě je dáno rychlostí rozpadu dimeru, mají anodická a katodická vlna kinetický charakter.

Bylo-li s dostatečnou jistotou zjištěno, že kinetické vlny dává monomer, očekává se od matematického řešení, že odvodí všechny parametry, na nichž závisí výška kinetického proudu, a umožní určit rovnovážnou a rychlostní konstantu tvorby monomeru.

Hanuš odvodil přibližnou metodou a Koutecký exaktně [4], že velikost kinetického proudu $i_{a1} = i_{kat}$, vyjádřená poměrem $\frac{i_{a1}}{\sum i_a} = \frac{i}{i_d}$, je funkcí rychlostní konstanty tvorby monomeru k , rovnovážné konstanty $K = \frac{[D]}{[M]^2}$, doby kapky t_1 a koncentrace dimeru b^* . Tato závislost má tvar:

$$p = \frac{i_{a1}}{\sum i_a} = \frac{i}{i_d} = f(\xi); \quad \xi = \frac{\sqrt{\frac{4}{7} k t_1}}{\sqrt{b^* K}}$$

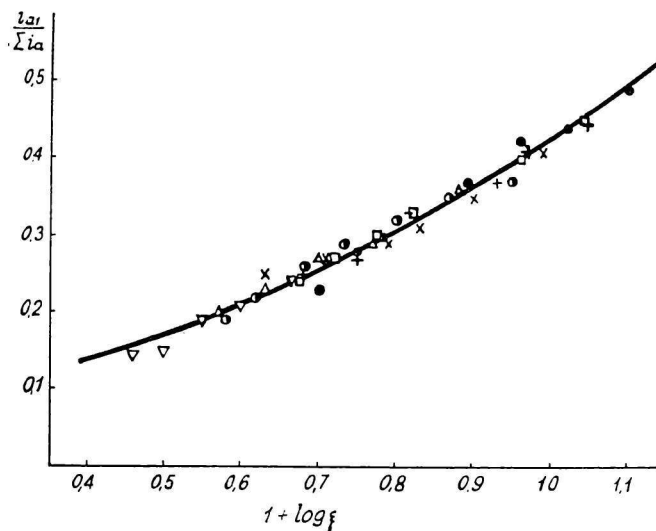
Zná-li se parametr ξ , může se provést první verifikace správnosti výkladu vln. Musí platit, že poměr směrnic závislosti poměru p na době kapky při konstantní koncentraci a na koncentraci při konstantní době kapky se má rovnat $-2 b^*/t_1$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t_1}\right)_{b^*} = \frac{df}{d\xi} \frac{1}{2} \frac{\xi}{t_1} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial b^*}\right)_{t_1} = \frac{df}{d\xi} \left(-\frac{1}{4}\right) \frac{\xi}{b^*}$$

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t_1}\right)_{b^*}}{\left(\frac{\partial p}{\partial b^*}\right)_{t_1}} = -2 \frac{b^*}{t_1}$$

To je v mezích experimentálních chyb splněno.

K přesnějšímu ověření a k výpočtu konstant je třeba znát numericky funkční závislost parametru ξ a poměru p . Je-li vyčíslena, může se pro zvolenou experimentálně dosažitelnou hodnotu poměru p vždy určit odpovídající ξ a konečně poměr $\frac{k}{\sqrt{K}}$, dosadí-li se do výrazu pro ξ za b^* a t_1 experimentální veličiny, při nichž se poměr p rovná zvolené hodnotě. Pro různý poměr p a odpovídající dvojice b^* a t_1 musí být $\frac{k}{\sqrt{K}} = \frac{7}{4} \xi^2 \frac{\sqrt{b^*}}{t_1}$ stále konstantní. Dále se musí krýt co nejvíce teoretická a experimentální křivka závislosti $p = f(\xi)$, sestrojená výpočtem ξ z definiční rovnice, dosadí-li se za $\frac{k}{\sqrt{K}}$ vypočtená průměrná hodnota a za b^* , t_1 a p příslušné sobě odpovídající experimentální veličiny. Obě křivky jsou na obr. 3, K sestrojení teoretické křivky



Obr. 3. Teoretická a experimentální závislost $\frac{i_{a1}}{\sum i_a} = f(\xi)$.

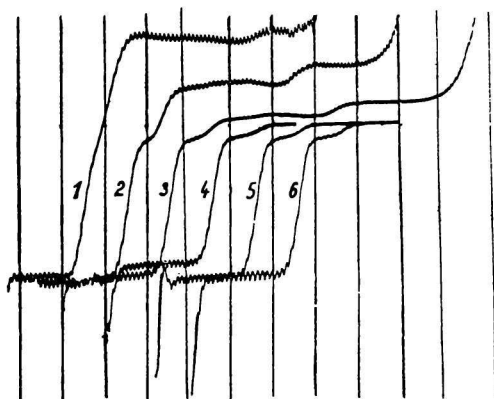
bylo použito výsledků přesného řešení. Poměr p se měnil od 0,44 do 0,14, doba kapky t_1 od 4,9 do 1,53 s a koncentrace b^* od $1,2 \cdot 10^{-4}$ do $5,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Shoda je vzhledem k experimentálním chybám při určování poměru p velmi dobrá.

Poměr obou konstant $\frac{k}{\sqrt{K}}$ má při $t = 40^\circ \text{C}$ hodnotu $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \text{ l}^{-\frac{1}{2}}$

Z teoretického zpracování plyne, že v tomto případě nelineárního problému se oddělené hodnoty k a K vypočítat nedají.

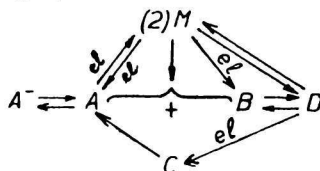
Předřazené chemické bimolekulární reakce se musí předpokládat při výkladu polarografického chování dithioničitanu i v kyselém prostředí. Systém těchto reakcí a dalších reakcí následných k elektrodovému ději je však značně komplikovaný.

V kyselém prostředí se objevuje ještě jedna, pozitivnější katodická vlna, která spojitě přechází v první anodickou, a výška obou katodických vln se stává závislou na pH (obr. 4). První vlna při poklesu pH roste a dosahuje celkové výšky anodických vln, druhá úplně mizí při $\text{pH} < 3,5$. Obě katodické vlny mají půlvolnové potenciály shodné s potenciály katodických vln H_2SO_3 a mají i některé jejich další vlastnosti [3]. Závislost jejich výšek na pH, kon-



Obr. 4. Závislost vln $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ na pH. pH: (1) 4, (2) 5, (3) 6, (4) 9, (5) 10, (6) 11).

centraci a teplotě je však jiná (obr. 5). Celé chování se dá vysvětlit schématem chemických a elektrodových reakcí:



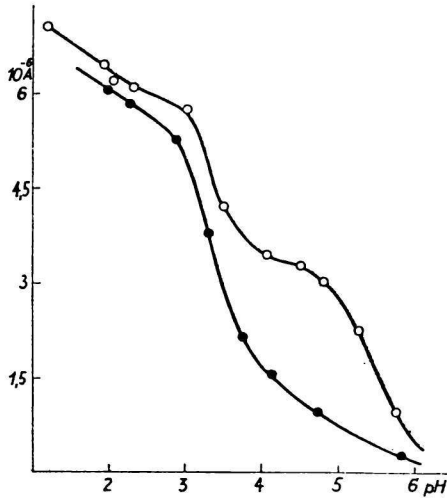
v němž podle kyselosti roztoku značí:

A
A⁻
B
D
M
C

SO₂,
HSO₃⁻, SO₃²⁻,
H₂SO₂, SO₂²⁻,
H₂S₂O₄, S₂O₄²⁻,
•HSO₂, •SO₂⁻,
H₂S₂O₅, S₂O₅²⁻,

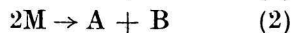
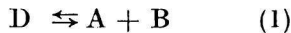
→^{el}

reakci na elektrodě spojenou s přenosem elektronů.

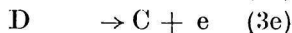


O br. 5. Závislost výšky první katodické vlny kyseliny siřičité (○) a dithioničité (●) na pH.
10⁻³M H₂SO₃; 9 · 10⁻⁴ M H₂S₂O₄. Teplota 4 °C.

Jednotlivé chemické reakce jsou:



a reakce elektrodové:



První katodická vlna je jednoelektronovou redukcí A na M. Rovnovážná koncentrace A v roztoku je velmi malá, ale přesto se vytvoří vlna, protože A stále vzniká v reakční vrstvě u elektrody porušováním rovnováhy $D \rightleftharpoons A + B$ a reakcí $2M \rightarrow A + B$. Rychlost zpětné reakce $A + B \rightarrow D$ je větší při vyšší koncentraci D, a proto výška této kinetické vlny nezávisí přímo úměrně na koncentraci. Celkový děj na elektrodě probíhá formálně podle rovnice: $D + 2e \rightarrow 2B$, ale přímo se redukuje ve skutečnosti A.

Druhá katodická vlna je redukcí $M + e \rightarrow B$. Vzniká teprve tehdy, když celkové množství B, produkované na elektrodě sledem reakcí 1, 1e, 231, 1e je menší než reakcemi 1, 1e, 2e. Při vyšší teplotě se uplatňuje i reakce $D \rightarrow 2M$ a druhá vlna se značně zvyšuje, protože se zvětšuje celkové množství monomeru na elektrodě. Spojitý přechod první katodické vlny v první anodickou značí, že reakce 1e je polarograficky reversibilní. Positivnější anodická vlna je oxydací D podle reakce 3e.

Schema uspokojivě vysvětluje i vlny kyseliny siřičité v roztocích o různém pH a opravuje dosavadní výklady [5, 6]. Rozdíl je v tom, že hlavní látkou v celém roztoku je nyní A, resp. A^- a ne D jako v případě dithioničitanu. Závislost výšky první vlny na pH je jiná, má tvar nejméně s třemi inflexy a jen při pH větším než 4 se podobá disociační křivce (obr. 5). Ačkoliv vlastní elektrodový děj je jednoelektronová redukce $A + e \rightarrow M$, je vlna při pH asi 1,5 vysoká tak, jako by elektrodová reakce byla formálně $A + 2e \rightarrow B$. Ve skutečnosti probíhají postupně reakce 1e, 231, 1e. Výška vlny klesá v méně kyselém prostředí proto, že rychlost reakcí 2, 3 a 1 se zmenšuje, počínají-li reagovat anionty místo nedisociovaných kyselin. Průběh obou křivek na obr. 5 je rozdílný, neboť u kyseliny siřičité se uplatňuje i reakce $A + B \rightarrow D$. Při pH větším než 4 začíná výšku první vlny limitovat reakce 4 a vlna se stává zřetelně kinetickou. Druhá vlna je zase redukce $M + e \rightarrow B$.

Podrobnější diskuse chování vln kyseliny dithioničité a siřičité v kyselých roztocích je dosti složitá a bude se jí zabývat zvláštní publikace.

Souhrn

Polarografické chování dithioničitanu sodného v neutrálním a alkalickém prostředí je příkladem pro elektrodový děj, v němž se uplatňuje v okolí elektrody reakce $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2 \cdot SO_2^-$, t. j. rozpad dimeru na dva monomery. Byly srovnány výsledky teoretického řešení s experimenty a zjištěna dobrá shoda, která potvrzuje předpoklad rovnováhy $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \cdot SO_2^-$ v roztocích a dává možnost vypočítat poměr rychlostní konstanty rozpadu dimeru k a rovnovážné konstanty $K = [D]/[M]^2$. Bylo navrženo reakční schema, které je schopno vysvětlit polarografické chování dithioničitanu i v kyselých roztocích a zároveň i mechanismus elektrodových dějů kyseliny siřičité.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИОНОВОКИСЛОГО НАТРИЯ

ВЛАДИМИР ЧЕРМАК

Лаборатория физической химии Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

Полярографическое поведение дитионовокислого натрия в нейтральной и щелочной среде является примером электродного процесса, при котором в окрестности электрода протекает реакция $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2SO_2^-$, то есть распадение димера на два мономера.

Результаты теоретического решения сравнивались с экспериментами и найдено хорошее согласие, которое подтверждает предполагаемое равновесие $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2SO_2^-$ в растворах и позволяет вычислить отношение константы скорости разложения димера и константы равновесия $K = [D]/[M]^2$. Была предложена схема реакции, способная объяснить полярографическое поведение дитионата и в кислых растворах и одновременно и механизм электродных процессов у сернистой кислоты.

POLAROGRAPHISCHE STUDIE DES NATRIUMDITHIONITS

VLADIMÍR ČERMÁK

Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Das polarographische Verhalten des Natriumdithionits in neutralem und alkalischem Medium ist ein Beispiel für einen Elektrodenvorgang, in welchem sich in der Elektrodenumgebung die Reaktion $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2 \cdot SO_2^-$ geltend macht, d. h. für den Zerfall eines Dimers in zwei Monomere. Es wurden die Ergebnisse der theoretischen Lösung mit den Experimenten verglichen und eine gute Übereinstimmung festgestellt, die die Voraussetzung des Gleichgewichts $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \cdot SO_2^-$ in Lösungen bestätigt und die Berechnung des Verhältnisses der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Dimers k und der Gleichgewichtskonstante $K = [D]/[M]^2$ ermöglicht. Es wurde ein Reaktionsschema vorgeschlagen, das fähig ist das polarographische Verhalten des Dithionits auch in sauren Lösungen und gleichzeitig auch den Mechanismus der Elektrodenvorgänge der schwefeligen Säure zu erklären.

LITERATURA

1. Čermák V., Disertace, Přírodovědecká fakulta Karlovy university, Praha 1949.
2. Furness W., J. Soc. Dyers Colour. 66, 270 (1950).
3. Čermák V., dosud nepublikováno.
4. Hanuš V., Koutecký J., Chem. listy 48, 1446 (1954).
5. Miller C. S., Kolthoff I. M., J. Amer. Chem. Soc. 63, 2818 (1941).
6. Foffani A., D'All Aglio G., Ric. Sci. Supl. 22A, 107 (1952).

OPRAVA

V článku prof. Gregora o aktívnych hlinkách, uverejnenom v 8. čísle Chemických zvestí, znejú správne údaje o literárnych prameňoch na str. 476 takto: prameň č. 12: Janák P. Michalovský halloysit Stavivo č. 12 (1953), prameň č. 13: Zprávy Ústavu pro nerudný průzkum atd.