

**POLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM REDUKCIE MOLYBDÁTOVÝCH IÓNOV
V ROZTOKU KYSELINY SÍROVEJ ZA PRÍTOMNOSTI PEROXYDU
VODÍKA***

JAROSLAV BENEŠ

Katedra fyzikálnej chémie Vysokej školy chemicko-technologickej v Pardubiciach

Kinetické prúdy prvýkrát pozorovali Brdička a Wiesner [1], ktorí opisali katalýzu peroxydovej vlny systému fero-ferihem a podali teoretickú interpretáciu tohto prípadu. V niekoľkých ďalších prácach [2—4] opisali rozliční autori kvalitatívne úplne zhodné chovanie pri iných zlúčeninách železa, všetko v alkalickéj oblasti pH. Súčasne Kolthoff a Parry [5] publikovali prípad katalýzy peroxydovej vlny železitými iónmi v silne kyslom (0,5 M- H_2SO_4) prostredí.

Na podklade teórie Kouteckého, zahrnujúcej rast kvapkovej elektródy a jej pohyb vzhľadom na roztok, možno v niektorých prípadoch [6—7] vyhodnotením katalytických polarografických prúdov stanoviť rýchlostné konštanty príslušných reakcií, ktorými sa produkty elektródových reakcií menia v roztoku späť na príslušné depolarizátory. Takto vypočítané hodnoty rýchlostných konštant súhlasia v medziach experimentálnych chýb s hodnotami, ktoré boli stanovené inými metódami.

Kolthoff a Parry [8—9] získali kinetické prúdy aj v systémoch peroxydu vodíka s molybdátom, volframátom a vanadátom.

V tejto práci boli preštudované pokusy Kolthoffove a Parryho v systéme H_2O_2 — molybdát v prostredí kyseliny sírovej a na podklade nameraných výsledkov boli vysvetlené niektoré zaujímavé javy, ktoré opisujú uvedení autori (maximum na vlnách kinetického prúdu). Bola preštudovaná aj možnosť výpočtu rýchlostnej konštanty reakcie peroxydu vodíka s molybdátom.

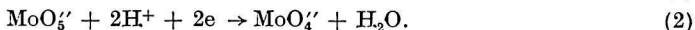
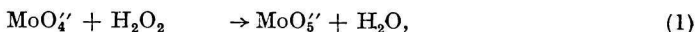
Výsledky I. M. Kolthoffa a E. P. Parryho [8—9]

Ióny molybdátu dávajú v roztokoch kyseliny sírovej (i v ostatných roztokoch minerálnych kyselín a v niektorých tlmivých roztokoch) v prítomnosti peroxydu vodíka kinetický prúd. Už pri pozitívnejších potenciáloch (150—300 mV proti nasýtenej kalomelovej elektróde) sa získa vysoká vlna katódového kinetického prúdu, charakterizovaná význačným maximom, ktoré nie je spôsobené vírením alebo adsorpčnými javmi. Vznik tohto maxima Kolthoff a Parry nevysvetlili. Vlny kinetického prúdu možno pozorovať pri $pH < 6$, keď je molybdát prítomný v polymerizovanej forme [10—15]. Autori vysvetľujú mechanizmus týchto vln kinetického prúdu tak, že molybdát reaguje s peroxydom vodíka v kyslom prostredí za vzniku permolybdátu, ktorý sa redukuje na ortuťovej kvapkovej elektróde na molybdát. Molybdát reaguje v okolí povrchu elektródy

* Diplomová práca, Ústav fyzikálnej chémie Matematicko-fyzikálnej fakulty UK, Praha 1953.

opäť s peroxydom vodíka a tým sa znova vytvára permolybdát. Merateľný kinetický prúd i pri takých malých koncentráciách molybdátu (10^{-7} — 10^{-6} M) je podmienený vysokou hodnotou rýchlostnej konštanty reakcie molybdátu s peroxydom vodíka.

Schému reakcie možno napísať takto:



Z konvenčných dôvodov sú MoO_4' a MoO_5' písané vo vzťahoch (1) a (2) v tejto forme, hoci je tu Mo prítomný v rozličných polymerizačných stupňoch. Za predpokladu, že mechanizmus pre vlny kinetického prúdu je opísaný rovnicami (1) a (2), podľa uvedených autorov je kinetický prúd daný vzťahom:

$$i_k = 2F\mu qk \cdot 10^3 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ [molybdát]}$$

Jednotlivé symboly majú obvyklý význam.

Pokusná časť

Pracovalo sa na Heyrovského polarografe, Zbrojovka, typ V 301 v obvyklom zapojení. Polarografické merania sa robili v Kalouskovej nádobke s referentnou nasýtenou merkursulfátovou elektródou. Potenciál tejto elektródy bol + 373 mV proti potenciálu štandardnej nasýtenej kalomelovej elektródy. Z polarografických roztokov sa kyslík odstraňoval prečisteným dusikom. Výtoková rýchlosť použitej kapiláry pri výške ortuťového rezervoára $h = 55$ cm bola $m = 0,00393$ g/s. Pri pokusoch s regulovanou dobou kvapky sa použilo elektromagnetické klepadlo [16]. Všetky merania sa robili v termostate typu Höppler, ktorého teplota bola udržiavaná na $25 \pm 0,1$ °C.

Použitie chemikálie mali čistotu p. a. Polarografované roztoky molybdátu boli pripravované príslušným riedením 10^{-3} M *p*-molybdátu amónneho $[(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_7 + 4\text{H}_2\text{O} - 02578 - \text{Schering} - \text{Kahlbaum A. G. Berlin}]$. Zhodné výsledky sa získali aj za použitia ďalších dvoch vzoriek, a to *p*-molybdátu amónneho p. a. — 6006 (Spolok pre chemickú a hutnú výrobu, n. p., Pardubice—Rybitví) a *p*-molybdátu amónneho (neznámeho pôvodu).

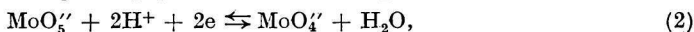
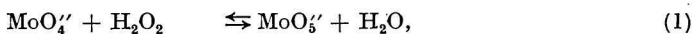
Výsledky a diskusia

Vlna kinetického prúdu systému molybdátu s peroxydom vodíka v 0,25 M kyseline sírovej je zobrazená na obr. 1. Krivka 1 ukazuje priebeh vlny kinetického prúdu v roztoku o zložení $8 \cdot 10^{-7}$ M molybdátu a 0,0516 M- H_2O_2 , zatiaľ čo krivka 2 ukazuje redukcii samého 0,0516 M- H_2O_2 . Krivka 3 je skutočný kinetický prúd, získaný odčítaním krivky 2 od krivky 1.

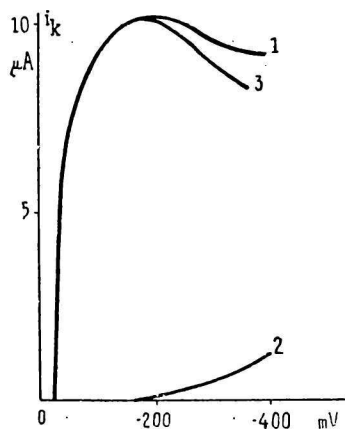
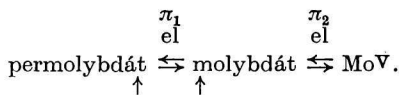
Z uvedeného vidieť, že pri veľkom relatívnom nadbytku peroxydu vodíka je vlna kinetického prúdu charakterizovaná vysloveným maximom. Potenciál, pri ktorom bolo toto maximum pozorované, závisí od koncentrácie základného elektrolytu (H_2SO_4) a je v rozmedzí —50 až —250 mV proti nasýtenej merkursulfátovej elektróde. Ako ukazuje obr. 2, toto maximum je dokonale reprodukovateľné.

Na podklade získaných experimentálnych výsledkov a všeobecných riešení

Kouteckého [17] možno vysvetliť maximum na vlnách uvažovaného systému. Doplnená schéma mechanizmu vln kinetického prúdu je:

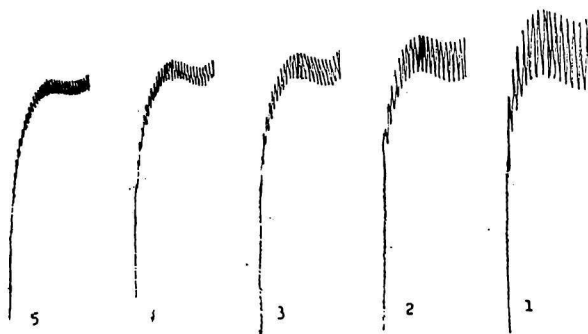


alebo prehľadnejšie:



Obr. 1. Vlna kinetického prúdu systému molybdátu s peroxydom vodíka v 0,25 M- H_2SO_4 .

1) $8 \cdot 10^{-7}$ M- MoO_4' + 0,0516 M- H_2O_2 , 2) 0,0516 M- H_2O_2 , 3) čistý kinetický prúd.



Obr. 2. Závislosť kinetického prúdu od výšky ortuťového rezervoára v 0,25 M- H_2SO_4 . Koncentrácia molybdátu $1 \cdot 10^{-6}$ M, koncentrácia peroxydu vodíka 0,0237 M, $t = 25^\circ\text{C}$, citl. 1 : 39,7. Krivky 1) $h = 35$ cm, 2) $h = 45$ cm, 3) $h = 55$ cm, 4) $h = 65$ cm, 5) $h = 75$ cm.

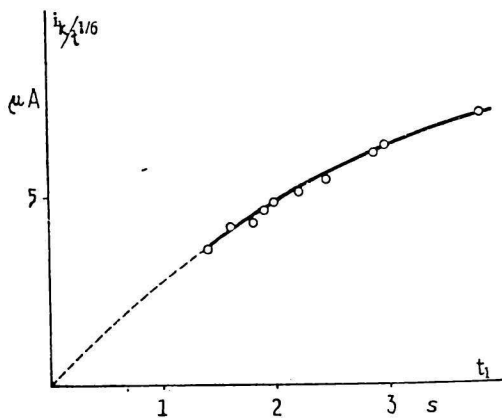
Permolybdát, ktorý vznikne reakciou medzi molybdátom a peroxydom vodíka v kyslom prostredí, redukuje sa na ortuťovej kvapkovvej elektróde na molybdát. Vzniknutý molybdát difunduje do roztoku, kde znova reaguje s peroxydom vodíka za vzniku permolybdátu. Rýchlosť reakcie medzi molybdátom a peroxydom vodíka je taká veľká, že ju nemožno stanoviť obvyklými metódami, a podmieňuje aj vznik kinetického prúdu. Maximum spôsobuje ďalší článok — redukcia Mo^{VI} na Mo^{V} . Keby totiž nedochádzalo k tejto elektródovej redukcii, nemohlo by maximum vzniknúť, pretože by sa forma, ktorá je schopná chemickej reakcie v roztoku (Mo^{VI}), neodčerpávala. Ak vzniká maximum, je to dôkazom toho, že nižší valenčný stupeň molybdénu (Mo^{V}) nereaguje už s peroxydom vodíka v roztoku za vzniku permolybdátu. Z toho vyplýva, že vznik maxima vln kinetického prúdu je podmienený rozdielnou hodnotou potenciálov π_1 a π_2 (π_1 je potenciál, pri ktorom dochádza k redukcii permolybdátu na molybdát, a π_2 potenciál, pri ktorom dochádza k redukcii Mo^{VI} na

Mo^V). Uvažujme prípad, keď π_1 a π_2 majú rovnaké (záporné) znamienko, ako je to v našom prípade, keď $|\pi_2| > |\pi_1|$. Pri nižších potenciáloch ($|\pi_1|$) všetok produkt elektródovej redukcie je chemickou reakciou prevádzaný na pôvodnú oxidovanú formu (permolybdát). Zvyšovaním potenciálu dôjdeme k tomu, že sa začne uplatňovať druhý stupeň elektródovej redukcie. Časť Mo^{VI} je zredukovaná na Mo^V, ktorý ako sme už uviedli, nereaguje s peroxydom vodíka a zvyšok Mo^{VI} reaguje s peroxydom vodíka v roztoku za vzniku permolybdátu. Z uvedeného je zrejmé, že dochádza k plynulému poklesu kinetického prúdu, čím je aj vysvetlené získavané maximum.

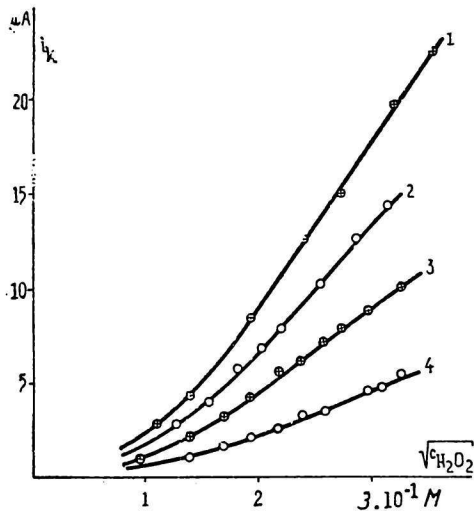
Pre výpočet rýchlostnej konštanty reakcie peroxydu vodíka s molybdom podľa všeobecných riešení Kouteckého [17] bolo potrebné preštudovať závislosť kinetického prúdu od doby kvapky a od koncentrácie peroxydu vodíka.

Vplyv doby kvapky pri konštantnej prietokovej rýchlosti na kinetický prúd bol preskúmaný pri konštantnej výške ortuťového rezervoára $h = 25$ cm a pri teplote 23 °C v 0,25 M kyseline sírovej. Doba kvapky t_1 bola regulovaná elektromagnetickým klepadlom.

Obr. 4 ukazuje zmenu kinetického prúdu na odmocniny z koncentrácie peroxydu vodíka v 0,25 M kyseline sírovej. Dalo sa očakávať [7], že kinetický prúd bude lineárne závisieť od odmocniny z koncentrácie peroxydu vodíka v celom rozsahu koncentrácií peroxydu vodíka. Z obr. 4 je však zrejmé, že kinetický prúd závisí lineárne od koncentrácie peroxydu vodíka asi do hodnoty



Obr. 3. Kinetický prúd — závislosť $i_k/t_1^{1/6}$ od doby kvapky t_1 , regulovanej elektromagnetickým klepadlom. Roztok $8 \cdot 10^{-7}$ M-MoO₄' + 0,048 M-H₂O₂ v 0,25 M-H₂SO₄, $h = 25$ cm, $t = 23$ °C.



Obr. 4. Závislosť kinetického prúdu od $\sqrt{c_{H_2O_2}}$ v 0,25 M-H₂SO₄.
1) $8 \cdot 10^{-7}$ M-MoO₄', 2) $6 \cdot 10^{-7}$ M-MoO₄',
3) $4 \cdot 10^{-7}$ M-MoO₄', 4) $2 \cdot 10^{-7}$ M-MoO₄'.

koncentrácie peroxydu vodíka 0,037 M, ako uvádzajú Kolthoff a Parry. Nad touto hodnotou je naopak priamo úmerný odmocnina z koncentrácie peroxydu vodíka.

Táto komplikovaná závislosť kinetického prúdu od koncentrácie peroxydu vodíka, resp. odmocniny z jeho koncentrácie a od doby kvapky pri konštantnej prietokovej rýchlosti je pravdepodobne spôsobená čiastočnou adsorpciou, ktorej dôkaz vyplynul zo štúdia $i - t$ kriviek.

Krivky $i - t$, ktoré boli získané oscilografickým vyšetrením závislosti prúdovej intenzity od času priebehom rastu jednej kvapky za konštantného potenciálu, majú tvar charakteristický pre adsorpciu [18]. Adsorpcia bola pozorovaná aj pri polarografickom štúdiu samého molybdátu v prostredí kyseliny sírovej [19].

Získané experimentálne výsledky sú také komplikované, že na základe výsledkov všeobecných úvah Kouteckého nemožno vypočítať rýchlostnú konštantu reakcie molybdátu s peroxydom vodíka.

Ďakujem akademikovi R. Brdčíkovi za pozornosť, s akou sledoval túto prácu.

Súhrn

Kolthoff a Parry zistili, že molybdát dáva s peroxydom vodíka v kyslom prostredí vlny kinetického prúdu. Ich pokusy v prostredí kyseliny sírovej boli zopakované a doplnené. Na podklade získaných výsledkov a všeobecných riešení Kouteckého bolo možné vysvetliť maximum, objavujúce sa na vlnách kinetických prúdov daného systému, a umožnilo sa tak doplniť schému mechanizmu týchto vln kinetického prúdu. Boli preštudované možnosti výpočtu rýchlostnej konštanty reakcie molybdátu s peroxydom vodíka na podklade vyhodnotenia katalytických polarografických vln.

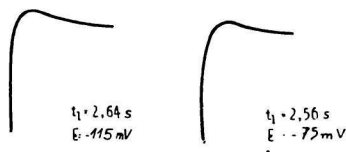
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДАТОВЫХ ИОНОВ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

ЯРОСЛАВ БЕНЕШ

Кафедра физической химии, Высшая химико-технологическая школа в Пардубицах

Выводы

Кольхофф и Парри нашли, что молибдат дает с перекисью водорода в кислой среде волны кинетического тока. Их опыты, проведенные в среде серной кислоты, были повторены и дополнены. На основании полученных результатов и общих решений Коу-



Obr. 5. $i - t$ krivky roztoku $6 \cdot 10^{-7}$ M- MoO_4^{2-} + $1,25 \cdot 10^{-2}$ M- H_2O_2 v 0,25 M- H_2SO_4 .

тецкого было можно объяснить максимум, который появляется на волнах кинетического тока данной системы и позволило таким образом дополнить схему механизма этих волн кинетического тока. Были изучены возможности вычета константы реакции молибдата с перекисью водорода на основании оценки каталитических полярографических волн.

Поступило в редакцию 13/X. 1954

DAS POLAROGRAPHISCHE STUDIUM DER REDUKTION VON MOLYBDATIONEN IN SCHWEFELSAURER LÖSUNG IN GEGENWART VON WASSERSTOFFSUPEROXYD

JAROSLAV BENEŠ

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

Zusammenfassung

Kolthoff und Parry haben festgestellt, dass Molybdat mit Wasserstoffsperoxyd im sauren Gebiete Wellen kinetischen Stromes gibt. Die Versuche der genannten Autoren in schwefelsaurem Medium wurden wiederholt und ergänzt. Auf der Grundlage der gewonnenen Ergebnisse und der allgemeinen Lösungen von Koutecký war es möglich, das Maximum zu erklären, welches auf den Wellen der kinetischen Ströme eines gegebenen Systems in Erscheinung tritt, und damit wurde es ermöglicht, das Schema des Mechanismus dieser Wellen des kinetischen Stromes zu ergänzen. Es wurden die Möglichkeiten der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Molybdates mit Wasserstoffsperoxyd auf der Basis der Auswertung der katalytischen polarographischen Wellen studiert.

In die Redaktion eingelaugt den 13. X. 1954

LITERATÚRA

1. Brdička R., Wiesner K., Věstník Král. čes. spol. nauk, tř. mat. přírodověd. 18, 1 (1943).
2. Svátek E., Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu, III. část, Praha 1952, 667.
3. Pospíšil Z., Diskusní poznámka ke sdělení E. Svátka na I. mezinár. polarografickém sjezdu v Praze 1951. Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu, III. část, Praha 1952, 671.
4. Doskočil J., Sborník I. mezinár. polarografického sjezdu, III. část, Praha 1952, 651.
5. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. am. chem. Soc. 73, 7228 (1951).
6. Blažek A., Koryta J., Chem. Listy 47, 26 (1953).
7. Pospíšil Z., Chem. Listy 47, 33 (1953).
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. Jander G., Jahr K., Heukeshoven, Z. anorg. allgem. Chem. 194, 383 (1930).
11. Rosenheim A., Z. anorg. Chem. 79, 292 (1913).
12. Bye J., Ann. Chim. 20, 465 (1945).
13. Doucet Y., Chem. Zbl. 114, II, 1263 (1943).
14. Travers A., Malaprade, C. r. Acad. Sci. 183, 292 (1926).
15. Jahr K. F., Chem. Zbl. 112, I, 185 (1941).
16. Hanuš V., Čermák V., Čs. pat. P 3181-48 (22. 10. 1948).
17. Koutecký J., Chem. Listy 47, 9 (1953).
18. Brdička R., Z. Elektrochem. 48, 278 (1942).
19. Beneš J., Chem. Zvesti 9, 281 (1955).

Došlo do redakcie 13. X. 1954