

KONSTITUCE ANORGANICKÝCH LÁTEK A JEJICH POLAROGRAFICKÉ CHOVÁNÍ*

JIŘÍ KORYTA

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

V tomto referátě hodlám ukázat, jak se projevuje charakter anorganických sloučenin v jejich polarografickém chování, a zároveň, jak lze z polarografického chování látky usuzovat na její konstituci.

Při elektrolyse na rtuťové kapkové elektrodě vzniká proud dvojího druhu podle toho, zda na elektrodě dochází k oxydaci nebo redukcí látky, t. j. k elektrodové reakci (proud faradayický), či zda proud slouží k nabíjení elektrody (proud nabíjecí, kapacitní či kondensátorový). V tomto referátě se budeme zabývat pouze prvním druhem polarografického proudu. Mezi studovanými procesy na rtuťové kapkové elektrodě převažují redukce. Je to proto, že látky, jež by vzhledem k své standardní volné energii byly schopné oxydace na rtuťové kapkové elektrodě (v oboru potenciálů od +0,4 V do -2,4 V) se velmi snadno oxydují vzdušným kyslíkem a mnohdy samy vylučují vodík z vody.

Polarografické redukce podléhají především kovové ionty volné a jejich komplexy [1], dále hydroxoniový ion [1], několik kyslíkatých aniontů nekovů [1], nevelký počet jiných nekovových sloučenin [1], a konečně z prvků halogeny [2], kyslík [1] a síra [3, 4].

Elektrooxydaci pozorujeme u četných kovových iontů, převážně komplexních [1] (čítáme mezi ně i anionty kyseliny arsenité a antimonité [5]), u elektrodové rtuť, při čemž je její oxydace ovlivňována různými anionty v roztoku [6], u kovových amalgam [7—10] a z nekovových sloučenin u peroxydu vodíku [11, 12], hydroxylaminu a hydrazinu [13].

Pro hodnotu půlvolného potenciálu, který je charakteristický pro každou elektrodovou reakci, je rozhodující stupeň polarografické reversibility. Jako reversibilní jsou označovány ty elektrodové reakce, které v rovnovážném stavu probíhají oběma směry velkými rychlostmi [10, 14]. Nápadnou známkou reversibility je shoda mezi normálním potenciálem elektrodové reakce (s přičtením výrazu, jež je funkcí pouze difusních koeficientů) a půlvolným potenciálem [15, 16]. Nejjednodušší kritérium polarografické reversibility je shoda mezi půlvolným potenciálem oxydace a redukce [7, 15]. Dále graf závislosti $\log \frac{i_d - i}{i}$ na potenciálu musí mít reciprokou směrnici $\frac{0,058}{n}$, kde i_d je difusní proud a n počet elektronů, účastnících se elektrodové reakce [17]. Někdy se stává, že polarografická vlna jednoho z dějů má reciprokou směrnici, druhá však nikoli.

Příčinou tohoto zjevu je, že jedna z forem depolarisátoru, právě ta, která dává reversibilní vlnu, přechází elektrodovou reakcí na formu, jež je sice schopna účastnit se velkou rychlostí reakce zpětné, takže je v reversibilní elektrodové rovnováze s původní formou, ale jež se mění následnou reakcí na méně elektroaktivní látku. Pomocí oscilografické polarografie lze při rychlé frekvenci střídavé polarisace postihnout reversibilitu podobných soustav, na druhé straně pak rozpoznat menší stupeň reversibility u některých systémech, splňujících podmínku shody půlvolných potenciálů oxydace a redukce [18, 19]. K témuž účelu lze použít polarografie s diskontinuálně měněným napětím [20].

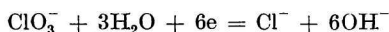
* Předneseno na konferenci o vztazích mezi polarografickým chováním a konstitucí v Praze r. 1953.

Z anorganických oxydačně redukčních soustav bylo zjištěno reversibilní chování u některých, zpravidla komplexních kovových iontů, jejichž oxydační stupeň se liší o jednotku [9, 21, 22], dále u některých soustav kovový ion-amalgama, zvláště když ion je jednomocný [7, 8, 15, 19], a konečně u soustavy $O_2-HO_2^-$ v alkalickém prostředí [11, 12].

Zcela irreversibilní je vylučování kovů, jež netvoří stabilní amalgamy [1], dále všechny elektrodové reakce, při nichž dochází k přerušení kovalentní vazby, na př. redukce peroxidu vodíku na vodu, redukce všech kyslíkatých komplexních aniontů (JO_3^- , CrO_4^{2-}) ap.

K uskutečnění irreversibilní elektrodové oxydace nebo redukce je třeba vynaložit více elektrické práce, než odpovídá volné energii tak dosažené chemické přeměny. Tak při vylučování iontů kovů netvořících amalgamy je prvním stupněm reakce vyloučení kovového atomu (snad i přechodná tvorba amalgamy). Dalším stupněm je krystalisace, probíhající irreversibilně.

Při irreversibilních depolarisacích často rozhoduje o potenciálu elektrodového děje polarisace molekuly redukované nebo oxydované látky na povrchu elektrody. Takto polarisovaná molekula je schopna přijmout nebo odevzdat elektron za vzniku labilního mezistupně, který podléhá ovšem další elektrodové přeměně, protože je značně překročen potenciál odpovídající jeho další redukci, resp. oxydaci. Jak je patrné, o potenciálu depolarisace rozhoduje polarisovatelnost molekuly, a nikoli normální potenciál elektrodové reakce. Jako příklad lze uvést kyslíkaté anionty halogenů oxydačního stupně +5. Normální redukční potenciály elektrodových reakcí typu



mají hodnotu pro $ClO_3^- E^\circ = +0,34$, pro $BrO_3^- E^\circ = +0,33$ a pro $JO_3^- E^\circ = -0,02$ V [23]. Pořadí půlvlnových potenciálů je opačné. Chlorečnany se při polarografii neredukují vůbec, bromičnany [24] v alkalickém prostředí při $-1,85$ V a jodičnany [25] při $-1,3$ V.

Provedeme nyní srovnání polarografického chování sloučenin prvků podle jejich umístění ve skupinách periodického systému.

Vodíkový, resp. hydroxoniový ion se redukuje na rtuťové elektrodě s největším přepětím. Mechanismus redukce není plně osvětlen [1, 26, 27]. Vylučování deuteria probíhá s přepětím o 87 mV větším [28].

Ionty alkalických kovů se redukují reversibilně na amalgamy při spotřebě jednoho elektronu [19, 29]. K vysoké reversibilitě elektrodové reakce přispívá jistě nepatrná hydratace těchto iontů — jak se zdá, není cesný a rubidný ion v roztoku hydratován vůbec. Různý způsob hydratace a z ní plynoucí různá velikost alkalických iontů v roztoku se projevuje různou hodnotou difusních proudů, jež stoupají od lithia k rubidiu, u něhož je difusní proud nejvyšší. U cesia, jež není hydratováno stejně jako rubidium, se již projevuje velikost vlastního iontu, takže difusní proud je poněkud nižší [2].

Půlvlnové potenciály iontů žíravých zemin [30, 31] (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) mají hodnoty tím pozitivnější, čím větší je atomová váha prvku. Depolarisace má u Ca, Sr, Ba a Ra reversibilní charakter. Vylučování iontů je provázáno katalytickým vylučováním vodíku, jímž je vlna hořčíku ($\frac{z}{2} = -2,2$ V) úplně zastřena [32]. S rostoucí atomovou vahou tendence k vylučování vodíku silně klesá. Normální potenciály soustav kovový ion-kov se posunují s rostoucí atomovou vahou k negativnějším hodnotám, což při srovnání s opačným směrem posunu půlvlnových potenciálů svědčí o tom, že stejným směrem vzrůstá amalgamační afinita. Bude-li pokles amalgamační afinity pokračovat v řadě až k berylliu, nebude se u tohoto prvku lišit příliš hodnota půlvlnového potenciálu od normálního elektrodového potenciálu ($E^\circ = -2,10$ V proti N. K. E.). Vlna pozorovaná v roztocích beryllia [33] při $-1,8$ V přísluší asi vylučování vodíku [34, 35].

V hlavní podskupině III. skupiny je bor polarograficky inaktivní, ale i u ostatních prvků této skupiny, hliníku [34, 35], skandia, yttria a prvků vzácných zemin [36] je nejisté, zda jejich vlny přísluší vylučování na kov — zvláště u Al a vzácných zemin —, naopak je pravděpodobnější, že jde o vylučování vodíku z akvokomplexů jejich iontů. U prvků vzácných zemin, jež tvoří stálé dvojmocné ionty, byla pozorována redukce oxydačního stupně +3 na stupeň +2, která má u europia charakter reversibilní [37], u ytterbia skoro reversibilní [37] a u samaria irreversibilní [38]. Čtyřmocná forma ceru se redukuje na rtuťové Lapkové elektrodě, redukční vlna se projevuje jako vzrůst vlny rozpouštění rtuťi nad nulovou linií galvanometru, protože normální potenciál $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ je velmi pozitivní (+1,6 V proti norm. vodík. el.).

Prvky vzácných zemin, jež vytvářejí nižší a vyšší oxydační stupně než +3 a jsou tím polarograficky aktivní, leží v sousedství prvků s nejstabilnějšími trojmocnými ionty, lanthanu (bez elektronů 4f), gadolinia (7 elektronů 4f) a lutecia (14 elektronů 4f) a mají tendenci přizpůsobit svůj elektronový obal těmto iontům [23].

Z anorganických sloučenin prvků skupiny uhlíku jsou polarograficky aktivní jen germanium, cín a olovo. U těchto tří prvků stoupá reversibilita elektrodového děje směrem k olovu; stejným směrem stoupá i stabilita dvojmocné formy a schopnost amalgamační. U germania byla pozorována irreversibilní redukce čtyřmocného aniontu na kov [39], u dvojmocné formy [40—42] irreversibilní oxydace na čtyřmocnou a redukce na kovový povlak. U cínu tvoří amalgama a chloridový komplex dvojmocné formy reversibilní soustavu [19]. Ostatní redukce dvojmocné formy na kov a oxydace na čtyřmocnou formu probíhají irreversibilně. Oxydační stupeň +4 se redukuje irreversibilně z chloridového komplexu [1]. Systém Pb^{2+} -olověná amalgama vykazuje velmi značnou reversibilitu [1], i když je olovnatý ion vázán v některých komplexech. Pb^{IV} se redukuje v kyselém prostředí již při potenciálu rozpouštění rtuťi, v alkalickém prostředí ve vlně redukce plumbátu [44].

V hlavní podskupině páté skupiny se z kyslíkatých aniontů oxydačního stupně +5 redukují pouze dusičnany (patrně na amoniak) [45], u antimonu se redukuje chloridový komplex [5, 46, 47], u oxydačního stupně +3 se redukují dusitany [45] a komplexy arsenu, antimonu a vizmutu [48]. Poslední z nich tvoří amalgamu a v chloridovém komplexu se vylučuje reversibilně [19]. Oxydace z trojmocné formy na pětímocnou probíhá u kyslíkatých aniontů arsenu a antimonu [5].

Ve skupině kyslíku pozorujeme redukce elementárního stavu u síry [3, 4] a kyslíku [1]. Sloučeniny oxydačního stupně +6 u síry a selenu se neredukují, neboť konfigurace inertních plynů, jež mají centrální atomy, činí anionty velmi stabilní. Teluranový ion je již redukovatelný [49]. Z aniontů kyselin odpovídajících oxydačnímu stupni +4 je redukovatelný jen telluričitý ion. Nejsou-li kyseliny úplně disociovány, t. j. v nižších oblastech pH, schopnost redukce se projeví u všech těchto kyselin [50]. Z polythionových kyselin není redukovatelná kyselina dithionová, redukuje se trithionová, tetrathionová a pentathionová [51], což vyplývá z deformability středních atomů síry ve vazbě $S - S_n - S$.

Z kyslíkatých atomů halových prvků oxydačního stupně +7 není redukovatelný ion chloristanový, protože je nedeformabilní vzhledem ke konfiguraci centrálního atomu. Redukovatelnost kyseliny jodisté je pochopitelná, uvážíme-li, že je v roztoku pravděpodobně přítomna jako kyselina parajodistá H_5JO_6 , ev. její anionty, strukturně zcela odlišné od chloristých [23]. O charakteru redukce aniontů oxydačního stupně +5 byla již zmínka na počátku referátu. V nižších oblastech pH jsou v roztoku kyselina bromičná a jodičná přítomny i v nedisociované formě. Příjmem protonu se snižuje jejich stabilita a redukce se usnadňuje [52].

Žádný z kovů VIII. skupiny netvoří amalgamu, proto mají jejich redukce do kovového stavu ireversibilní charakter. U železa, kobaltu a niklu mají standardní elektrodové potenciály hodnoty $-0,72$ V, $-0,56$ V a $-0,53$ V (proti N. K. E.) [23], půlvlnové potenciály akvokomplexů jsou $-1,32$ V, $-1,30$ V a $-1,1$ V [1]. U železa má často soustava komplexních iontů oxydačního stupně $+3$ a $+2$ reversibilní charakter, u kobaltu však nikdy. Polarograficky lze prokázat existenci oxydačního stupně $+1$ u kobaltu [53] a niklu [54] v komplexech. U ruthenia [55] byla pozorována ireversibilní redukce ze stavu $+4$ na $+3$ a reversibilní ze stavu $+3$ na $+2$, u rhodia [56] redukce ze stavu $+3$ na $+2$ a z $+2$ na kov, u palladia [56] ze stavu $+2$ na kov. U trojice osmium, iridium a platina dochází k přímé chemické reakci mezi elektrodovou rtutí a ionty těchto kovů [56, 57]. Redukce byla pozorována pouze u kyslíčnku osmičelého [58] na oxydační stavy $+6$, $+5$ a $+3$.

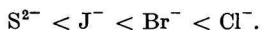
Kovy vedlejší podskupiny VII. skupiny netvoří rovněž amalgamy se rtutí. Manganistanový anion je značně deformabilní; redukuje se již při potenciálu anodického rozpouštění rtuti. Redukce dvojmocného iontu na kov má ireversibilní ráz [1], zato systém Mn^{III}/Mn^{II} v některých komplexech, na př. v triethanolaminovém [59], je reversibilní. U rhenia je možno polarograficky sledovat oxydace a redukce mezi oxydačními stupni $+7$, $+5$, $+4$, $+3$, $+2$ a -1 [60].

V podskupině chromu lze polarograficky sledovat u chromu samého oxydační stavy $+6$, $+3$, $+2$ a redukci na kov [1], u molybdenu, wolframu a uranu $+6$, $+5$, $+4$ a $+3$, u neptunia $+4$ a $+3$. Reversibilní charakter mají v některých případech soustavy Cr^{III}/Cr^{II} [21, 61], U^{VI}/U^{V} [62], U^{IV}/U^{III} [63], Np^{IV}/Np^{III} [64]. Význačnou vlastností molybdenu [65, 66] a uranu [67] je katalytický účinek na redukci některých nedeformabilních aniontů při redukci iontů U a Mo pravděpodobně na oxydační stupeň $+3$.

Z vedlejší podskupiny V. skupiny je polarograficky redukovatelný pouze vanad s oxydačními stupni $+5$, $+4$, $+3$ a $+2$, z nichž někdy bývá V^{III}/V^{II} reversibilní [68]. Stejně i v skupině titanu je polarograficky aktivní pouze Ti, a to jen v oxydačních stupních $+4$ a $+3$ [1].

Kovy podskupiny gallia tvoří amalgamy, avšak reversibilní redukci trojmocného iontu lze pozorovat pouze u india (v chloridovém komplexu) [19], kdežto gallium se vylučuje ireversibilně [1]. U thallia jsou stálé již dvě oxydační formy $+3$ a $+1$. Trojmocné thallium má tak pozitivní normální potenciál, že se redukuje již při anodickém rozpouštění rtuti. Jednomocné thallium vzhledem k značné velikosti iontu a malému náboji jeví malou tendenci k tvorbě komplexů a je jen nepatrně hydratováno. Proto je jeho půlvlnový potenciál stálý skoro ve všech prostředích a elektrodová reakce vysoce reversibilní [1].

V podskupině zinku stoupá reversibilita elektrodového děje směrem ke rtuti. Při anodickém rozpouštění rtuti dochází ke vzniku anodických vln v důsledku tvorby nerozpustných nebo komplexních sloučenin se rtutí [6, 69] a adsorpce těchto produktů na elektrodě [70]. Čím je deformabilnější anion, tím pevnější je vzniklý komplex nebo méně rozpustná sraženina a tudíž i negativnější potenciál depolarisace, jak ukazuje na př. řada



Ze skupiny mědi tvoří všechny kovy amalgamy se rtutí. Ionty stříbra a zlata se redukují rtutí chemicky. Zlato lze vázat v komplexy do té míry silnější než obdobné komplexy rtuti, že vytváří samostatné vlny, příslušející oxydačnímu stupni $+3$ a $+1$. Komplexotvornost stříbra je tak podobná rtuti, že nelze nikdy získat samostatnou vlnu stříbra. Mědnaté ionty se vylučují neúplně reversibilně na kov, avšak v důsledku tvorby rozmanitých komplexů se stabilisuje jednomocný stupeň tak, že je polarograficky postižitelný [1].

Nyní se budeme podrobněji zabývat vztahy mezi konstitucí a polarografickým chováním komplexů, jimž je věnována značná část literatury v polarografii anorganických látek.

U polarografického chování komplexů lze rozlišovat dva krajní případy, jež jsou základem metod stanovení konstituce komplexů a určení komplexních konstant. Je-li elektrodová reakce reversibilní a je-li redukováná i oxydovaná forma stálá ve svém prostředí, pak lze pro polarografickou vlnu komplexu nebo roztoku komplexů oxydované i redukováné formy odvodit snadno rovnici [9, 22, 71]:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{red}}^{\frac{1}{2}}}{D_{\text{ox}}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{I_d - i}{i - i_d} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{\text{red}}}{K_{\text{ox}}} + \frac{RT(q-p)}{nF} \ln [X],$$

kde π_0 je normální potenciál soustavy volná oxydovaná forma — volná redukováná forma, I_d je katodický difusní proud, i_d anodický difusní proud, n je počet elektronů spotřebovaných při redukcii, D_{ox} je difusní koeficient oxydované formy, K_{red} konstanta komplexity¹ redukováné a K_{ox} oxydované formy, p je počet ligandů vázaných v oxydované a q v redukováné formě, $[X]$ koncentrace komplexního činidla. Jestliže oxydovaná a redukováná forma váží různý počet ligandů ($p \neq q$), pak platí uvedená rovnice, jen když je komplexní činidlo v nadbytku. Za všech uvedených podmínek se zásadně vytvoří jediná vlna soustavy. Jde-li při elektrodové reakci o vylučování komplexně vázaného kovu, platí $q = 0$, $K_{\text{red}} = 1$, takže je možno ze závislosti půlvolného potenciálu na koncentraci komplexního činidla stanovit počet ligandů vázaných v komplexu a z posunu půlvolného potenciálu proti hodnotě u volného iontu pak konstantu komplexity. Dochází-li při elektrodové reakci jen ke změně oxydačního stupně, lze touto metodou určit pouze poměr konstant komplexity a rozdíl v počtu ligandů u oxydované a redukováné formy. Je-li komplexní činidlo přítomno v různých ionisovaných formách, lze jednoduchým způsobem odvodit i závislost půlvolného potenciálu komplexu na pH.

Touto metodou byl studován již záhy po objevu polarografie komplex $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^-$ [72]. Systematicky byly zkoumány zvláště komplexy mědi a kadmia a bylo zjištěno na příklad, že měďnatý ion váže do komplexu zpravidla dvě molekuly diaminů a triaminů [73], aniontů aminokyselin [74] a pyrofosfátového iontu [75]. S oxalátovým iontem [76] tvoří v oblasti pH 5—11 komplex $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Dvojmocná měď tvoří komplex s třemi, jednomocná se dvěma molekulami α, γ -dipyridylu [77]. Kadmennatý ion váže do komplexu tři molekuly diaminů a dipyridylu, dvě nebo čtyři molekuly pyridinu, dvě molekuly triaminů, dvě nebo tři molekuly *o*-fenantrolinu [78] atd. U komplexů kyseliny ethylen-diamintetraoctové s dvojmocnými ionty rtuti bylo na základě reversibilních anodických vln rozpouštění rtuti zjištěno složení HgHY^- , HgY^{2-} a HgOHY^- podle pH roztoku [79].

V nedávné době bylo prokázáno, že tvorba komplexů o větším počtu ligandů probíhá postupným přijímáním ligandů při vzrůstající koncentraci komplexního činidla, při čemž hodnoty konstant komplexity $K = \frac{[\text{MX}_n]}{[\text{MX}_{n-1}][X]}$ sousedních komplexů řady se od sebe příliš neliší [80]. Pomocí početní metody, založené na zobecnění vztahu uvedeného výše, bylo možno stanovit složení a konstanty komplexity řady kadmennatých komplexů, vznikajících v prostředí rhodanidových iontů (tab. 1) [81, 82].

Druhý krajní případ nastává, když jsou dvě formy téhož oxydačního stupně v „zamrzlé“ rovnováze a aspoň jedna z nich podléhá irreversibilní elektrodové reakci nebo je

¹ Vztažená na určitou iontovou sílu.

vůbec inaktivní. Pak se objeví na polarografické křivce jedna nebo více vln, jejichž výška, resp. poměr výšek závisí na koncentraci komplexního činidla. Z těchto závislostí lze soudit na složení komplexu a na konstantu komplexity. Při její velké hodnotě lze často zjistit pomocí polarometrické titrace počet ligandů, účastnících se reakce mezi komplexy v zamrzlé rovnováze.

Tabulka 1

komplex	$K = \frac{[\text{Cd}(\text{CNS})_n^{(n-2)-}]}{[\text{Cd}(\text{CNS})_{n-1}^{(n-3)-}][\text{CNS}^-]}$	
$[\text{CdCNS}]^+$		11
$[\text{Cd}(\text{CNS})_2]$		56
$[\text{Cd}(\text{CNS})_3]^-$		6
$[\text{Cd}(\text{CNS})_4]^{2-}$		60

Příkladem, na němž je možno ukázat oba základní typy polarografického chování komplexů, je kademnatý komplex kyseliny citronové. V oblasti pH 3—8 se tento komplex reversibilně redukuje. Z posunu půlvlnového potenciálu s pH a koncentrací kyseliny citronové bylo zjištěno složení komplexu CdCi^- . Nad pH = 8 sice tento komplex zůstává v roztoku, ale příslušná výška vlny se snižuje, protože komplex je v zamrzlé rovnováze s neredukovatelným komplexem $[\text{CdOHCl}]^{2-}$. Z poklesu výšky vlny s rostoucím pH lze zjistit konstantu komplexity hydroxykomplexu [83].

Touto metodou bylo studováno složení a konstanty komplexity komplexů kyseliny nitrilotriocetové a ethylendiamintetraoctové s různými kovy. Tento případ je poněkud komplikovanější, protože rovnováhu mezi volným kovovým iontem a komplexem nelze považovat za úplně zamrzlou [84].

Nyní poukážeme na některé vztahy mezi konstitucí komplexů a reversibilitou elektrodové reakce.

Velmi rychlými elektrodovými reakcemi se vyznačují ty soustavy, kde má oxydovaná a redukováná forma totéž složení, jako na př. $[\text{FeOx}_3]^{3-}$, $[\text{FeOx}_3]^{1-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{1-}$ [85], komplex dvojmocného a trojmocného železa s triethanolaminem, o jehož konstituci je známo pouze, že oxydovaná i redukováná forma mají stejný počet ligandů atd. Zpomalení elektrodové reakce u trioxalátového komplexu železa lze pozorovat při snížení koncentrace kyseliny šťavelové, takže dojde k disociaci slabšího komplexu $[\text{FeOx}_3]^{1-}$ za vzniku $[\text{FeOx}_2]^{3-}$, který má již o jeden ligand méně než oxydovaná forma.

U komplexů s organickými kyselinami klesá reversibilita v alkalickém prostředí (v důsledku tvorby hydroxykomplexů nebo vícejaderných komplexů). Irreversibilního charakteru nabývají zpravidla dříve vlny redukce oxydované formy, na př. u komplexu titanu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou [86], oxalátového komplexu titanu [87], u komplexu trojmocného manganu v alkalickém vlnanu [88] atd.

Polarografické chování komplexů závisí na povaze vazby mezi středním atomem a ligandem. Komplexní vazba má u velmi pevných komplexů charakter čistě kovalentní (robustní, penetrační komplexy); většinou však je na přechodu mezi heteropolární a kovalentní vazbou. Tak komplexy trojmocného kobaltu mají skoro vesměs charakter robustních komplexů, dvojmocného kobaltu skoro nikdy [89]. Redukce komplexů trojmocného kobaltu je tedy provázena zrušením kovalentní vazby, a má proto irreversibilní charakter. Kyanidový komplex trojmocného kobaltu se dokonce vůbec neredukuje [53]. Soustava dvou penetračních komplexů má reversibilní charakter ($[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ —

[Cr(CN)₆]⁴⁻ [61], ferrokyanid-ferrikyanid [91], soustava ferro a ferri-biscyklopentadienyl [92] atd.).

Závěrem oddílu o komplexech uvedu ještě několik dalších polarografických příspěvků k výzkumu konstituce komplexů.

Jestliže v hexamokobaltátovém iontu jsou nahrazovány molekuly amoniaku nitroskupinou, pak dochází k posunu půlvlnového potenciálu k pozitivnějším hodnotám. U isomerů dinitrotetramokobaltátu bylo pozorováno odlišné chování. Isomer *trans* má půlvlnový potenciál $-0,24$ V, kdežto *cis* pouze $-0,06$ V. Příčinou tohoto rozdílu je nesymetrické uspořádání a tudíž snazší deformabilita iontu formy *cis* [93].

Polarograficky lze dobře sledovat kinetiku stárnutí roztoků chloridu chromitého [94], t. j. přeměnu iontu [CrCl₂(H₂O)₄]⁺ na [CrCl(H₂O)₅]²⁺, dále rovnováhy a kinetiku přeměn různých isopolykyselin a heteropolykyselin wolframu a molybdenu [95].

Polarograficky bylo znovu potvrzeno, že nitroprussidový ion je komplexem dvojmocného železa. Nitroskupina podléhá postupné redukci čtyřmi elektrony patrně na amoniak [96, 97].

Elektrodové reakce některých anorganických látek bývají ovlivňovány jinými anorganickými látkami, a to zpravidla redukce aniontů kationty a naopak.

Redukční vlny dusičnanů, dusitanů [45], bromičnanů, jodičnanů [98] a rhenistanů [99] jsou posouvány k pozitivnějším potenciálům dvojmocnými a ještě více nehydrolysovanými trojmocnými ionty (La³⁺). Vlna redukce trithionátu je posouvána k pozitivním potenciálům kationty alkalických kovů, a to tím více, čím větší je atomová váha kovu. Ještě účinněji se v témž pořadí chovají kationty žíravých zemin. V podobných řadách ovlivňují kationty minimum na vlně tetrathionátu [51]. V podobné řadě zvyšují ionty alkalických kovů irreversibilní charakter redukce zinečnatého iontu.

Deformabilní anionty, zvláště halových prvků, přispívají k zvýšení reversibility vylučování četných kationtů. Tak rychlost elektrodové reakce vylučování zinečnatých iontů anionty stoupá v řadě NO₃⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < CNS⁻ < J⁻ [19, 100]. V některých případech je podmínkou reversibilní elektrodové reakce vytvoření chloridového komplexu kationtů, na př. u mědi, dvojmocného cínu, india, trojmocného antimonu a vizmutu [19]. U tohoto prvku byl pozorován největší vzestup reversibility. Tak rychlost elektrodové reakce, měřené velikostí výměnného proudu, je u vizmutu v 1 N-HCl (komplex BiCl₄⁻) o čtyři řády větší než v 1 N-HClO₄ [100] (komplex BiOH²⁺). Přítomnost chloridových iontů posouvá i vlnu dvojmocného kobaltu k pozitivnějšímu potenciálu [101].

LITERATURA

1. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941; Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, New York 1952.
2. Vlček A. A., soukromé sdělení.
3. Proske G., *Naturwissenschaften* 33, 220 (1946).
4. Hall M. E., *Anal. Chem.* 22, 1137 (1950).
5. Kolthoff I. M., Probst R. L., *Anal. Chem.* 21, 753 (1949).
6. Révenda J., *Coll. czech. chem. Comm.* 6, 453 (1934).
7. Heyrovský J., Kalousek M., *Coll. czech. chem. Comm.* 11, 464 (1939).
8. Lingane J. J., *J. am. chem. Soc.* 61, 976 (1939).
9. Stackelberg M. v., Freyhold H. v., *Z. Elektrochem.* 46, 120 (1940).
10. Tockstein A., *Chem. Listy* 45, 193 (1951); *Coll. czech. chem. Comm.* 16, 101 (1951).
11. Bagočij V. S., Motov D. L., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 71, 501 (1950).
12. Koryta J., *Chem. Listy* 46, 593 (1952); *Coll. czech. chem. Comm.* 18, 21 (1953).
13. Vivarelli S., *Ann. Chim.* 41, 415 (1951).
14. Randles J. E. B., *Faraday Soc. Discussions* 1, 11 (1947).
15. Stackelberg M. v., *Z. Elektrochem.* 45, 466 (1939).
16. Lingane J. J., *J. am.*

chem. Soc. 61, 2099 (1939). 17. Tomeš J., Coll. czech. chem. Comm. 9, 12 (1937). 18. Heyrovský J., Forejt J., Z. phys. Chem. 193, 77 (1943). 19. Heyrovský J., Chem. Listy 40, 61 (1946). 20. Kalousek M., Chem. Listy 40, 149 (1946); Coll. czech. chem. Comm. 13, 105 (1948). 21. Kalousek M., Coll. czech. chem. Comm. 11, 592 (1939). 22. Lingane J. J., Chem. Revs. 29, 1 (1941). 23. Latimer W. M., *The Oxidation States of Elements*, New York 1952. 24. Zuman P., Coll. czech. chem. Comm. 15, 1107 (1950). 25. Orlemann E. F., Kolthoff I. M., J. am. chem. Soc. 64, 1970 (1942). 26. Bagočij V. S., Ž. fiz. Chim. 22, 1466 (1948). 27. Kůta J., *Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu v Praze I*, 1951, 852; Chem. Listy 45, 112 (1951); Col. czech. chem. Comm. 16, 1 (1951). 28. Novák J. V. A., Coll. czech. chem. Comm. 9, 207 (1937). 29. Heyrovský J., Ilkovič D., Coll. czech. chem. Comm. 7, 198 (1935). 30. Kimura G., Coll. czech. chem. Comm. 4, 492 (1932). 31. Zlotowski I., Kolthoff I. M., J. am. chem. Soc. 66, 1431 (1944). 32. Heyrovský J., Berežický S., Coll. czech. chem. Comm. 1, 19 (1929). 33. Kemula W., Michalski M., Coll. czech. chem. Comm. 5, 436 (1933). 34. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941, 62. 35. Zuman P., Chem. Listy 46, 326 (1952). 36. Cit. 34, str. 70. 37. Laitinen H. A., Taebel W. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 825 (1941). 38. Timnick A., Glocker G., J. am. chem. Soc. 70, 1347 (1948). 39. Valenta P., Zuman P., Chem. Listy 46, 478 (1952). 40. Alimarin J. P., Ivanov—Emin B. N., Ž. prikl. Chim. 17, 204 (1944). 41. Cozzi D., Vivarelli S., Mikrochemie 36—37, 594 (1951). 42. Everest D. A., J. chem. Soc. 1953, 660. 43. Lingane J. J., J. am. chem. Soc. 65, 866 (1943); 67, 919 (1945). 44. Souchay P., Faucherre J., Bull. Soc. chim. 14, 529 (1947). 45. Tokuka M., Růžička J., Coll. czech. chem. Comm. 6, 339 (1934). 46. Kraus R., Novák J. V. A., Die Chemie 56, 302 (1943). 47. Lingane J. J., Nishida F., J. am. chem. Soc. 69, 530 (1947). 48. Kačírková K., Coll. czech. chem. Comm. 1, 477 (1929). 49. Norton E., Stoenner R. W., Medalia A. I., J. am. chem. Soc. 75, 1827 (1953). 50. Lingane J. J., Niedrach L. W., J. am. chem. Soc. 71, 196 (1949). 51. Žežula I., Chem. Listy 47, 485, 492, 1303 (1953). 52. Čermák V., *Dissertace*, Karlova universita, Praha 1949. 53. Hume D. N., Kolthoff I. M., J. am. chem. Soc. 72, 867 (1950). 54. Hume D. N., Kolthoff I. M., J. am. chem. Soc. 72, 4423 (1950). 55. Niedrach L. W., Tevebaugh A. D., J. am. chem. Soc. 73, 2835 (1951). 56. Willis J. B., J. am. chem. Soc. 66, 1067 (1944). 57. Rěpin S. A., Ž. prikl. chim. 20, 46, 55 (1947). 58. Crowell W. R., Heyrovský J., Engelkemeir D. W., J. am. chem. Soc. 63, 2888 (1941). 59. Novák J. V. A., Kůta J., Řiha J., Chem. Listy 47, 649 (1953). 60. Lingane J. J., J. am. chem. Soc. 64, 2182 (1942). 61. Hume D. N., Kolthoff I. M., J. am. chem. Soc. 65, 1897 (1943). 62. Kern D. M. H., Orlemann E. F., J. am. chem. Soc. 71, 2102 (1943). 63. Heal H. G., Trans. Faraday Soc. 45, 1 (1949). 64. Hindmann J. C., Kritchevsky E. S., J. am. chem. Soc. 72, 953 (1950). 65. Haight G. P., Jr., Anal. Chem. 23, 1505 (1951). 66. Johnson M. G., Robinson R. J., Anal. Chem. 24, 366 (1952). 67. Kolthoff I. M., Harris W. E., Matsuyama G., J. am. chem. Soc. 66, 1782 (1944). 68. Lingane J. J., J. am. chem. Soc. 67, 182 (1945). 69. Kolthoff I. M., Miller C. S., J. am. chem. Soc. 63, 1405, 2732 (1941). 70. Haul R., Scholz E., Z. Elektrochem. 52, 226 (1948). 71. Tomeš J., Coll. czech. chem. Comm. 9, 81 (1937). 72. Heyrovský J., Trans. Faraday Soc. 19, 692 (1924). 73. Laitinen H. A., Onstott E. J., Bailar J. C., Swann S., J. am. chem. Soc. 71, 1550 (1949). 74. Li N. C., Doody E., J. chem. Soc. 72, 1891 (1950); 74, 4184 (1952). 75. Laitinen H. A., Onstott E. J., J. am. chem. Soc. 72, 4729 (1950). 76. Meites L., J. am. chem. Soc. 72, 180 (1950). 77. Onstott E. I., Laitinen H. A., J. am. chem. Soc. 72, 4724 (1950). 78. Douglas B. E., Laitinen H. A., Bai-

lar J. C., J. am. chem. Soc. 72, 2784 (1950). 79. Matyska B., Kössler I., Chem. Listy 45, 254 (1951); Coll. czech. chem. Comm. 16, 221 (1951). 80. Bjerrum J., Chem. Revs. 46, 381 (1950). 81. De Ford D. D., Hume D. N., J. am. chem. Soc. 73, 5321 (1951). 82. Hume D. N., De Ford D. D., Cave G. C. B., J. am. chem. Soc. 73, 5323 (1951). 83. Meites L., J. am. chem. Soc. 73, 3727 (1951). 84. Koryta J., Kössler I., Chem. Listy 44, 128 (1950); Coll. czech. chem. Comm. 15, 241 (1950). 85. Randles J. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc. 48, 937 (1952). 86. Blumer M., Kolthoff I. M., Experientia 8, 138 (1952). 87. Pecsok R. L., J. am. chem. Soc. 73, 1304 (1951). 88. Verdier E. T., Coll. czech. chem. Comm. 11, 233 (1939). 89. Hein F., *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig 1950. 90. Kolthoff I. M., Watters J. I., Anal. Chem. 22, 1422 (1950). 90a. Johnson C. H., Trans. Faraday Soc. 28, 845 (1932). 91. Zuman P., Chem. Listy 47, 1523 (1953). 92. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B., J. am. chem. Soc. 74, 2125 (1952). 93. Holtzclaw H. F., J. am. chem. Soc. 73, 1821 (1951). 94. Hamm R. E., Shull C.M., J. am. chem. Soc. 73, 1240 (1951). 95. Souchay P., *Sborník I. mezindár. polarograf. sjezdu v Praze I*, 1951, 365. 96. Kolthoff I. M., Toren P. E., J. am. chem. Soc. 75, 1197 (1953). 97. Zuman P., Kabát M., Chem. Listy 78, 368 (1954). 98. Rylich A., Coll. czech. chem. Comm. 7, 288 (1935). 99. Rulfs Ch. L., Elving P. J., J. am. chem. Soc. 73, 3284, 3287 (1951). 100. Randles J. E. B., Somerton K. W., Trans. Faraday Soc. 48, 951 (1952). 101. Brdička R., Coll. czech. chem. Comm. 2, 489 (1930).