

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Jerzy MATYSIK

Polarografia zmiennoprądowa MnII w roztworach wodnych

Полярография переменного тока MnII в водных растворах

Wechselstrompolarographie von MnII in wässrigen Lösungen

Mangan badany był już wielokrotnie na drodze polarografii klasycznej, zostały też opracowane liczne metody jego oznaczania w różnych materiałach. MnII tworzy w 1n KCl przy potencjale $-1,55$ V pojedynczą fałę, która odpowiada dwuelektronowej redukcji Mn^{++} [1, 2]. W roztworze buforowym 1n NH_4Cl — 1n NH_4OH powstaje również dobrze wykształcony stopień polarograficzny, jednakże w tym elektrolicie Mn^{++} może łatwo się utleniać tlenem powietrza. W roztworach alkalicznych, zawierających czynnik kompleksujący (winian, trójetanoloaminę, tiron), jon manganawy tworzy anodową fałę o charakterze odwracalnym, występującą przy potencjałach w granicach od $-0,3$ V do $-0,45$ V, która odpowiada utlenianiu MnII do MnIII [3, 4].

W roztworach obojętnych w obecności tlenu zachodzi przy powierzchni elektrody częściowe wytrącanie jonów Mn^{++} w postaci $Mn(OH)_2$ przez powstające wskutek redukcji O_2 jony wodorotlenowe. Zjawiska tego typu mogą być przyczyną obniżenia prądu dyfuzyjnego, a ich mechanizm i wpływ na różniczkową pojemność warstwy podwójnej dyskutowany był już kilkakrotnie [5, 6, 7, 8, 9]. W środowisku alkalicznym powstawanie ukrytego prądu granicznego związane jest z utlenianiem MnIII przez H_2O_2 , tworzący się w wyniku redukcji tlenu [10].

W badaniach oscylopolarograficznych na krzywych $\frac{dE}{dt} = f(E)$ otrzymuje się dla MnII w 1n KCl nieodwracalne wcięcie katodowe, którego potencjał odpowiada polarograficznej redukcji jonów manganawych. W obecności tlenu powstaje ponadto jeszcze drugie wcięcie katodowe

przy potencjale bardziej ujemnym, będące odpowiednikiem redukcji $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Kiedy jednakże elektroda kroplowa nie jest polaryzowana do potencjału redukcji MnII , wówczas na krzywej pojawia się układ dwóch wcięć odwracalnych, z których anodowe odpowiada utlenieniu $\text{Mn}(\text{OH})_2$ do wodorotlenku manganu trójwartościowego, zaś wcięcie na katodowej gałęzi oscylogramu — procesowi odwrotnemu. Te dwa ostatnie wcięcia powstają już przy niskich stężeniach O_2 w roztworze, a ich charakterystyczny, ostry kształt pozwala przypuszczać, że w procesie bierze udział adsorbujący się produkt [11].

Obecność tlenu w niebuforowanych roztworach jonów metali, tworzących trudno rozpuszczalne wodorotlenki może być przyczyną ukrytych prądów granicznych także i w oscylopolarografii [12].

W buforze amoniakalnym w obecności O_2 wcięcia oscylopolarograficzne układu $\text{MnIII} \rightarrow \text{MnII}$ nie są rejestrowane, jednak w alkalicznych roztworach niebuforowanych, zawierających trójetanoloaminę jako czynnik kompleksujący, MnII tworzy układ wcięć odwracalnych przy potencjale $-0,49 \text{ V}$, który odpowiada powstającej w analogicznych warunkach anodowej fali polarograficznej utleniania $\text{MnII} \rightarrow \text{MnIII}$ [11].

W badaniach mechanizmu procesów elektrodowych coraz szersze zastosowanie znajduje obecnie polarografia zmiennoprądowa według Breyera [13], przede wszystkim dzięki możliwości prostej rejestracji pojemnościowych efektów wywoływanych adsorpcją substratów lub produktów reakcji na elektrodzie oraz możliwości weryfikacji odwracalnych stadiów redukcji [14, 15]. W metodzie tej na napięcie stałe, rosnące liniowo, nakłada się niewielkie napięcie zmienne o niskiej częstotliwości i stałej amplitudzie (rzędu 10 mV) i mierzy się prąd zmienny płynący w obwodzie naczynia jako funkcję przykładanego napięcia stałego.

Zastosowanie polarografii zmiennoprądowej odnośnie jonu manganowego pozwoliło uzyskać w kilku elektrolitach przewodzących interesujące rezultaty, szczególnie w obecności O_2 lub jonów chromianowych. W niniejszej pracy przedstawiono interpretację obserwowanych zjawisk. Wyniki, wskazujące na możliwość koincydencji pewnych obcych jonów w czasie elektrolitycznej redukcji CrO_4^{2-} , mogą także stanowić przyczynek w badaniach procesów chromowania z roztworów obojętnych i alkalicznych, powstawanie filmu wodorotlenkowego jest bowiem główną przyczyną powolności i niskiej wydajności prądowej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Wszystkie pomiary zmiennoprądowe wykonano na polarografii serijnym GWP 563 [16], produkcji NRD, w Instytucie Chemii Fizycznej

DAW w Berlinie. Stosowana szybkość przyrostu potencjału polaryzującego wynosiła 0,4 V/min., częstotliwość nałożonego prądu zmiennego — 78 Hz, amplituda 8 mV. Badania przeprowadzano w temp. $22^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ w naczynkach Novaka z kapturem izolującym roztwór od dostępu powietrza; tlen z roztworów usuwano za pomocą azotu. Pomiary wykonane zostały częściowo w stosunku do dennej elektrody rtęciowej, w celu uzyskania danych lepiej porównywalnych z wynikami oscylopolarograficznymi; jako katoda stosowana była klasyczna elektroda kroplowa o czasie kroplenia 2,5 sek. Roztwory przyrządzano z odczynników o czystości analitycznej i wody dwukrotnie destylowanej. Bufor amoniakalny — zwany dalej AAA — przyrządzano, dodając amoniak do 1n roztworu NH_4NO_3 , aż do uzyskania $\text{pH} = 8,7$, co zapewniało jeszcze dostateczne stężenie Mn^{++} . Na każdym polarogramie rejestrowano krzywą porównawczą czystego elektrolitu podstawowego.

WYNIKI I Dyskusja

1. Wpływ tlenu na procesy elektrodowe MnII

W beztlenowym, 1n roztworze KCl MnII tworzy na krzywych zmiennoprądowych dobrze wykształcony pik przy potencjale — 1,55V (ryc. 1, krzywa 2), którego wysokość zależna jest od stężenia jonów manganawych i który odpowiada odwracalnej w tych warunkach redukcji Mn^{++} . Jeżeli tlen nie zostanie usunięty z roztworu, powstaje ponadto drugi mniejszy pik przy potencjale $-0,44\text{ V}$, po którym bezpośrednio rozpoczyna się niewielkie pojemnościowe obniżenie krzywej, ciągnące się aż do potencjału redukcji Mn^{++} (ryc. 2, krzywa 2). Zachowanie się jonu manganawego w 1n roztworze KNO_3 jest w zasadzie podobne, należy tylko uwzględnić przesunięcie potencjałów mierzonych w stosunku do elektrody dennej rtęciowej. W beztlenowym roztworze KNO_3 nie występują ani piki procesów odwracalnych, ani efekty pojemnościowe. W obecności tlenu powstaje pik przy $-0,75\text{ V}$ (po przeliczeniu na 1n KCl — ok. $-0,35\text{ V}$), za którym, podobnie jak w KCl, widoczne jest niewielkie pojemnościowe obniżenie krzywej (ryc. 4, krzywa 2). Pik redukcji Mn^{++} nie jest w 1n KNO_3 rejestrowany, gdyż jego potencjał jest bardziej ujemny niż potencjał redukcji azotanu wobec jonów manganawych; wskutek tego też następujące po pikie obniżenie ciągnie się aż do potencjału rozkładu elektrolitu podstawowego. Spłaszczone wzniesienie, występujące na krzywej w granicach potencjałów od $-0,38\text{ V}$ do $-0,58\text{ V}$ (w stosunku do Hg w 1n KNO_3) przy większych stężeniach Mn^{++} znajduje się w KCl w zakresie lewego skrajnego spadku krzywej. Niewielkie to wzniesienie występuje tylko w obecności tlenu i przy wzroście stężenia Mn^{++} szybko osiąga wartość graniczną.

Powstawanie dodatkowego pików w roztworach KCl i KNO_3 w obecności tlenu może być wytłumaczone w sposób analogiczny jak powstawanie odpowiednich wcięć w przypadku metody oscylopolarograficznej: jony wodorotlenowe wytworzone podczas redukcji alkalizują roztwór przy powierzchni elektrody wystarczająco, aby przy określonym potencjale zachodził mógł odwracalny proces elektrodowy $\text{MnII} \leftrightarrow \text{MnIII}$. Pojemnościowe obniżenie na krzywej zmiennoprądowej wywołane jest adsorpcją Mn(OH)_2 na powierzchni elektrody kroplowej, musi więc zanikać przy potencjale jego redukcji.

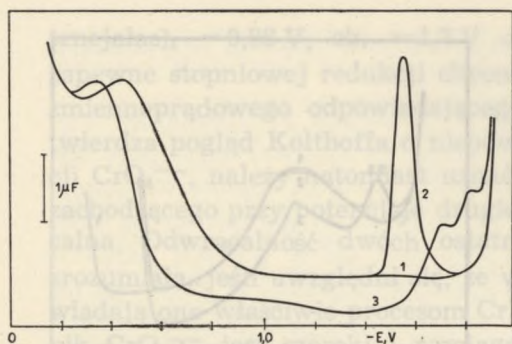
Przyczyna braku pików $\text{MnII} \leftrightarrow \text{MnIII}$ w AAA w obecności tlenu leży zapewne w zobojętnianiu przez bufor wytwarzanych na elektrodzie jonów wodorotlenowych. W roztworach alkalicznych (NaOH , KNO_3 z dodatkiem amoniaku) jony manganawe wytrącają się natomiast w całej objętości roztworu, a nie na powierzchni elektrody i nie powodują efektów adsorbcyjnych na krzywej (iloczyn rozpuszczalności Mn(OH)_2 wynosi $4 \cdot 10^{-14}$).

Podczas redukcji tlenu przy niewielkich potencjałach ujemnych na elektrodzie powstaje obok jonów OH^- także i nadtlenek wodoru, który może częściowo utleniać MnII . Fakt ten może mieć jednak tylko ograniczony wpływ na przebieg krzywych zmiennoprądowych, bowiem w zależności od potencjału elektrody zachodzić będzie albo jednokierunkowa redukcja powstającego wyższego stopnia utlenienia manganu, albo też jednokierunkowy elektrodowy proces utleniania MnII zastąpiony zostanie procesem chemicznym w roztworze. Z obecnością H_2O_2 , jak się wydaje, jest związana jedynie geneza pierwszego, płaskiego pików, dobrze widocznego w $\ln \text{KNO}_3$ zawierającym Mn^{++} i O_2 . Ponieważ potencjał tego pików leży w rejonie pierwszego stopnia redukcji tlenu, jest zaś bardziej dodatni niż potencjał układu $\text{MnII} \leftrightarrow \text{MnIII}$, to najbardziej prawdopodobne wydaje się, że albo H_2O_2 utlenia MnIII do stopnia wyższego [10], na którym mógłby on być w warunkach polarografii zmiennoprądowej odwracalnie redukowany, albo obecność manganu umożliwia zarejestrowanie odwracalności [17, 18] procesu $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.

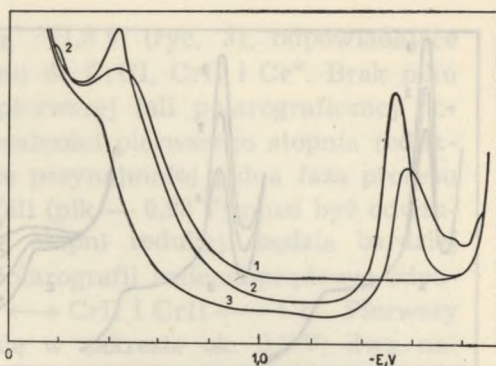
Powstający nadtlenek wodoru może ponadto ulegać katalitycznemu rozkładowi na osadzie Mn(OH)_2 (proces taki w makroskali zachodzi gwałtownie), zaś powstający przy tym tlen — ponownej redukcji na elektrodzie. W efekcie, przy potencjale pierwszego stopnia redukcji O_2 , w miejsce wody utlenionej tworzyć się będą jony wodorotlenowe.

2. Wpływ CrO_4^{--} na procesy elektrodowe Mn II

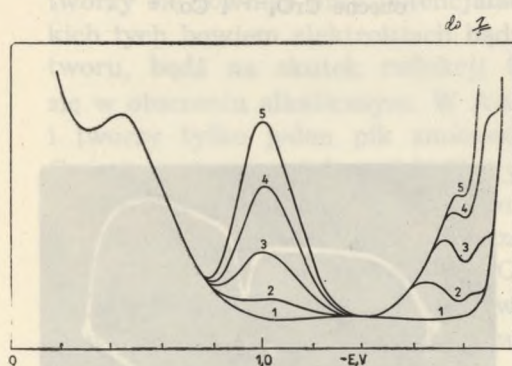
Jak już wspomniano w części wstępnej, CrO_4^{--} wywiera specyficzny wpływ na polarograficzne zachowanie się manganu. W polarografii klasycznej chromiany w \ln roztworze KCl ulegają czterostopniowej redukcji



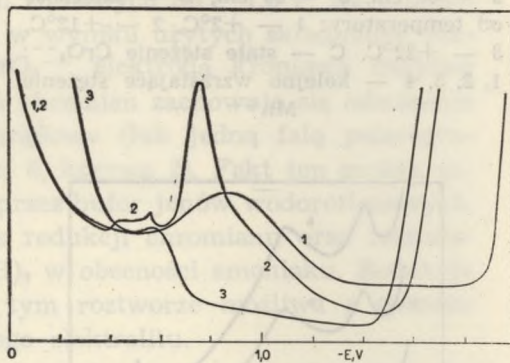
Ryc. 1. 1n KCl odtleniony; 1 — krzywa elektrolitu podstawowego, 2 — w roztworze obecny Mn^{++} , 3 — w roztworze obecne Mn^{++} i CrO_4^{--}



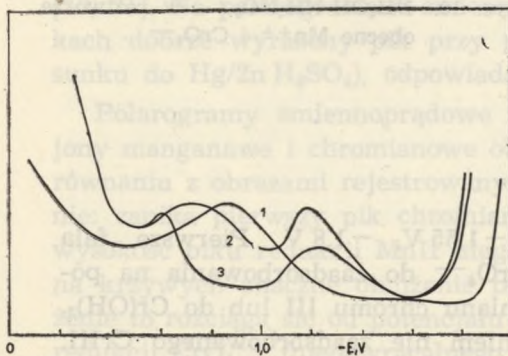
Ryc. 2. 1n KCl nieodtleniony; objaśnienia patrz ryc. 1



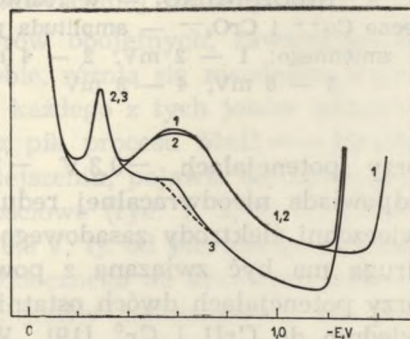
Ryc. 3. 1n KCl; 1 — krzywa elektrolitu podstawowego, 2, 3, 4, 5 — w roztworze obecny CrO_4^{--} przy kolejno wzrastającym stężeniu



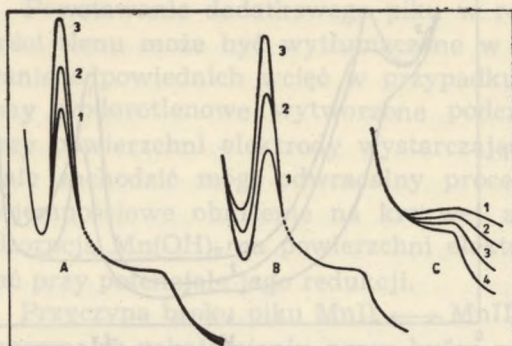
Ryc. 4. 1n KNO_3 nieodtleniony; 1 — krzywa elektrolitu podstawowego, 2 — w roztworze obecny Mn^{++} , 3 — w roztworze obecne Mn^{++} i CrO_4^{--}



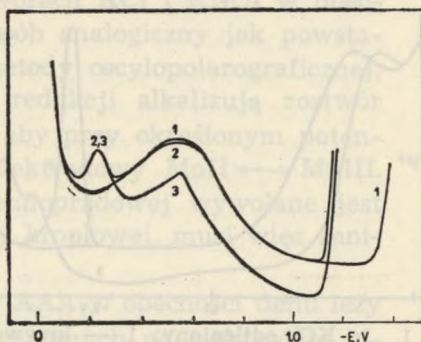
Ryc. 5. 1n KNO_3 odtleniony; 1 — krzywa elektrolitu podstawowego, 2 — w roztworze obecny CrO_4^{--} , 3 — w roztworze obecne CrO_4^{--} i Mn^{++}



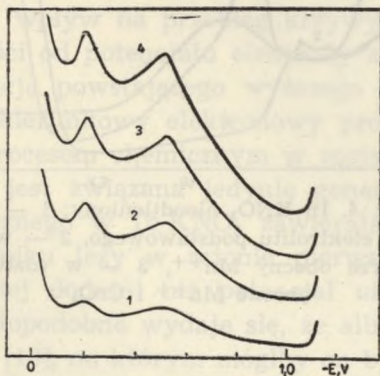
Ryc. 6. $NH_4OH-NH_4NO_3$; objaśnienia patrz ryc. 5



Ryc. 7. $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{NO}_3$ — w roztworze obecne Mn^{++} i CrO_4^{--} ; A — zależność od wysokości zbiornika z rtęcią: 1 — 40 cm, 2 — 60 cm, 3 — 80 cm, B — zależność od temperatury: 1 — $+2^\circ\text{C}$, 2 — $+12^\circ\text{C}$, 3 — $+22^\circ\text{C}$, C — stałe stężenie CrO_4^{--} : 1, 2, 3, 4 — kolejno wzrastające stężenie Mn^{++}



Ryc. 8. $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{NO}_3$; 1 — krzywa elektrolitu podstawowego, 2 — w roztworze obecny CrO_4^{--} , 3 — w roztworze obecne CrO_4^{--} i Co^{++}



Ryc. 9. $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{NO}_3$ — w roztworze obecne Co^{++} i CrO_4^{--} — amplituda prądu zmiennego: 1 — 2 mV, 2 — 4 mV, 3 — 6 mV, 4 — 8 mV



Ryc. 10. $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{NO}_3$ — w roztworze obecne Mn^{++} i CrO_4^{--}

przy potencjałach $-0,3\text{ V}$, $-1,0\text{ V}$, $-1,55\text{ V}$, $-1,8\text{ V}$. Pierwsza fala odpowiada nieodwracalnej redukcji CrO_4^{--} do zaadsorbowania na powierzchni elektrody zasadowego chromianu chromu III lub do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, druga ma być związana z powstawaniem nie zaadsorbowanego $\text{Cr}(\text{OH})_3$, przy potencjałach dwóch ostatnich stopni chromianu redukuje się odpowiednio do $\text{Cr}(\text{II})$ i Cr° [19]. W polarografii zmiennoprądowej tworzy CrO_4^{--} w 1n KCl , niezależnie od obecności O_2 , tylko trzy piki przy po-

tencjałach $-0,98$ V, ok. $-1,7$ V oraz $-1,8$ V (ryc. 3), odpowiadające zapewne stopniowej redukcji chromianu do CrIII, CrII i Cr°. Brak pików zmiennoprądowego odpowiadającego pierwszej fali polarograficznej potwierdza pogląd Kolthoffa o nieodwracalności pierwszego stopnia redukcji CrO_4^{--} , należy natomiast uznać, że przynajmniej jedna faza procesu zachodzącego przy potencjale drugiej fali (pik $-0,98$ V) musi być odwracalna. Odwracalność dwóch ostatnich stopni redukcji będzie bardziej zrozumiała, jeśli uwzględnimy, że w polarografii zmiennoprądowej odpowiadają one właściwie procesom $\text{CrIII} \leftrightarrow \text{CrII}$ i $\text{CrII} \leftrightarrow \text{Cr}^\circ$. Pierwszy pik CrO_4^{--} jest szeroki i rozciąga się w zakresie ok. $0,5$ V; dwa następne cechuje niejednakowa zależność wysokości od stężenia chromianu; od stężenia CrO_4^{--} zależy także wyraźnie potencjał drugiego pików.

W roztworach $1n$ KNO_3 , NaOH , CH_3COONa pik redukcji chromianu tworzy się również przy potencjałach zbliżonych do $-1,0$ V, we wszystkich tych bowiem elektrolitach bądź w wyniku użytych składników roztworu, bądź na skutek redukcji CrO_4^{--} elektroda kroplowa znajduje się w otoczeniu alkalicznym. W AAA chromian zachowuje się odmiennie i tworzy tylko jeden pik zmiennoprądowy (lub jedną falę polarograficzną) przy potencjale $-0,26$ V (ryc. 6, krzywa 2). Fakt ten można zapewne wytłumaczyć zubożeniem przez bufor jonów wodorotlenowych, powstających na elektrodzie podczas redukcji chromianu oraz rozpuszczalnością świeżo wytrąconego $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w obecności amoniaku. Redukcja CrO_4^{--} do CrII i Cr° nie jest w tym roztworze możliwa z powodu zbyt niskiego potencjału rozkładowego elektrolitu.

W środowisku kwaśnym może zachodzić reakcja pomiędzy chromianem a powstającym na elektrodzie CrII, co jest przyczyną powstawania specyficznego ukrytego prądu granicznego w polarografii oraz pseudo-odwracalnego pików anodowego w chronowoltamperometrii cyklicznej [20, 21]. Na polarogramach zmiennoprądowych powstaje w tych warunkach dobrze wyrażony pik przy potencjale ok. $-1,1$ V ($-1,53$ w stosunku do $\text{Hg}/2n \text{H}_2\text{SO}_4$), odpowiadający odwracalnej redukcji CrIII.

Polarogramy zmiennoprądowe roztworów obojętnych, zawierających jony manganawe i chromianowe obok siebie, różnią się zasadniczo w porównaniu z obrazami rejestrowanymi dla każdego z tych jonów oddzielnie: zanika pierwszy pik chromianu oraz pik procesu $\text{MnII} \leftrightarrow \text{MnIII}$, wysokość pików redukcji MnII ulega zmniejszeniu, pojawia się natomiast na krzywych znaczne obniżenie pojemnościowe (ryc. 1, 2, 4, 5). Obniżenie to rozciąga się od potencjału ok. $-0,3$ V, tj. od pierwszego stopnia redukcji CrO_4^{--} (nieodwracalnego i niewidocznego na krzywych zmiennoprądowych), aż do potencjału redukcji jonów manganawych lub potencjału rozkładowego elektrolitu podstawowego, jeśli potencjał ten jest mniej ujemny. Wielkość obniżenia przy stałym stężeniu CrO_4^{--} warun-

kowana jest stężeniem Mn^{++} i odwrotnie, dając w obydwu przypadkach do pewnych wartości granicznych.

Ponieważ obecność CrO_4^{--} lub Mn^{++} oddzielnie nie powoduje wyraźnych efektów pojemnościowych, obniżenie na krzywej występuje zaś w obszarze potencjałów redukcji chromianu i trwałości jonów manganowych, można sądzić, że decydującym czynnikiem wpływającym na procesy elektrodowe $MnII$ są jony OH^- , tworzące się w wyniku redukcji CrO_4^{--} . Pewne różnice w porównaniu z krzywymi $MnII$ w obecności O_2 spowodowane są zapewne faktem, że w niebuforowanych elektrolitach obojętnych ma także miejsce powstawanie żelowatego osadu wodorotlenku chromu. Osad ten utrudnia ucieczkę jonów OH^- od elektrody, co podnosi dodatkowo wartość pH przy jej powierzchni i zawęża strefę zalkalizowanego roztworu. Jednocześnie ograniczony zostaje transport $MnII$ i $CrVI$ w kierunku elektrody oraz produktów procesów od jej powierzchni (współstrącanie wodorotlenków manganu i chromu znane jest dobrze w analityce klasycznej). Powyższe wnioski dają się potwierdzić na drodze wizualnych obserwacji elektrody kroplowej, szczególnie przy zastosowaniu mikroskopu z kontrastem fazowym. Można w ten sposób bezpośrednio spostrzec tworzące się wodorotlenki oraz niemal całkowite zatrzymanie wirów wokół kropli. W $1n$ KCl , zawierającym fenoloftaleinę jako wskaźnik, wyraźnie widać, że różowa otoczka, powstająca przy wyższych przyłożonych potencjałach, ma w obecności $Cr(OH)_3$ mniejsze rozmiary i ostro ograniczony kontur.

Bezpośrednia przyczyna obniżenia na krzywych zmiennoprądowych $MnII$ tkwi niewątpliwie w zmniejszeniu pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, spowodowanej adsorpcją wodorotlenków na powierzchni elektrody. Większa wartość obniżenia w obecności CrO_4^{--} niż w obecności tlenu wskazuje, że grubość warstwy zaadsorbowanego osadu jest w pierwszym przypadku większa, zapewne na skutek silniejszego zalkalizowania roztworu oraz współstrącania wodorotlenków manganu i chromu.

Jak już wspomniano, na polarogramach zmiennoprądowych Mn^{++} w obecności CrO_4^{--} nie występuje wyraźny pik procesu $MnII \leftrightarrow MnIII$. Możliwe, że niewielkie załamanie krzywej na początku obszaru adsorpcji (ok. $-0,4$ V) stanowi ślad tego procesu (wskazywałaby na to zbliżona wartość potencjału owego załamania i potencjału pikowego $MnII \leftrightarrow MnIII$ w obecności O_2). Nie wykluczone także, że potencjał procesu $MnII \leftrightarrow MnIII$ przesunięty jest do wartości bardziej dodatnich niż potencjał redukcji CrO_4^{--} , co uniemożliwiłoby jego przebieg na skutek braku jonów wodorotlenowych przy powierzchni elektrody.

W rozważaniach dotyczących mechanizmu omawianych procesów należy także brać pod uwagę fakt, że w środowisku zasadowym pomiędzy

jonami chromianowymi i manganawymi zachodzić mogą reakcje chemiczne. Redukcja CrO_4^{--} przez Mn^{++} jest zapewne przyczyną zaniku pierwszego pik chromianu w roztworach niebuforowanych przy wzrastaniu stężenia MnII, natomiast utlenianie manganu (podobnie jak w przypadku H_2O_2) mogłoby być powodem zmniejszenia pik MnII \longleftrightarrow MnIII tylko wówczas, gdyby powstający produkt nie ulegał odwracalnej redukcji elektrodowej.

W AAA warunki opisywanych procesów elektrodowych są w porównaniu z roztworami KCl lub KNO_3 znacznie zmienione. Buforujące działanie elektrolitu uniemożliwia osiągnięcie na powierzchni elektrody wysokich wartości *pH*, zwłaszcza że świeżo wytrącony $\text{Cr}(\text{OH})_3$ jest rozpuszczalny w obecności amoniaku. Wskutek tego należy się spodziewać łatwiejszego dostępu Mn^{++} i CrO_4^{--} do elektrody, różnic w strukturze i składzie zaadsorbowanego osadu, przesunięcia potencjałów i zmiany mechanizmu procesu.

Zmiennoprądowy pik chromianu w AAA pozostaje w obecności Mn^{++} nie zmieniony, a występujące po nim obniżenie jest głębokie i posiada przy potencjale $-0,6$ V charakterystyczny uskok, wyraźniejszy przy małych stężeniach amoniaku. Wysokość pik rośnie wraz z temperaturą i wysokością zbiornika z rtęcią, natomiast wielkość uskoku przy dostatecznym stężeniu Mn^{++} nie jest od tych wyników wyraźnie zależna (ryc. 7). Wpływ zmian amplitudy przyłożonego napięcia zmiennego okazał się także nieistotny. W metodzie oscylopolarograficznej obecność Mn^{++} i CrO_4^{--} obok siebie w AAA powoduje utworzenie pary wcięć (ryc. 10), których charakter wskazuje na odwracalny proces elektrodowy uwikłany adsorpcją [22, 23], zaś potencjał jest zgodny z potencjałem uskoku na krzywych zmiennoprądowych. Przy większych stężeniach amoniaku zarówno uskok, jak i wcięcia oscylograficzne przesunięte są w kierunku potencjałów dodatnich.

Można sądzić, że omawiany uskok jest prawdopodobnie pikem odwracalnego procesu $\text{MnII} \longleftrightarrow \text{MnIII}$, występującym na tle obniżenia pojemnościowego i zdeformowanym przez nałożenie na stromo opadający w tym obszarze odcinek krzywej. Przesunięcie jego potencjału w kierunku ujemnym w porównaniu z potencjałem procesu w \ln KCl może być spowodowane silniejszym alkalizowaniem roztworu przy powierzchni elektrody w roztworze niebuforowanym: przy wysokich wartościach *pH* zostaje obniżona rozpuszczalność $\text{Mn}(\text{OH})_2$, zaś rozpuszczalność MnIII wskutek pewnego amfoteryzmu może ulegać zwiększeniu i w konsekwencji następuje zakłócenie równowagi odwracalnego procesu elektrodowego na skutek usuwania formy zredukowanej.

Jak już wspomniano, pik CrO_4^{--} w AAA nie ulega zmianom w obecności jonów manganawych. Przyczyna tego zjawiska leży zapewne w fak-

cie, że jego potencjał jest bardziej dodatni niż potencjał utleniania Mn^{++} oraz, że pik występuje poza zakresem adsorpcji na elektrodzie.

Ponieważ polarograficzna redukcja $CoIII$ [24] zachodzi przy potencjałach zbliżonych do redukcji $MnIII$, zaś $CoII$, podobnie jak $NnII$, w środowiskach alkalicznych tworzy związki trudno rozpuszczalne i może łatwo ulegać utlenieniu, przeprowadzono serię pomiarów zmiennoprądowych w AAA, zastępując jony manganawe kobaltowymi. Zgodnie z przewidywaniami, w obydwu przypadkach otrzymano krzywe niemal identyczne (ryc. 8, 9), co dodatkowo potwierdza proponowane mechanizmy procesów.

Interesujący wpływ na procesy elektrodowe szeregu jonów wywiera obecność pirokatechiny w roztworze [25—29]. Obserwowane efekty wiążą się z pewnością częściowo również z powstawaniem OH^- podczas elektrodowej redukcji formy chinonowej [30, 31, 32], są jednakże komplikowane elektrochemicznym charakterem o-dwufenolu oraz jego silnymi właściwościami kompleksującymi i adsorpcyjnymi.

Wyniki badań polarograficznych stałoprądowych, oscylopolarograficznych oraz chronowoltamperometrycznych, odnośnie wzajemnego wpływu Mn^{++} i CrO_4^{--} w procesach elektrodowych, będą tematem osobnej publikacji.

Dr. H. Jehringowi z Instytutu Chemii Fizycznej DAW w Berlinie składam wyrazy podziękowania za uprzejme udostępnienie aparatury pomiarowej i okazaną życzliwość.

PIŚMIENNICTWO

1. Verdier E. T.: Coll. Czech. Chem. Commun., **11**, 216 (1939).
2. Kemula W., Galus Z.: Roczn. Chem., **36**, 1223 (1962).
3. Novak J., Kuta J., Riha J.: Chem. Listy, **47**, 649 (1953).
4. Svatek E., Roubal Z., Přebil R.: Chem. Listy, **47**, 1472 (1953).
5. Kemula W., Grabowski Z. R.: Roczn. Chem., **26**, 266 (1952).
6. Chodkowski J.: Roczn. Chem., **29**, 664 (1955).
7. Behr B., Chodkowski J.: Roczn. Chem., **30**, 1301 (1956).
8. Behr B., Chodkowski J.: Roczn. Chem., **32**, 339 (1958).
9. Kemula W., Goerlich E., Kowalski Z., Behr B.: Roczn. Chem., **33**, 797 (1959).
10. Chodkowski J.: Roczn. Chem., **27**, 172 (1953).
11. Kalvoda R.: Techniques of Oscillographic Polarography. Elsevier 1965, s. 61, 84.
12. Behr B., Chodkowski J.: **26**, 650 (1952).
13. Breyer B., Bauer H. H.: Alternating Current Polarography and Tensametry. Interscience. New York 1963.
14. Jehring H.: Praca habilitacyjna, T. U., Drezno 1965.
15. Jehring H.: J. Electroanal. Chem., **21**, 77 (1969).

16. Gleich- und Wechselstrom- Polarograph GWP 563. Informationsblatt, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
17. Koryta J.: Chem. Listy, **46**, 593 (1952).
18. Brüscheiler H., Minkoff G. J.: Anal. Chim., Acta, **12**, 185 (1955).
19. Kolthof I. M., Lingane J. J.: J. Am. Chem. Soc., **62**, 852 (1940).
20. Kublik Z., Rakowska E.: Roc. Chem., **42**, 1837 (1968).
21. Kemula W., Rakowska E.: Roc. Chem., **42**, 177 (1968).
22. Matysik J.: Komunikat na Zjeździe P. T. Chem. [ref.:] Wiad. Chem., **21**, 284 (1967).
23. Matysik J.: Komunikat na Zjeździe P. T. Chem. [ref.:] Wiad. Chem., **22**, 360 (1968).
24. Watters J. I., Kolthof I. M.: Anal. Chem., **21**, 1466 (1949).
25. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **16**, 29 (1961).
26. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **16**, 37 (1961).
27. Matysik J.: Chem. Zvesti, **18**, 407 (1964).
28. Hołobut W., Hubicki W., Kołataj A., Matysik J.: Acta Physiologica Polonica, **16**, 629 (1965).
29. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **21**, 31 (1966).
30. Behr B., Chodkowski J., Orlikowska A.: Roc. Chem., **36**, 1551 (1962).
31. Chodkowski J., Orlikowska A.: Roc. Chem., **41**, 435 (1967).
32. Chodkowski J., Orlikowska A.: Roc. Chem., **43**, 895 (1969).

РЕЗЮМЕ

Исследования марганца методом полярографии переменного тока выявили специфическое влияние хроматов на электродные процессы Mn^{++} . Данная интерпретация наблюдаемых эффектов, согласно которой гидроксильные ионы, образуемые во время восстановления CrO_4^{--} , дают возможность окисления ионов и осаждения $Mn(OH)_2$, который адсорбируется на поверхности электрода и вызывает понижение дифференциальной емкости двойного слоя.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Wechselstrompolarographie wurde zur Untersuchung des Verhaltens von Mangan benutzt und es wurde dabei ein spezifischer Einfluss des Chromats beobachtet. In dieser Arbeit wird eine Erklärung der auftretenden Effekte vorgestellt: bei der Reduktion von CrO_4^{--} and der Quecksilberelektrode entstehen die OH^- Ionen und scheiden Mn^{++} als $Mn(OH)_2$ an der Oberfläche des Tropfens ab. Diese Erscheinung ist für die Kapazitätserniedrigung des Doppelschichts verantwortlich und ermöglicht auch die reversible Oxydation des Mn^{++} .

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad kinetyką i mechanizmem polonitacji trinitropropowaleni w rozpuszczeniu w wodzie. Badania przeprowadzono w temperaturze 25°C przy użyciu metody pomiaru przewodności. Wyniki dowodzą, że reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem S_N2, co jest zgodne z oczekiwaniami dla związków o wysokiej energii aktywacji. Zmierzono również wpływ pH i stężenia substratu na szybkość reakcji. Wykazało się, że przy wyższym pH szybkość reakcji zwiększa się, co może być związane z deprotonacją grupy hydroksylowej. Wyniki te mają istotne znaczenie dla zrozumienia reaktywności trinitropropowaleni w środowisku wodnym.

Wskazano również na możliwość wykorzystania tych wyników do oceny toksyczności i szkodliwości trinitropropowaleni w środowisku naturalnym. Wyniki te mogą być również przydatne przy projektowaniu nowych leków i związków chemicznych.

RESUME

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad kinetyką i mechanizmem polonitacji trinitropropowaleni w rozpuszczeniu w wodzie. Badania przeprowadzono w temperaturze 25°C przy użyciu metody pomiaru przewodności. Wyniki dowodzą, że reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem S_N2, co jest zgodne z oczekiwaniami dla związków o wysokiej energii aktywacji. Zmierzono również wpływ pH i stężenia substratu na szybkość reakcji. Wykazało się, że przy wyższym pH szybkość reakcji zwiększa się, co może być związane z deprotonacją grupy hydroksylowej. Wyniki te mają istotne znaczenie dla zrozumienia reaktywności trinitropropowaleni w środowisku wodnym.

Wskazano również na możliwość wykorzystania tych wyników do oceny toksyczności i szkodliwości trinitropropowaleni w środowisku naturalnym. Wyniki te mogą być również przydatne przy projektowaniu nowych leków i związków chemicznych.