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

Jerzy MATYSIK

Oscylopolarograficzne oznaczanie molibdenianów wobec fenoli

Осциллополярографическое определение молибденатов в присутствии фенолов

Oszillographische Bestimmung von Molybdaten in Gegenwart von Phenolen

Jon molibdenianowy reaguje łatwo z wieloma związkami organicznymi typu fenoli, przy czym szczególnie trwałe połączenia powstają w przypadku związków zawierających dwie grupy OH przy sąsiednich atomach węgla w pierścieniu. Podawane są wzory związków molibdenu z takimi substancjami jak np. pirogallolem $\text{NH}_4\text{H}[\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{OH})]$, pirokatechiną — $\text{R}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, kwasem gallusowym — $\text{R}[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{OHO}_2\text{COO})]$, salicylowym, fenolem, krezolem, naftolem i wieloma innymi [1].

Z drugiej strony wiadomo, że w niektórych przypadkach obecność fenoli w polarografowanych roztworach wpływa wybitnie dodatnio na przebieg oznaczeń. Badano już w ten sposób wobec całego szeregu fenoli uran [2, 3, 4], wolfram wobec fenolu [5], glin wobec soli sodowej 5-sulfo-2-hydroksy- α -benzenoazo-2-naftolu [6]. Fakty te nasuwały uzasadnione przypuszczenia, że dobre rezultaty będzie można otrzymać również w przypadku molibdenu. Zgodnie z sugestiami badań poprzednich [2] część pomiarów wykonano stosując jako elektrolit podstawowy roztwór niewodny: ciekły amoniak azotanu amonowego; stanowiło to zarazem kontynuację prac prowadzonych przez katedrę nad ciekłymi solwatami.

Dotychczas w polarografii molibdenu stosowano cały szereg rozmaitych roztworów podstawowych. Z reguły były to środowiska kwaśne i zawierające ponadto najczęściej czynniki kompleksujące: jony szczawia-

nowe, cytrynianowe, winianowe, mlekowe, EDTA [7]. Stwierdzono m. in., że wysokość fal zależy w tych warunkach od pH oraz obecności jonów NO_3^- i ClO_4^- . Oscylograficznie molibden badany był m. in. przez Bodora [8], przy czym autor wiąże powstawanie wcięć z wytwarzaniem się heteropolikwasów tego pierwiastka.

APARATURA I ODCZYNNIKI

Stosowano oscylograf RFT 1KO 712 z przystawką systemu Heyrovsky'ego — Kalvody; krzywe rejestrowano w układzie $dE/dt=f(E)$. Katodę stanowiła elektroda kropląca, anodą była rtęć na dnie naczynka. Pomiarów w roztworach wodnych wykonywano w temperaturze pokojowej, zaś w ciekłym amoniaku azotanu amonowego (cieczy Diversa) przy $\pm 10^\circ\text{C}$. Amoniak otrzymywano działaniem gazowego NH_3 przy 0° na starannie osuszony azotan amonowy. Wodnym elektrolitem podstawowym był $2n \text{NH}_4\text{NO}_3 - 0,2n \text{NH}_4\text{OH}$ (pH około 8,3; stosunek stężeń NH_4NO_3 do NH_4OH może wahać się zresztą w dosyć szerokich granicach ze względu na buforowe własności roztworu).

Molibden wprowadzono jako molibdenian amonowy puriss. firmy POCh Gliwice. Większość stosowanych związków organicznych pochodziła również z wytwórni gliwickiej.

Obrazy rejestrowano metodą fotograficzną w końcowej fazie kropli oraz przy odpowiednio dobranych stężeniach MoO_4^{--} i związku organicznego, celem uzyskania najbardziej charakterystycznego kształtu krzywej.

Dokładniejsze dane odnoszące się do stosowania amoniaków w polarografii i oscylopolarografii zawarte są we wcześniejszych publikacjach Katedry.

WYNIKI I DYSKUSJA

W cieczy Diversa jon MoO_4^{--} tworzy w roztworach rozcieńczonych jedną parę asymetrycznie położonych wcięć oscylograficznych przy $Q_{\text{kat.}}=0,86$ i $Q_{\text{anod.}}=0,20$, zaś w omawianym roztworze wodnym (amoniak — azotan amonu) molibdenian nie wykazuje żadnych wcięć na krzywej. Jeżeli jednak bądź do amoniaku, bądź do roztworu wodnego wprowadzimy niewielkie ilości pewnych związków organicznych zawierających grupy fenolowe (Ph), to natychmiast pojawiają się na ekranie bardzo charakterystyczne obrazy, a towarzyszy temu z reguły powstanie mniej lub więcej intensywnego żółto-brunatnego zabarwienia roztworu.

Najlepsze rezultaty otrzymano w przypadku stosowania pirokatechiny, pirogallolu i ich pochodnych (ryc. 1, 2): fioletu pirokatechinowego, hematoxyliny, adrenaliny, DOPA, kwasu gallusowego, taniny, czerwieni

pirogallowej, oraz 8-hydroksychinoliny, chinozolu, alizaryny, chinalizaryny, purpuryny i oksyhydrochinonu.

Wartości Q wcięć $\text{MoO}_4^{--}/\text{Ph}$ w roztworze $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{OH}$ wynosiły średnio dla wcięcia katodowego 0,63, a dla wcięcia anodowego 0,60. Wobec poszczególnych związków organicznych wartości te wynosiły:

Tabela 1

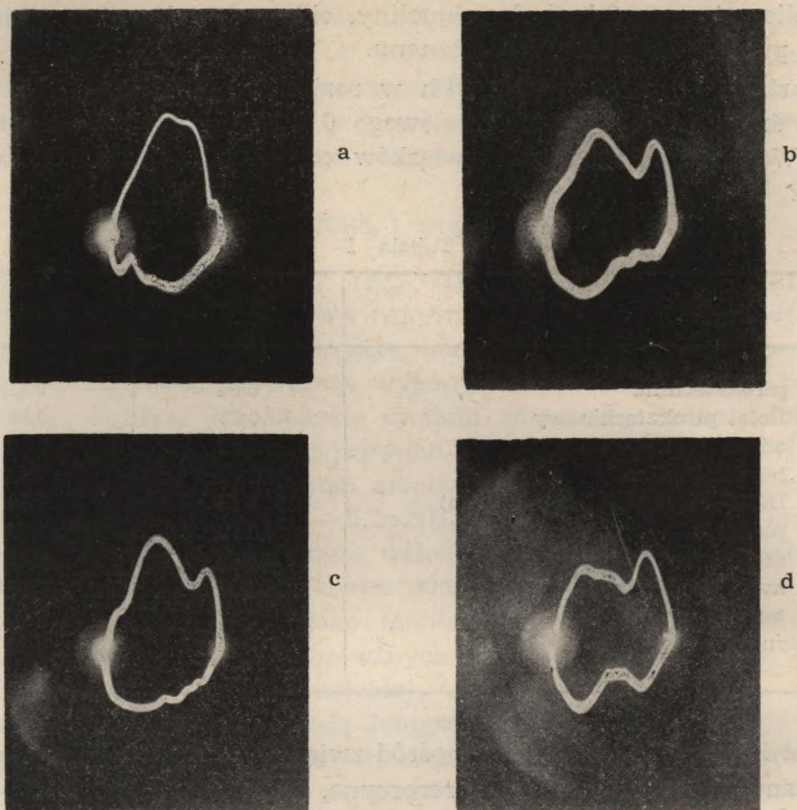
Nr	Ph	Q kat.	Q anod.
1	pirokatechina	0,64	0,61
2	fiolet pirokatechinowy	0,63	0,59
3	adrenalina	0,63	0,62
4	hematoksylina	0,63	0,61
5	DOPA (dwuoksyfenyloalanina)	0,64	0,60
6	pirogallol	0,63	0,59
7	czerwień pirogallowa	0,64	0,60
8	kwas galusowy	0,63	0,60
9	tanina	0,63	0,58
10	rutyna	0,64	0,62

Jest interesujące, że wiele spośród związków aktywnych w stosunku do uranu, np. fenol, krezol, rezorcyna, naftole, czerwień fenolowa, morfina, etanolamina itd., nie wywołują żadnych zmian na oscylogramach w przypadku molibdenu: zgodnie z przewidywaniami aktywnym okazał się tutaj przede wszystkim układ o-dwufenolu.

Optymalne stężenie aktywującego związku organicznego okazało się niejednakowe dla poszczególnych przypadków, jednakże wynosiło zwykle około 10^{-3}M (zbyt duże stężenie powoduje często silną deformację krzywej). Badane roztwory nie powinny zawierać jonów J^- , substancji białkowych, związków służących do tłumienia maksimów w polarografii ani innych związków o silnej aktywności powierzchniowej, gdyż powodują one zmniejszenie albo nawet całkowity zanik wcięć.

Przy zmniejszaniu stężenia MoO_4^{--} zanika najpierw wcięcie katodowe, co prawdopodobnie można wytłumaczyć aktywnością powierzchniową Ph, analogicznie jak w przypadku zachowania cynku wobec żelatyny [9]. Kształt obrazów zależy ponadto od wielkości stałej i zmiennej składowej prądu polaryzacji.

Krzywe $\text{MoO}_4^{--}/\text{Ph}$ odznaczają się znacznym wzajemnym podobieństwem, są natomiast całkowicie różne od obrazów $\text{UO}_2^{++}/\text{Ph}$. Obrazy

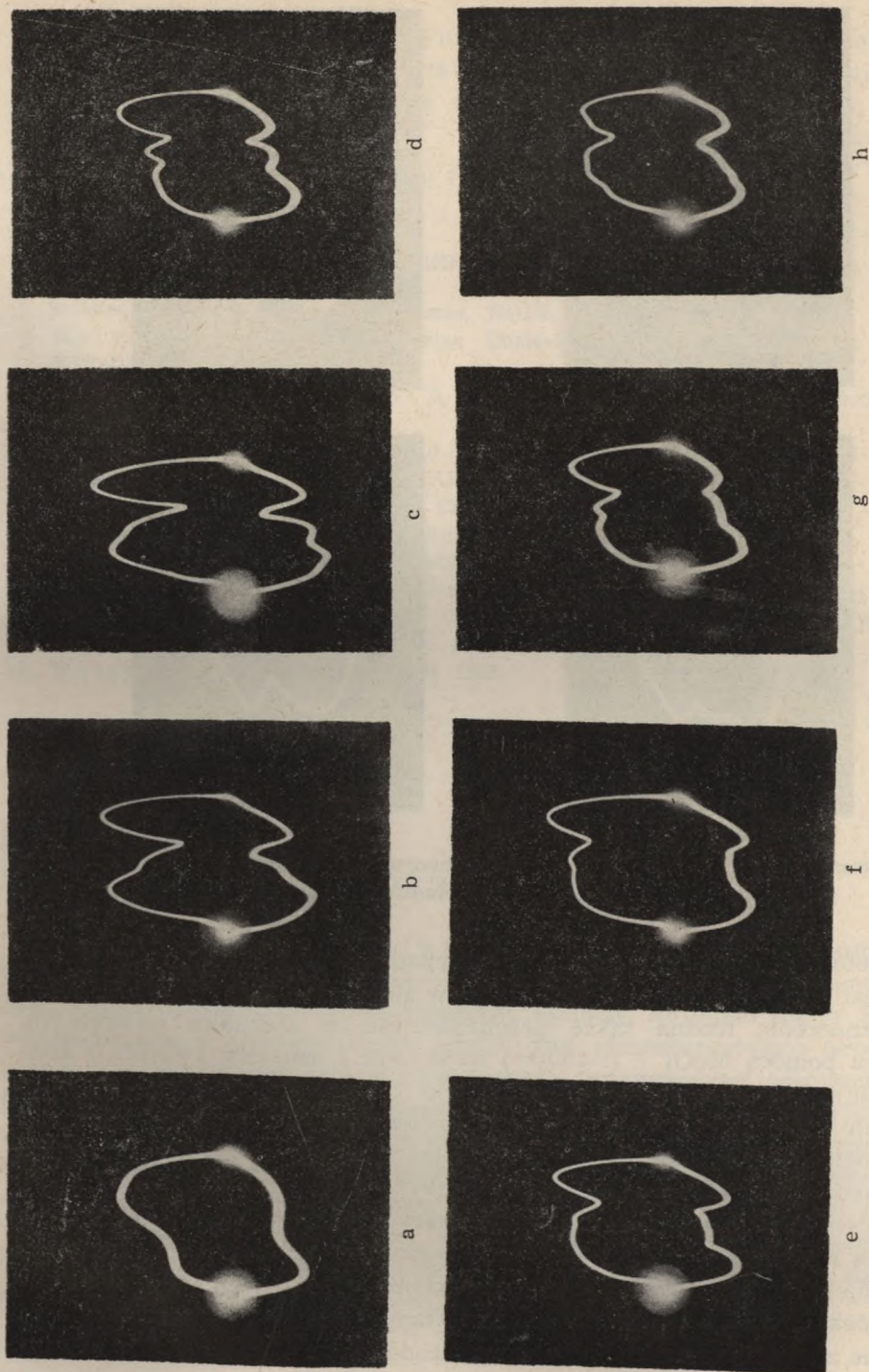


Ryc. 1

a) MoO_4^{2-} ; b) MoO_4^{2-} wobec pirogallolu; c) MoO_4^{2-} wobec taniny; d) MoO_4^{2-} wobec oksyny; roztwór podstawowy: ciecz Diversa

$\text{MoO}_4^{2-}/\text{Ph}$ w cieczy Diversa wykazują ponadto podobieństwo do obrazów czystego molibdenianu w tym roztworze.

Bardziej czytelne krzywe i wyższą czułość osiąga się w przypadku stosowania: pirokatechiny, fioletu pirokatechinowego, adrenaliny, hematoksyliny, DOPA, pirogallolu, czerwieni pirogallolowej, kwasu galusowego i taniny w roztworach wodnych, natomiast zadowalające rezultaty dla 8-hydroksychinoliny, chinozolu, alizaryny, chinalizaryny, purpuryny i oksyhydrochinonu można otrzymać jedynie w cieczy Diversa. Te ostatnie związki stwarzają jednak dodatkową trudność w interpretacji obrazu, gdyż tworzą głębokie własne wcięcia, interferujące z wcięciami $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Ph}$. Interesujące jest, że pierwsza grupa związków tworzy charakterystyczne obrazy w wodnym roztworze NH_4NO_3 — NH_4OH także z uranem.



Ryc. 2

a) roztwór wodny $2n \text{ NH}_4\text{NO}_3 - 0,2n \text{ NH}_4\text{OH}$; następne oscylogramy ukazują zachowanie MoO_4^{2-} w tym roztworze wobec b) taniny; c) hematoksyliny; d) fioletu pirokatechinowego; e) pirokatechiny; f) DOPA; g) adrenaliny; h) kwasu gallusowego



Ryc. 3

Zachowanie MoO_4^{2-} wobec UO_2^{2+} w roztworze $2n \text{ NH}_4\text{NO}_3 - 0,2 \text{ NH}_4\text{OH}$ wobec:
 a) pirokatechiny; b) DOPA; c) adrenaliny; d) kwasu gallusowego

Metodą tą oznaczać można w przypadku stosowania pirokatechiny, adrenaliny i hematoksyliny, molibden w stężeniu 10 ppm (ok. 10^{-4} M/l).

Oznaczenie można także przeprowadzać w kierunku odwrotnym, tzn. za pomocą MoO_4^{2-} (i UO_2^{2+}) wykrywać i oznaczać związki o konfiguracji o-dwufenoli; wydaje się to o tyle interesujące, że niektóre z nich mają duże znaczenie przemysłowe lub wykazują aktywność fizjologiczną. Czulość oznaczenia wynosi około 20 ppm w przypadku adrenaliny, hematoksyliny i pirokatechiny.

Interpretacja mechanizmu zachodzących procesów jest trudna na skutek możliwości występowania molibdenu na kilku stopniach utlenienia, nietrwałości niektórych stopni, skłonności do tworzenia związków kompleksowych, polikwasów i zawikłanych równowag. W ogólnym zarysie zjawiska przebiegają tu prawdopodobnie analogicznie jak w przy-

padku uranu [2], tj. mamy do czynienia z procesem, w którym zająbiają się zjawiska elektrodukcji i elektrootleniania ze zjawiskami adsorpcji [10] i procesami kinetycznymi, a z pewnością odgrywa tu ważną rolę powstawanie kompleksów MoO_4^{--} — Ph. Dyskusja nad tym zagadnieniem zawarta jest w przytoczonej pracy o uranie.

PIŚMIENICTWO

- 1 Beilsteins Handbuch d. org. Chemie, Berlin, Springer-Verlag.
2. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVI (1962).
3. Ishibashi M., Fujinaga T., Izutsu K.: Electroanalyt. Chem. 1, 26, (1960).
4. Sambucetti C. J.: Proc. 2-nd U. N. International Conf. Peaceful Uses of Atomic Energ. Geneva 1958, XXVIII, 594.
5. Treindl L., Matshiner H.: Chem. Zvesti 16, 285 (1962).
6. Willard H. H., Dean J. A.: Anal. Chem. 22, 1264 (1960).
7. Milner G. W. C.: Polarografia, WNT, Warszawa 1962.
8. Bodor E., Maleczki-Szeness M.: Chem. Zvesti 16, 280 (1962).
9. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillografische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie Verlag, Berlin 1960.
10. Weiss D.: Chem. Zvesti 16, 302, 1962.

РЕЗЮМЕ

Установлено, что ион MoO_4^{--} в жидком аммиакате нитрата аммония и в щелочном растворе NH_4NO_3 — NH_4OH , в присутствии о-дифенолов дает характерные осциллографические кривые, которые могут быть использованы в аналитических целях для количественного определения как молибдена так и упомянутых органических соединений. Однако, этот метод хорошо применим для качественного определения молибдатов или обнаружения присутствия о-дифенолов в растворе, то с помощью его удастся идентифицировать отдельных органических соединений вследствие большого сходства осциллографических картин. Отличительными чертами метода являются избирательность, точность и простота. Эти свойства обеспечивают возможность практического применения этого метода.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass der MoO_4^{2-} — Ion im flüssigen Ammoniumnitratammoniakat und in wässriger alkalischer $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{OH}$ Lösung in Gegenwart der o-Diphenole charakteristische oszillographische Einschnitte bildet, die zu analytischen Zwecken bei quantitativer Bestimmung sowohl des Molybdäns, wie auch der o-Diphenole—Verbindungen gebraucht werden können. Wegen der Selektivität, der Empfindlichkeit und der Einfachheit kann diese Methode eine Rolle in der Analytik spielen. Leider ist diese Methode, die sich vorzüglich zur quantitativer Bestimmung von Molybdaten oder zum Feststellen von o-Diphenolen in der Lösung überhaupt eignet, vollkommen unbrauchbar zur Identifizierung und Unterscheidung der einzelnen o-Diphenole wegen der Ähnlichkeit ihrer Bilder zueinander.