

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 9

SECTIO AA

1986

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Barbara MARCZEWSKA, Jadwiga SABA,
Kazimierz SYKUT, Grażyna DALMATA,
Ewa PLASKOTA

Wpływ pochodnych tiomocznika na elektrowydzielanie jonów Zn^{2+}
w roztworze nadchloranu sodu

The Influence of the Derivatives of Thiourea on the Electroreduction
of Zn^{2+} in $NaClO_4$

Влияние производных тиомочевины на восстановление цинка в $NaClO_4$

Dotychczasowe badania wykazały, że tiomocznik (TM) przyspiesza proces elektrowydzielania Zn^{2+} w roztworze nadchloranu sodu spełniając warunki reguły Cap-pair [7,8].

Niniejsza praca dotyczy badania wpływu pochodnych TM z rodnikami alkilowymi lub fenyłowymi na redukcję jonów Zn^{2+} . Z danych literaturowych wynika, że niektóre pochodne tiomocznika tworzą w roztworach wodnych związki kompleksowe z $CD(II)$ [2] i $Hg(II)$ [3]. Podobne kompleksy powinny tworzyć z cynkiem.

Do badań wybrano N,N' dimetylotiomocznik, N,N' dibutylotiomocznik oraz N -fenylotiomocznik. Związki te znalazły zastosowanie jako inhibitory korozji [5,9] oraz jako składniki kąpieli galwanicznych do elektrolitycznego wydzielania miedzi [6].

N-fenylotiomocznik jest używany do oznaczania złota metodą polarograficzną [1].

APARATURA I ODCZYNNIKI

Do pomiarów stosowano polarografy: AC-DC PLP-225C firmy ZALMED, zmiennoprądowy fali prostokątnej OH-104 firmy RADELKIS, pehametr N-512-2.

Pojemność różniczkową warstwy podwójnej wyznaczano z pomiarów impedancji przy częstotliwości 800 Hz, stosując skomputeryzowaną aparaturę z miernikiem impedancji UŁ - Łódź.

Pomiary wykonywano w naczynku termostатовanym w temp. $298 \pm 0,1$ K, stosując układ trójelektrodowy:

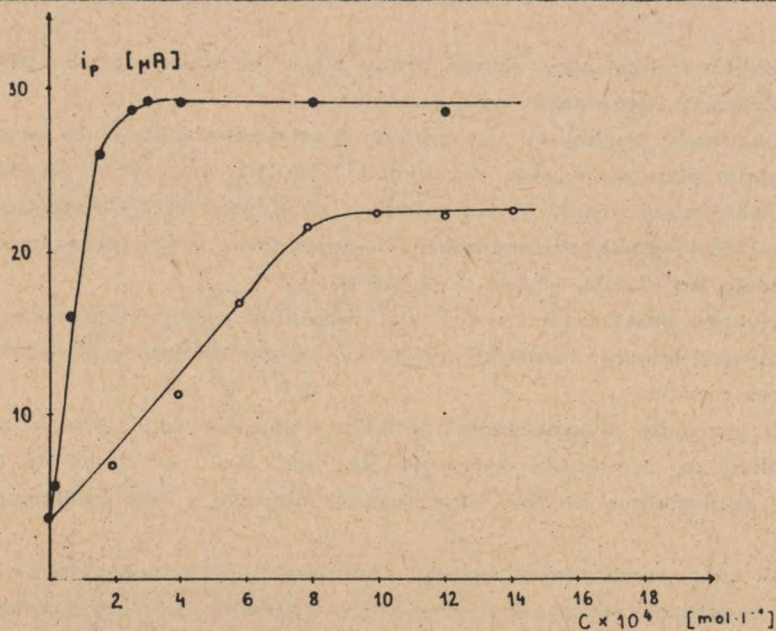
- kąpiąca elektroda rtęciowa o wydajności $0,0001 \text{ g s}^{-1}$ i czasie trwania kropli 6 s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm,
- nasycona elektroda kalomelowa wypełniona roztworem NaCl,
- dno rtęciowe lub spirala platynowa jako elektroda pomocnicza.

Stosowano odczynniki cz.d.a. formy POCh i Merck. Roztwory wzbrcowe zawierające cynk (II) otrzymywano przez rozтворzenie metalicznego cynku 5N w kwasie azotowym. Roztwory odlieniano azotem przepuszczanym uprzednio przez płuczki z siarczanem wanadyli. Wartości pH roztworów ustalano za pomocą NaOH lub HClO_4 .

WYNIKI I DYSKUSJA

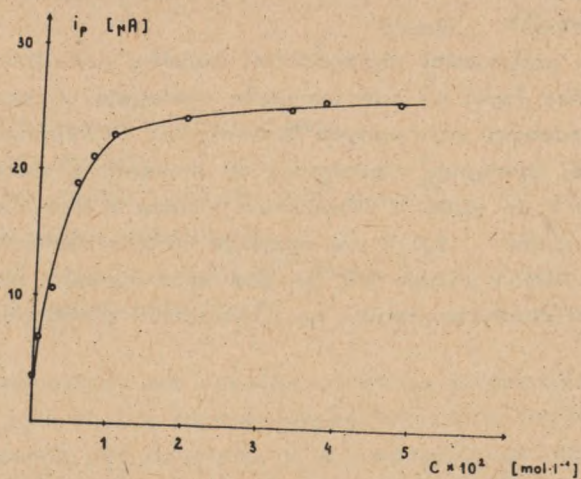
Badania prowadzono w roztworze $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ przy pH = 5. Dla niższych wartości pH obserwuje się redukcję wodoru katalizowaną przez pochodne tiomocznika, która zakłóca elektrodredukcję jonów Zn^{2+} . Wybrane pochodne tiomocznika nie wykazują aktywności polarograficznej w zakresie potencjałów od -0,2 V do -1,4 V.

Ryciny 1 i 2 przedstawiają zależność prądu pikowego $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia wybranych pochodnych tiomocznika. Maksymalny (6 - 8-krotny) wzrost prądu pikowego obserwowany jest powyżej stężenia $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ i $12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ odpowiednio dla N,N'-dimetylo-, N,N'-dibutylo- i N-fenylotiomocznika. Należy zauważyć, że wraz ze wzrostem cząsteczki badanych substancji



Ryc. 1. Zależność wielkości prądu piku sw od stężenia substancji organicznej

- - N-fenylotiomocznik
- - N,N'-dibutyliotiomocznik



Ryc. 2. Zależność wielkości prądu piku sw od stężenia N,N'-dimetyliotiomocznika

organicznych maksymalny wzrost prądu pików sw obserwuje się przy coraz niższych stężeniach tych substancji.

Obecność badanych pochodnych tiomocznika minimalnie wpływa na potencjał pików sw cynku. W 1 mol l^{-1} NaClO_4 pik cynku występuje przy potencjale $-1,032 \text{ V}$, natomiast w obecności $\text{N,N}'$ -dimetylotiomocznika, $\text{N,N}'$ -dibutylotiomocznika i N -fenylotiomocznika przesuwają się odpowiednio do $-1,030$, $-1,040$ i $-1,101 \text{ V}$.

Wykres zależności $i = f(\sqrt{t})$ wskazuje na dyfuzyjny charakter prądu granicznej redukcji cynku w obecności badanych pochodnych tiomocznika.

O wzroście odwracalności świadczy również zmniejszenie szerokości pików sw w połowie wysokości redukcji Zn^{2+} z 82 mV do 61 , 68 i 62 mV odpowiednio dla NN' -dimetylo-, NN' -dibutylo- i N -fenylotiomocznika.

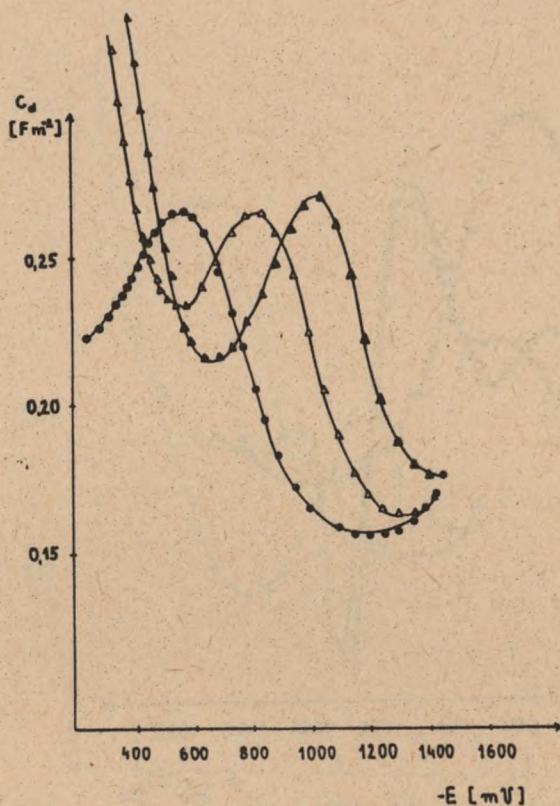
W celu uzyskania informacji o zdolnościach adsorpcyjnych badanych substancji organicznych na KER wykonano pomiary impedancji i na ich podstawie wykreślono krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej (ryc. 3, 4, 5). Przebieg krzywych przy potencjałach bardziej dodatnich od $-0,3 \text{ V}$ jest związany z utlenianiem anodowym grupy $> \text{C} = \text{S}$. Przy potencjale półfali cynku dla wszystkich badanych pochodnych tiomocznika występuje podwyższenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w stosunku do elektrolitu podstawowego (obszar desorpcji).

Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej dla NN' -dibutylotiomocznika (ryc. 4) zdecydowanie odbiegają od krzywych dla pozostałych badanych pochodnych tiomocznika. Podwyższenie pojemności różniczkowej występuje niezależnie od stężenia w obszarze potencjałów od $-0,8 \text{ V}$ do $-1,05 \text{ V}$. Gwałtowna zmiana pojemności różniczkowej przy potencjale $-1,0 \text{ V}$ nie znajduje odzwierciedlenia na polarogramach sw i DPP i wydaje się, że jest spowodowana reorientacją cząsteczek NN' -dibutylotiomocznika na powierzchni elektrody.

WNIOSKI

Przebieg krzywych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej badanych pochodnych tiomocznika świadczy o innych własnościach adsorpcyjnych tych związków na KER w porównaniu z tiomocznikiem [8].

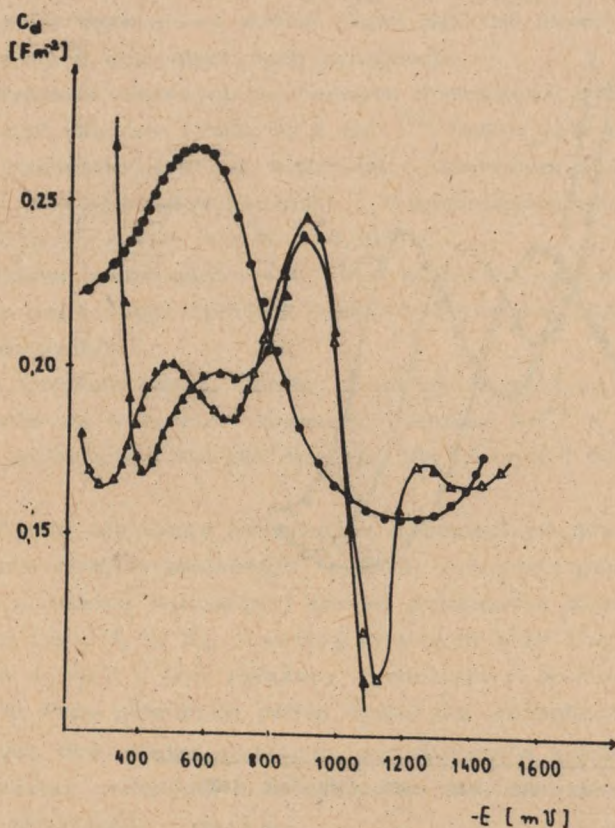
Zastąpienie atomów wodoru w cząsteczce tiomocznika rodnikami wiąże się ze zmianą przebiegu krzywych pojemności różniczkowej. Na



Ryc. 3. Krzywe pojemności różniczkowej

- - 1 M NaClO_4
- Δ - 1 M $\text{NaClO}_4 + 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$
NN'-dimetylotiomocznik
- ▲ - 1 M $\text{NaClO}_4 + 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$
NN'-dimetylotiomocznik

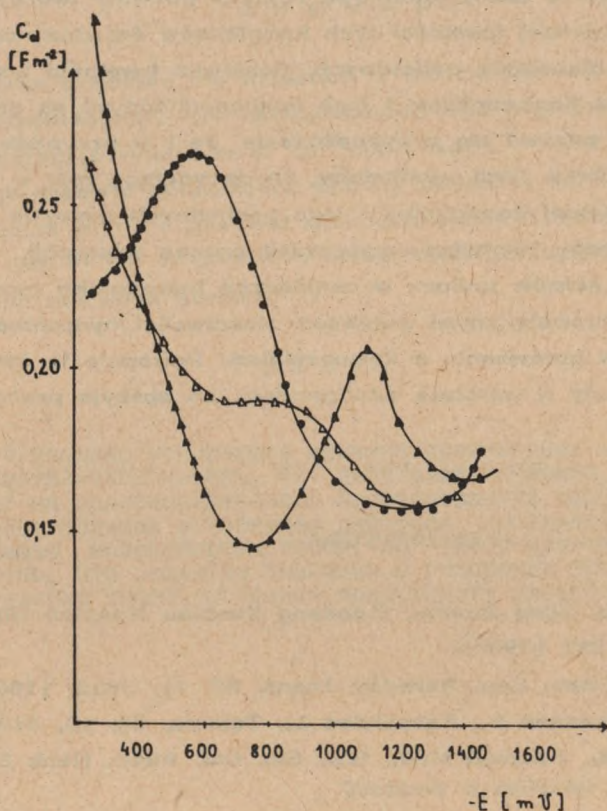
krzywych tych obserwuje się wyraźne obniżenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w porównaniu z elektrolitem podstawowym, dobrze wykastalczone piki desorpcji, a w przypadku NN'-dibutylotiomocznika występuje przypuszczalnie reorientacja cząsteczek na powierzchni elektrody, której odpowiadają gwałtowne zmiany pojemności różniczkowej warstwy podwójnej w obszarze potencjału ok. -1,0 V (ryc. 5).



Ryc. 4. Krzywe pojemności różniczkowej

- - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$
- Δ - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
NN'-dibutylołiomocznik
- ▲ - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 12 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
NN'-dibutylołiomocznik

Maksymalny wzrost prądu pikowego redukcji jonów Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ w obecności tiomocznika jak i jego pochodnych jest podobny. Należy jednak zauważyć, że jest on wywołany przez tiomocznik i NN'-dimetylołiomocznik, przy stężeniu $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, natomiast dla NN'-dibutylołiomocznika oraz N-fenylomocznika przy stężeniach $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ i $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.



Ryc. 5. Krzywe pojemności różniczkowej

- - 1 mol l⁻¹ NaClO₄ +
- △ - 1 mol l⁻¹ NaClO₄ + 1,9 · 10⁻⁴ mol l⁻¹ N-fenylotiomocznik
- ▲ - 1 mol l⁻¹ NaClO₄ + 12 · 10⁻⁴ l⁻¹ N-fenylotiomocznik

Wydaje się, że aktywność przyspieszająca pochodnych tiomocznika jest związana z wielkością cząsteczki substancji organicznej i wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej.

Aktywność ta jest niewątpliwie zależna od stanu powierzchni KER i w przypadku NN'-dibutylotiomocznika jest największa ze względu na reorientację cząsteczek występującą przy potencjale redukcji cynku.

Z danych literaturowych wynika, że tiomocznik tworzy w roztworach wodnych nietrwałe kompleksy z cynkiem 4,8, zatem i jego pochodne posiadające te atomy ligandowe również powinny tworzyć takie kompleksy. O niewielkiej trwałości tych kompleksów świadczy minimalne przesuwanie potencjałów półfalowych. Ponieważ trwałości kompleksów jonów Hg^{2+} z tiomocznikiem i jego fenylopochoďnymi są prawie identyczne [3] nasuwa się przypuszczenie, że i w przypadku jonów Zn^{2+} będzie podobnie. Stąd wynikałoby, że decydującą rolę w aktywności przyspieszającej tiomocznika i jego pochodnych odgrywa stan powierzchni elektrody, kształtowany poprzez proces adsorpcji.

Zastąpienie atomów wodoru w cząsteczce tiomocznika rodnikami alifatycznymi lub aromatycznymi zwiększa właściwości hydrofobowe badanego związku w porównaniu z tiomocznikiem. Powoduje to zwiększenie aktywności wody w warstwie adsorpcyjnej, co sprzyja procesowi redukcji cynku.

LITERATURA

1. Cao Guangzhon, Zhao Zaofan, Gaodeng Xuexiao Huaxiao Huaxue Xuebao, 6, 3, 211 (1985).
2. Crow D.R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 82, 11, 3415, (1886),
3. Esteban M. Casasses E., Fernandez L., Talanta, 33, 10, 843 (1986).
4. Kramarewa T.W., Szulman M.W., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, 7, 68 (1961).
5. Oza R.M., Vadher P.C., Patel A.B., Vora J.C., J. Electro-chem. Soc. India, 34, 2, 143 (1985).
6. Rotti P.B., Sheshadri B. S., Bull. Electrochim. 3, 4, 305 (1987).
7. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., J. Electroanal. Chem., 90, 299 (1978).
8. Sykut K., Saba J., Marczevska B., Dalmata G., J. Electroanal. Chem., 178, 295 (1984).
9. Trabanelli G., Frignani A., Brunoro G., Monticelli C., Zucchi R., Mater Perform. 24, 6, 33 (1985).

S U M M A R Y

It was examined the influence of the derivatives of thiourea (NN'-dimethylthiourea) NN'-dibutylthiourea and N-phenylthiourea) on the polarographic reduction of Zn^{2+} in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$.

The greatest accelerating activity indicated NN'-dibutylthiourea, the substance with the greatest molecular mass. It was found, that the main role in the acceleration of the electroreduction of Zn^{2+} played state of the electrode surface.

Р Е З Ю М Е

Исследовано ускоряющее влияние производных тиомочевин / NN' диметилотиомочевина, NN' дибутилотиомочевина, N фенилотиомочевина / на полярографическое восстановление цинка в NaClO_4 . Самое большое ускоряющее действие проявляет вещество с наибольшим молекулярным весом. NN' дибутило-тиомочевина. Установлено, что решающее значение в ускорении процесса электро-восстановления имеет состояние поверхности электрода.

Złożono w redakcji 1988.10.10.

