

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Kazimierz SYKUT, Grażyna DALMATA,  
Barbara NOWICKA, Jadwiga SABA

**Przyspieszanie procesu elektrodowej redukcji cynku i bizmutu przez substancje organiczne**

Ускорение электродного процесса восстановления цинка и бизмута органическими соединениями

The Acceleration of Electrode Reduction Process of Zn and Bi Ions in the Presence of Organic Substances

Wpływ substancji organicznych na przebieg procesów elektrodowych jest różnorodny. Z danych literaturowych wynika, że substancje organiczne mogą nie wpływać na procesy elektrodowe albo je hamować lub przyspieszać.

Problem inhibitowania reakcji elektrodowych przez substancje organiczne jest szeroko omawiany w literaturze. Jako inhibitory wymieniane są między innymi: alkohole [11, 12, 22], kwasy organiczne [13], estry [14], aminy [5], sole czteroalkiloamoniowe [1], amidy [16] i białka [4].

Podaje się kilka przyczyn powodujących hamowanie procesów elektrodowych:

- 1) blokowanie części powierzchni elektrody;
- 2) zwiększenie energii aktywacji depolaryzatora;
- 3) zmianę różnicy potencjałów pomiędzy powierzchnią elektrody i wewnętrzną płaszczyzną Helmholtza wskutek adsorpcji cząsteczek organicznych;



4) oddziaływanie substancji organicznej na redukcję depolaryzatora reagującego bezpośrednio na powierzchni elektrody.

Według Frumkina [6] mechanizm inhibitowania może ulec zmianie, jeżeli wzrośnie pokrycie elektrody substancją organiczną. Adsorpcja substancji organicznych może prowadzić także do przyspieszenia procesów elektrodowych. Wiele substancji organicznych, np: dwufenyloamina, pirydyna, chinina, obniża nad napięcie wodoru na rtęci i występuje w roli katalizatorów reakcji wydzielania wodoru [15].

W literaturze szeroko omawiany jest katalizujący wpływ anionów nieorganicznych o dużej polaryzowalności na proces rozładowania szeregu kationów. Adsorpcja tych anionów na elektrodzie, wywołująca zmianę potencjału  $\varphi_2$ , może znacznie zmieniać szybkość reakcji elektrodowych.

Innym czynnikiem powodującym wzrost szybkości jest możliwość tworzenia kompleksów pomiędzy zredukowanym kationem a anionem nieorganicznym o dużej polaryzowalności.

Heyrovsky [7] pierwszy zauważył wyraźny wpływ chlorowców na redukcję cyny, bizmutu i antymonu, co tłumaczył mechanizmem mostkowania. Mechanizm mostkowania również postuluje Barclay i współprac. [3], badający utlenianie  $\text{Cr}^{\text{II}}$  w obecności jonów rodankowych. Randles i Somerton [18] zaobserwowali, że obecność chlorowców znacznie zwiększa szybkość redukcji cynku i bizmutu. Metale te wykazują większą tendencję do tworzenia kompleksów z  $\text{Cl}^-$  niż z  $\text{Br}^-$  i  $\text{J}^-$ , podczas gdy wzrost szybkości redukcji jest największy w obecności  $\text{J}^-$ . To sugeruje, że decydującą rolę odgrywa raczej adsorpcja anionu niż tworzenie kompleksu. Sluyters i współprac. [19, 21] stwierdzili, że lgg, a więc i energia aktywacji jest liniową funkcją ilości zaadsorbowanych jonów chlorowcowych.

W przeciwieństwie do dużej ilości informacji dotyczących inhibitowania procesów elektrodowych zjawisko przyspieszenia procesów omówiono zaledwie w kilku pracach i to w sposób bardzo fragmentaryczny. Należałoby podkreślić, że przyspie-



szanie procesów elektrodowych może znaleźć szereg zastosowań. Issa i współpracownicy [8] badali wpływ niektórych substancji powierzchniowo aktywnych na redukcję  $U^{+6}$  w roztworze 0,1, 1,5 i 10 M  $H_3PO_4$ , stwierdzając, że nadchloran dodecyloaminy przyspiesza proces redukcji  $U^{+6}$  przy niskim stężeniu elektrolitu podstawowego, a opóźnia przy wyższym, natomiast dodecylosiarczan sodu wykazuje działanie przeciwne. Świadczy to, według autorów, o możliwości tworzenia kompleksu substancji powierzchniowo aktywnej z elektrolitem podstawowym i wpływie adsorpcji substancji powierzchniowo aktywnej i jonów fosforanowych na budowę warstwy podwójnej.

O-fenantrolina i kwas chinaldynowy [17] przyspieszają redukcję europu w nadchloranach i chlorkach. Autorzy tłumaczą przyspieszenie procesu redukcji tworzeniem się kompleksów europu z wyżej wymienionymi związkami organicznymi w warstwie adsorpcyjnej, gdyż kompleksy te szybciej ulegają redukcji.

Alias i Fawcett [2] badali reakcję redukcji  $Cr^{III}$  z dodatkiem różnych ilości (0-0,4 M) jonów tolueno p-sulfonowych. Znaczny wzrost szybkości redukcji autorzy tłumaczą tym, że zachodzi ona w zewnętrznej warstwie Helmholtza lub w jej pobliżu.

Kim i Li [10] stwierdzili, że w obecności błękitu metylowego następuje wzrost wysokości pików redukcji ołowiu w  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$  i  $HNO_3$ , bizmutu w  $H_3PO_4$ , cyny w  $HNO_3$ , a w obecności błękitu tymolowego zwiększa się pik indu w  $HCl$  i talu w  $HClO_4$ .

Weiss [23] stwierdził, że obecność urotropiny w elektrolicie podstawowym zwiększa oscylopolarograficzną wykrywalność Cd, Ni i Cu.

Kalvoda i Al-Chua [9] badali redukcję  $Cu^{II}$ ,  $Cd^{II}$  i  $Pb^{II}$  w mieszanym roztworze kwasu siarkowego, rodanku amonu, tiomocznika i urotropiny metodą oscylopolarograficzną. Wykrywalność badanych depolaryzatorów w tych warunkach zwiększa się 10-50 razy. Zjawisko to jest prawdopodobnie spowodowane adsorpcją utworzonych kompleksów na powierzchni kropli rtęci.

Przedstawiony niżej fragment obszernych badań, dotyczących przyspieszającego wpływu niektórych substancji organicznych na



procesy elektrodowe, traktuje o przyspieszaniu reakcji redukcji cynku przez tiomocznik i melaminę oraz redukcji bizmutu przez metioninę. Przy wyborze depolaryzatorów kierowano się odwracalnością polarograficzną. Wybrano depolaryzatory, które redukują się w warunkach polarograficznych quasi-odwracalnie.

#### APARATURA I SPOSOB PROWADZENIA BADAN

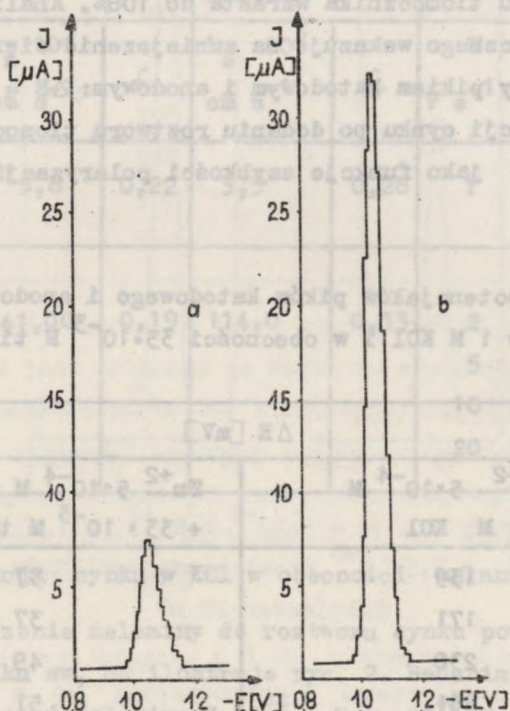
Substancje i roztwory służące do wykonania pomiarów przygotowano bardzo starannie, celem jak najdokładniejszego oczyszczenia ich z substancji organicznych, które mogłyby adsorbować się na KER. Chlorek potasu oczyszczano przez wyprażenie w  $600^{\circ}\text{C}$  i kilkakrotną krystalizację. Stosowano kwas siarkowy z. A. firmy Merck. Woda i rtęć były dwukrotnie destylowane. Azotan cynku przygotowano przez rozтворzenie cynku (o czystości 5 N) w  $\text{HNO}_3$  z. A. firmy Merck, a azotan bizmutu przez rozтворzenie bizmutu spektralnie czystego firmy POCh w  $\text{HNO}_3$  z.A. firmy Merck. Do badań stosowano preparaty tiomocznika cz.d.a. firmy POCh i z.A. firmy Merck, melaminę cz.d.a. firmy POCh oraz metioninę firmy Reanal i firmy The British Drug Houses LTD. Pomiary prowadzono w temp.  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Roztwory odtleniano azotem lub argonem. Stosowano aparaturę: polarograf OH-102 i polarograf fali prostokątnej OH-104 firmy Radelkis, oscylopolarograf cyfrowy OP-3 firmy Telpod (wg Kowalskiego), mostek zmiennoprądowy typu Scheringa własnej konstrukcji, polarograf zmiennoprądowy z detekcją fazową także własnej konstrukcji [20].

W celu zbadania wpływu tiomocznika i melaminy na redukcję cynku oraz metioniny na redukcję bizmutu mierzono wysokości pików zmiennoprądowych fali prostokątnej (sw) cynku i bizmutu i porównywano z wysokościami pików sw tych depolaryzatorów w obecności wyżej wymienionych substancji organicznych. Przyrost ten dla dokładniejszego scharakteryzowania efektu wyrażono w procentach. Wyznaczono parametry kinetyczne metodami: pomiaru impedancji (przy użyciu mostka ac i polarografu ac z detekcją fazową) polarografii dc i polarografii oscylograficznej.

## WYNIKI POMIARÓW

## 1. Redukcja cynku w KCl w obecności tiomocznika

Wprowadzenie tiomocznika do roztworu powoduje wzrost wysokości pików sw, co ilustruje ryc. 1. Badania prowadzono w zakresie stężeń tiomocznika  $1,3 \cdot 10^{-3}$  -  $164 \cdot 10^{-3}$  M, cynku  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  M i chlorku potasu 1-3 M przy pH 1,84-6,08.



Ryc. 1. Polarogramy sw; a -  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 1 M KCl, b -  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 1 M KCl +  $33 \cdot 10^{-3}$  M tiomocznika; amplituda napięcia modulującego 20 mV

Największe efekty uzyskano w roztworze  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 1 M KCl z dodatkiem  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M tiomocznika. Poza zmianą wysokości pików nie obserwowano przesunięcia potencjału pików ani występowania dodatkowych pików. Tiomocznik adsorbuje się w niewielkim stopniu na KER, czego efektem jest przesunięcie zera elektroka-



pilarnego o 50 mV w kierunku potencjałów ujemnych oraz nieznaczne obniżenie maksimum elektropilarnego. Przeprowadzone pomiary metodami polarografii sw i polarografii oscylograficznej wskazują na wzrost odwracalności procesu redukcji cynku w obecności tiomocznika. Szerokość pików sw w połowie wysokości ( $\Delta E_{s/2}$ ) dla cynku w 1 M KCl wynosi 75 mV, a w obecności tiomocznika - 65 mV. Prąd pików sw cynku w 1 M KCl wynosi 28,4% prądu pików teoretycznego, a po dodaniu tiomocznika wzrasta do 108%. Analiza oscylogramu cyklicznego wskazuje na zmniejszenie się różnicy potencjałów pomiędzy pikiem katodowym i anodowym:  $\Delta E = E_{pk} - E_{pa}$  dla procesu redukcji cynku po dodaniu roztworu tiomocznika. Wartości liczbowe  $\Delta E$  jako funkcje szybkości polaryzacji zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Różnice potencjałów pików katodowego i anodowego dla  $Zn^{+2}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M w 1 M KCl i w obecności  $33 \cdot 10^{-3}$  M tiomocznika

V/sek	$\Delta E$ [mV]	
	$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ M w 1 M KCl	$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ M w 1 M KCl + $33 \cdot 10^{-3}$ M tiomocznik
1	139	37
2	171	37
5	238	49
10	251	51
20	275	69

W celu stwierdzenia, w jakim stopniu efekt wzrostu wysokości pików sw jest związany ze wzrostem szybkości reakcji elektrodowej (zakładając, że reakcja przebiega według prostego schematu w tym i pozostałych przypadkach) wyznaczono parametry kinetyczne procesu redukcji samego cynku i cynku w obecności tiomocznika metodą pomiaru impedancji oraz metodą polarografii oscylograficznej. Otrzymane wartości standardowej stałej szybkości  $k_s$  i współczynnika przeniesienia  $\alpha$  zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Parametry kinetyczne procesu redukcji  $Zn^{+2}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M w 1 M KCl i w obecności  $33 \cdot 10^{-3}$  M tiomocznika

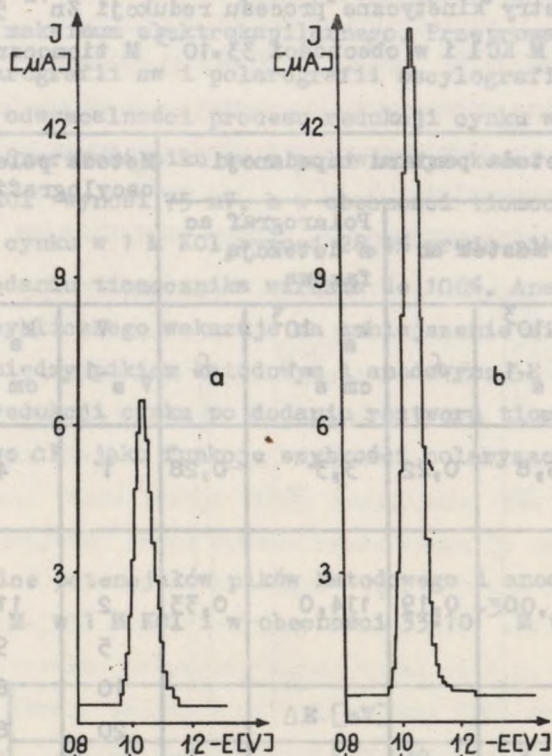
	Metoda pomiaru impedancji				Metoda polarografii oscylograficznej		
	Mostek ac		Polarograf ac z detekcją fazową		V V s <sup>-1</sup>	$k_s$ 10 <sup>3</sup> cm s <sup>-1</sup>	$\delta$
	$k_s$ 10 <sup>3</sup> cm s <sup>-1</sup>	$\delta$	$k_s$ 10 <sup>3</sup> cm s <sup>-1</sup>	$\delta$			
$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ 1 M KCl	5,8	0,22	3,3	0,28	1	4,8	0,25
$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ w 1 M KCl+ $33 \cdot 10^{-3}$ M tiomocznik	41,00	0,19	114,0	0,33	2	117,4	0,6
					5	96,1	0,7
					10	83,5	0,6
					20	86,8	0,6

## 2. Redukcja cynku w KCl w obecności melaminy

Wprowadzenie melaminy do roztworu cynku powoduje wzrost wysokości piku sw, co ilustruje ryc. 2. Badania prowadzono w zakresie stężeń melaminy  $7 \cdot 10^{-4}$  -  $7,9 \cdot 10^{-3}$  M, cynku  $5 \cdot 10^{-5}$  M -  $1 \cdot 10^{-3}$  M, a chlorku potasu 1-3 M.

Największe efekty uzyskano w roztworze  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 3 M KCl z dodatkiem  $7,9 \cdot 10^{-3}$  melaminy. Poza zmianą wysokości piku nie obserwowano przesunięcia potencjału piku ani występowania dodatkowych pików. Melamina adsorbuje się na KER. Krzywe pojemności różniczkowej wskazują, że adsorpcja melaminy ma miejsce przy potencjałach poniżej -0,7 V, w obszarze tym występuje wyraźne obniżenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Na krzywej elektrokapilarnej obserwuje się nieznaczne obniżenie





Ryc. 2. Polarogramy sw; a -  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 1 M KCl, b -  $5 \cdot 10^{-4}$  M  $Zn^{+2}$  w 1 M KCl +  $7,9 \cdot 10^{-3}$  M melaminy; amplituda napięcia modulującego 20 mV

maksimum elektrokapilarnego i przesunięcie go w kierunku potencjałów ujemnych.

Przeprowadzone pomiary metodami polarografii sw i polarografii oscylograficznej wskazują na wzrost odwracalności procesu redukcji cynku w obecności melaminy. Szerokość piku sw w połowie wysokości ( $\Delta E_{s/2}$ ) dla cynku w 1 M KCl z melaminą w porównaniu z cynkiem jest średnio o 10 mV mniejsza. Prąd piku sw cynku w 3 M KCl wynosi 19,04% prądu piku teoretycznego, a po dodaniu melaminy wzrasta do 69,4%. Analiza oscylopolarogramu cyklicznego wskazuje na zmniejszenie się różnicy potencjałów piku katodowego i anodowego  $\Delta E = E_{pk} - E_{pa}$  dla procesu redukcji



cynku po dodaniu melaminy. Wartości liczbowe  $\Delta E$  jako funkcje szybkości polaryzacji zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Różnica potencjałów piku katodowego i anodowego dla  $Zn^{+2}$   $5 \cdot 10^{-4}$  M w 1 M KCl oraz w obecności  $7,9 \cdot 10^{-3}$  M melaminy

V/sek	$\Delta E$ [mV]	
	$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ M w 3 M KCl	$Zn^{+2}$ $5 \cdot 10^{-4}$ M w 3 M KCl + $7,9 \cdot 10^{-3}$ M melamina
1	219	52
2	223	61
5	240	77
10	280	95
20	334	112

W celu stwierdzenia, w jakim stopniu efekt wzrostu wysokości pików sw jest związany ze wzrostem szybkości reakcji elektrodowej, wyznaczono parametry kinetyczne procesu redukcji cynku i cynku w obecności melaminy metodą pomiaru impedancji, polarografii oscylograficznej i metodą Koutecky'ego. Otrzymane wartości standardowej stałej szybkości  $k_s$  i współczynnika przeniesienia  $\alpha$  zestawiono w tab. 4

### 3. Redukcja bizmutu w $H_2SO_4$ w obecności metioniny

Wprowadzenie metioniny do roztworu bizmutu powoduje wzrost piku sw, co ilustruje ryc. 3. Badania prowadzono w zakresie stężeń metioniny  $6,7 \cdot 10^{-2}$  -  $6,7 \cdot 10^{-3}$  M, bizmutu  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  M i kwasu siarkowego 1 M.

Największe efekty otrzymano w roztworze  $1 \cdot 10^{-4}$  M  $Bi^{+3}$  w 1 M  $H_2SO_4$  z dodatkiem  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M metioniny. Poza zmianą wysokości piku nie obserwowano przesunięcia potencjału piku ani  $\Delta E$  w kierunku przesunięcia pików dodatkowych. Metionina adsorbuje się na powierzchni rtęci, czego efektem jest obniżenie maksimum elektrokapilarnego. Przeprowadzone pomiary metodami: polarografii

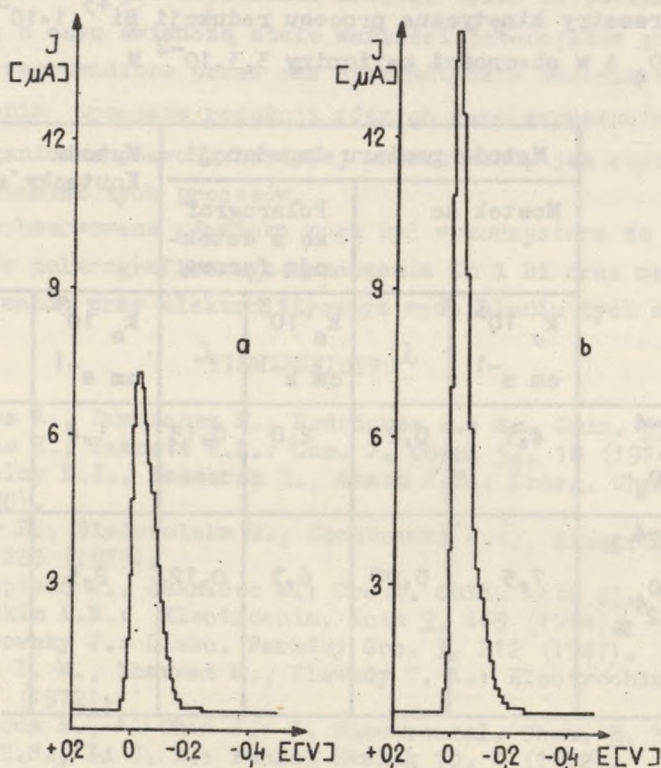
Tab. 4. Parametry kinetyczne procesu redukcji  $Zn^{+2} 5 \cdot 10^{-4} M$  w  $1 M KCl$  i z dodatkiem  $7,9 \cdot 10^{-3} M$  melaminy

	Metoda pomiaru impedancji				Metoda Kouteckego		Metoda polarografii oscylograficznej		
	Mostek ac		Polarograf ac z detekcją fazową		$k_s \cdot 10^3$ cm/sek	$\alpha$	V V/sek	$k_s \cdot 10^3$ cm/sek	$\alpha$
	$k_s \cdot 10^3$ cm/sek	$\alpha$	$k_s \cdot 10^3$ cm/sek	$\alpha$					
$Zn^{+2} 5 \cdot 10^{-4} M$ w $1 M KCl$	5,8	0,22	3,3	0,28	1,1	0,08	1	4,8	0,25
$Zn^{+2} 5 \cdot 10^{-4} M$ w $1 M KCl$ $+7,9 \cdot 10^{-3} M$ melamina	12,6	0,33	17,3	0,33	2,3	0,3	1	10,4	0,44
							2	14,8	0,46
							5	18,9	0,66

oscylograficznej, polarografii sw wskazują na wzrost odwracalności procesu redukcji bizmutu w obecności metioniny. Szerokość pików sw w połowie wysokości ( $\Delta E_{s/2}$ ) dla bizmutu w  $1 M H_2SO_4$  wynosi 80 mV, a w obecności metioniny 50 mV. Prąd pików sw bizmutu w  $1 M H_2SO_4$  wynosi 22,2% prądu pików teoretycznego, a po dodaniu metioniny wzrasta do 43,8%. Analiza oscylopolarogramu cyklicznego wskazuje na zmniejszanie się różnicy potencjałów pików katodowego i anodowego  $\Delta E = E_{pk} - E_{pa}$  dla procesu redukcji bizmutu po dodaniu do roztworu metioniny. Wartości liczbowe  $\Delta E$  jako funkcje szybkości polaryzacji zestawiono w tab. 5.

W celu stwierdzenia, w jakim stopniu efekt wzrostu wysokości pików sw jest związany ze wzrostem szybkości reakcji elektrodowej wyznaczono parametry kinetyczne procesu redukcji bizmutu i bizmutu w obecności metioniny metodą pomiaru impedancji oraz metodą Kouteckego. Otrzymane wartości standardowej stałej szybkości i współczynnika przeniesienia  $\alpha$  zestawiono w tab. 6.





Ryc. 3. Polarogramy sw; a -  $1 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Bi}^{+3}$  w 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b -  $1 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{Bi}^{+3}$  w 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M metioniny; amplituda napięcia modulującego 20 mV

Tab. 5. Różnice potencjałów pików katodowego i anodowego dla  $\text{Bi}^{+3}$   $1 \cdot 10^{-4}$  M w 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i w obecności  $3,3 \cdot 10^{-3}$  metioniny

V/sek	$\Delta E$ [mV]	
	$\text{Bi}^{+3}$ $1 \cdot 10^{-4}$ M w 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Bi}^{+3}$ $1 \cdot 10^{-4}$ M w 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $3,3 \cdot 10^{-3}$ M metioniny
1	102	71
2	116	92
5	134	95
10	147	-
20	159	118

Tab. 6. Parametry kinetyczne procesu redukcji  $\text{Bi}^{+3} 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  w  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  i w obecności metioniny  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

	Metoda pomiaru impedancji				Metoda Koutecky'ego	
	Mostek ac		Polarograf ac z detekcją fazową			
	$k_s 10^3$ $\text{cm s}^{-1}$	$\omega$	$k_s 10^3$ $\text{cm s}^{-1}$	$\omega$	$k_s 10^3$ $\text{cm s}^{-1}$	$\omega$
$\text{Bi}^{+3} 1 \cdot 10^{-4}$ w $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	4,7	0,2	2,0	0,15	1,4	0,12
$\text{Bi}^{+3} 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ w $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ + $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ metioniny	7,5	0,08	6,3	0,12	2,5	0,12

#### DYSKUSJA

Zwiększanie się wysokości pików sw cynku i bizmutu w obecności tiomocznika, melaminy oraz metioniny odpowiada wzrostowi szybkości (odwracalności) procesu elektrodowego. Świadczy o tym zmniejszanie się  $\Delta E_{s/2}$  pików zmiennoprądowych oraz  $\Delta E$  na cyklicznych oscylopolarogramach, gdzie obserwuje się również wzrost wartości  $k_s$ .

W przypadku przyspieszania reakcji redukcji cynku przez melaminę i bizmutu przez metioninę występuje dość dobra zgodność wartości stałych  $k_s$  wyznaczonych różnymi metodami. Zgodność ta występuje zarówno dla czystych roztworów cynku i bizmutu, jak i w obecności melaminy i metioniny.

Stosowane w naszych badaniach substancje organiczne mogą tworzyć z metalami połączenia typu kompleksów dzięki obecności w cząsteczce siarki i azotu. Tworzenie tych bardzo labilnych



kompleksów ma prawdopodobnie miejsce tylko na powierzchni elektrody, o czym świadczą stałe wartości potencjałów półfalowych.

Przeprowadzone przez nas systematyczne badania efektów przyspieszania procesów redukcji różnych depolaryzatorów przez związki organiczne pozwolą bardziej szczegółowo, jak sądzimy, wyjaśnić mechanizm tych procesów.

Zaobserwowane zjawiska mogą być wykorzystane do polepszenia warunków polarograficznego oznaczania Zn i Bi oraz mogą znaleźć zastosowanie przy elektrolitycznym wydzielaniu tych metali.

## PIŚMIENNICTWO

1. Aldaz A., Domínguez M., Rodríguez J.: *An. Ouim.* **69**, 841 (1973)
2. Alias K., Fawcett W.R.: *Can. J. Chem.* **52**, 18 (1974).
3. Barclay D.J., Passeron E., Anson F.C.: *Inorg. Chem.* **9**; 1024 (1970).
4. Behr B., Białkowska M., Chodkowski J.: *J. Electroanal. Chem.* **46**, 223 (1973).
5. Filipivič J., Jakalčec M.: *Croat. Chim. Acta* **41**, 1959 (1969).
6. Frumkin A.N.: *Electrochim. Acta* **9**, 465 (1964).
7. Heyrovsky J.: *Disc. Faraday Soc.* **1**, 212 (1947).
8. Issa I. M., Tharwat M., Elewady Y. A.: *Electrochim. Acta* **17**, 1075 (1972).
9. Kalvoda R., Al-Chua J.: *J. Electroanal. Chem.* **8**, 378 (1964).
10. Kin N.S., Li J. B.: *Punsok Hwahak* **10**, 5 (1972).
11. Lipkowski J., Galus Z.: *J. Electroanal. Chem.* **61**, 11 (1975).
12. Lipkowski J., Kosińska Z.: *J. Electroanal. Chem.* **59**, 344 (1975)
13. Loshkarew M. A., Danilov F.J., Volshin V. F.: *Elektrochimia* **7**, 868 (1971).
14. Loshkarew M. A., Gudienko J. D., Efremowicz M. G.: *Chim. Technol.* **17**, 22 (1971).
15. Майрановский С.Г.: *Каталитические и кинетические волны в полярграфии*. Наука, М-Л 1966.
16. Мордовченко Я.П., Кценко Г.С., Лоскарев М.А.: *Труды Укр. Респ. Конф. Электрохим.* **1**, 93 (1973).
17. Попов Л.Н., Халтурина Т.И., Маклекова З.П.: *Журн. обществ. химии* **43**, 1223 (1973).
18. Randles J. E. B., Semerton K. W.: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 951 (1952).
19. Sluyters-Rehbach M., Breukel J. S., Sluyters J.H.: *J. Electroanal. Chem.* **19**, 85 (1968).
20. Sykut K., Szaran J., Nowicka B.: *Biuletyn LTN, w druku.*
21. Teppema P., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H.: *J. Electroanal. Chem.* **16**, 165 (1968).
22. Volshin V.F., Danilov F. J., Loshkarew M.A.: *Chim. Technol.* **17**, 36 1971 .
23. Weiss D.: *Chemicke zvesti* **16**, 302 (1962).

## РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние тиомочевины и меламина на полярографическое восстановление цинка в хлористом кальции, а также метионина на восстановление висмута в серной кислоте.

Определено, что упомянутые химические соединения в несколько раз увеличивают высоту пиков квадратно-волновой полярографии исследованных деполаризаторов, а также наступает увеличение стандартной константы скорости и обратимость процесса.

Константы скорости определено методами: Колтецкого, осциллографической полярографии и методом измерения импеданса.

## SUMMARY

The effect of thiourea and melamine on the polarographic reduction of zinc ions in potassium chloride was examined. The examinations of the effect of methionine on the reduction of bismuth ions in sulphuric acid were also made.

It was found out that the above organic substances were capable to increase several times SW-polarographic peak heights of the examined depolarisators. A simultaneous increase of standard rate constants and an increase of the process reversibility were found to occur.

The rate constants were determined by the method of cyclic voltamperometry, by Koutecky method, and by impedance measurements.