

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Grażyna DALMATA, Waldemar HAPONIUK,
Kazimierz SYKUT, Jadwiga SABA,
Barbara MARCZEWSKA

Przyspieszanie elektroredukcji Zn^{2+} przez tiopiperydon

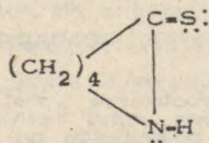
The Acceleration of the Electroreduction of Zn^{2+} Ions in the Presence of Thiopiperidone

Ускорение электродного процесса восстановления цинка тиопиперидоном

Przyspieszanie procesów elektrodowych jest spowodowane oddziaływaniem anionów (chlorki, bromki, jodki i rodanki) lub niektórych związków organicznych zawierających siarkę i azot z jonami depolaryzatora.

Jednym z warunków przyspieszania procesów elektroredukcji, zgodnie z regułą cap-pair, jest posiadanie wolnych niezablokowanych par elektronowych przy atomach S lub N [9, 10, 11].

Niniejsza praca omawia wpływ tiopiperydonu



na proces elektroredukcji Zn^{2+} w roztworze NaClO_4 . Zdolności tio-

piperydonu do tworzenia kompleksów zostały wykorzystane do analitycznego oznaczania Cu(II), Mn(II), Hg(I), Hg(II) [6, 7, 13]. Tiopiperydon znalazł zastosowanie do przyspieszania procesu wulkanizacji [3], a także jako środek grzybobójczy [4].

APARATURA I ODCZYNNIKI

Pomiary wykonywano przy użyciu polarografów CH-104 firmy Radelkis, PLP AC-DC typ 225C firmy ZALMED, pehametru N-512-2 oraz mostka zmiennoprądowego typu Scheringa własnej konstrukcji [12].

Stosowano trójelektrodowy układ pomiarowy (kapiąca elektroda rtęciowa, nasycona elektroda kalomelowa i dno rtęciowe). Wydajność kapiącej elektrody rtęciowej wynosiła $0,80 \text{ mg s}^{-1}$, czas trwania kropli w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 4s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm.

Elektroda odniesienia była wypełniona nasyconym roztworem chlorku sodowego i połączona z naczynkiem kluczem elektrolitycznym z roztworem $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$.

Pomiary wykonywano w temperaturze $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Roztwory były doprowadzane do odpowiednich wartości pH za pomocą HClO_4 lub NaOH.

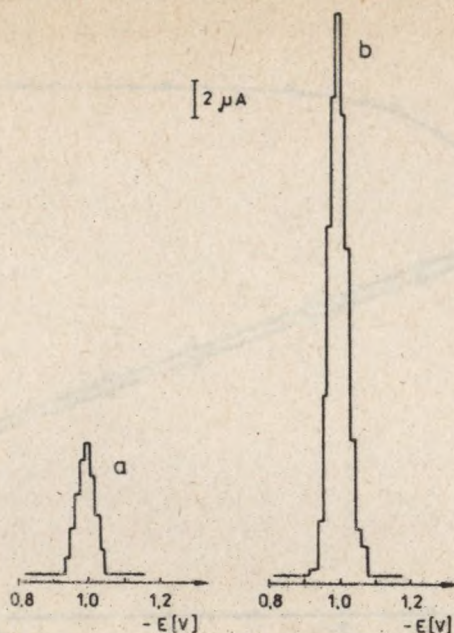
Roztwory odtlenuano gazowym azotem po uprzednim przepuszczeniu go przez roztwór siarczanu wanadylu.

Tiopiperydon był syntetyzowany w Instytucie Chemii Politechniki Białostockiej.

Używano odczynników cz.d.a. firmy POCh i Merck. Woda i rtęć były dwukrotnie destylowane. Pojemność różniczkową warstwy podwójnej mierzono metodą R a n d l e s a [5]. Pomiary przeprowadzono przy częstotliwości 800 Hz i amplitudzie 5 mV z błędem pomiaru $\Delta \approx 0,2 \%$.

WYNIKI POMIARÓW

Tiopiperydon (TP) w roztworze $1 \text{ mol}^{-1} \text{ NaClO}_4$ jest nieaktywny polarograficznie w zakresie potencjałów od -0,2 do -1,4 V.



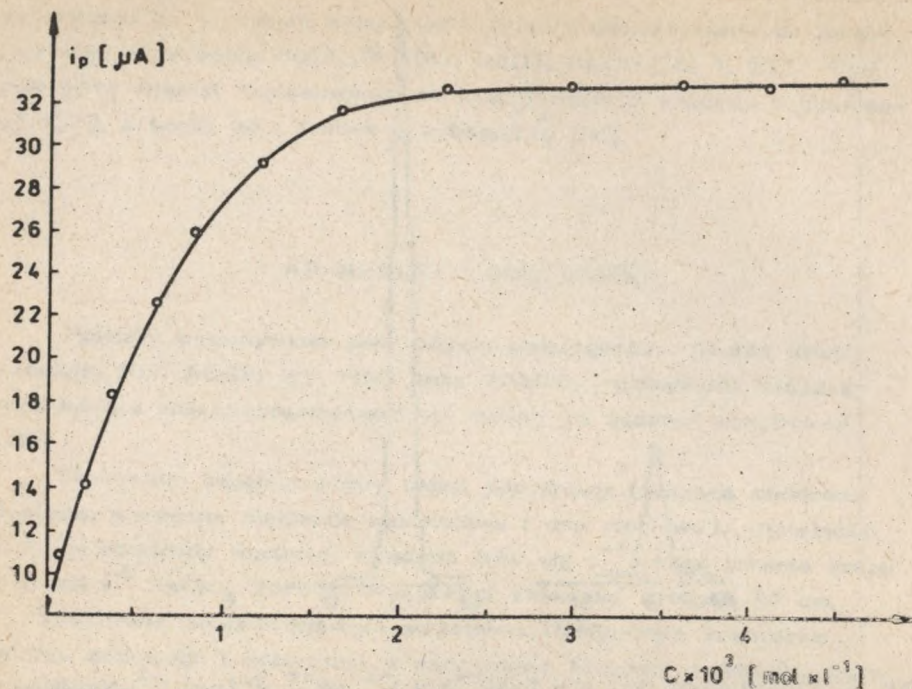
Ryc. 1. Polarogramy sw; a - 5×10^{-4} mol l $^{-1}$ Zn^{2+} w 1 mol l $^{-1}$ $NaClO_4$, b - 5×10^{-4} mol l $^{-1}$ Zn^{2+} w 1 mol l $^{-1}$ $NaClO_4$ + $2,6 \times 10^{-3}$ mol l $^{-1}$ TP, pH=5

W roztworze $NaClO_4$ o pH < 5 występuje przy $E_{1/2} = -1,6$ V, fala wodoru, która w obecności tiopiperydonu przesuwana się w kierunku potencjałów dodatnich. Z tego względu badania prowadzono w roztworze o pH = 5.

Dodatek TP do roztworu 5×10^{-4} mol l $^{-1}$ Zn^{2+} w 1 mol l $^{-1}$ $NaClO_4$ powoduje wzrost wysokości pików sw (square wave) - ryc. 1. Wzrost ten jest zależny od stężenia TP. Ryc. 2 przedstawia zależność wysokości pików sw 5×10^{-4} mol l $^{-1}$ Zn^{2+} w 1 mol l $^{-1}$ $NaClO_4$ pH=5 od stężenia tiopiperydonu.

Na wykresie można wyróżnić dwa obszary. W zakresie stężeń TP $0-1,5 \cdot 10^{-3}$ mol l $^{-1}$ obserwuje się znaczny wzrost wysokości pików sw powodowany niewielką zmianą stężenia TP i drugi obszar dla stężeń TP $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol l $^{-1}$, gdzie występuje plateau na krzywej.

Ryc. 3 przedstawia zależność prądu granicznego od wysokości słupa rtęci roztworu 5×10^{-4} mol l $^{-1}$ Zn^{2+} w 1 mol l $^{-1}$ $NaClO_4$ (a)



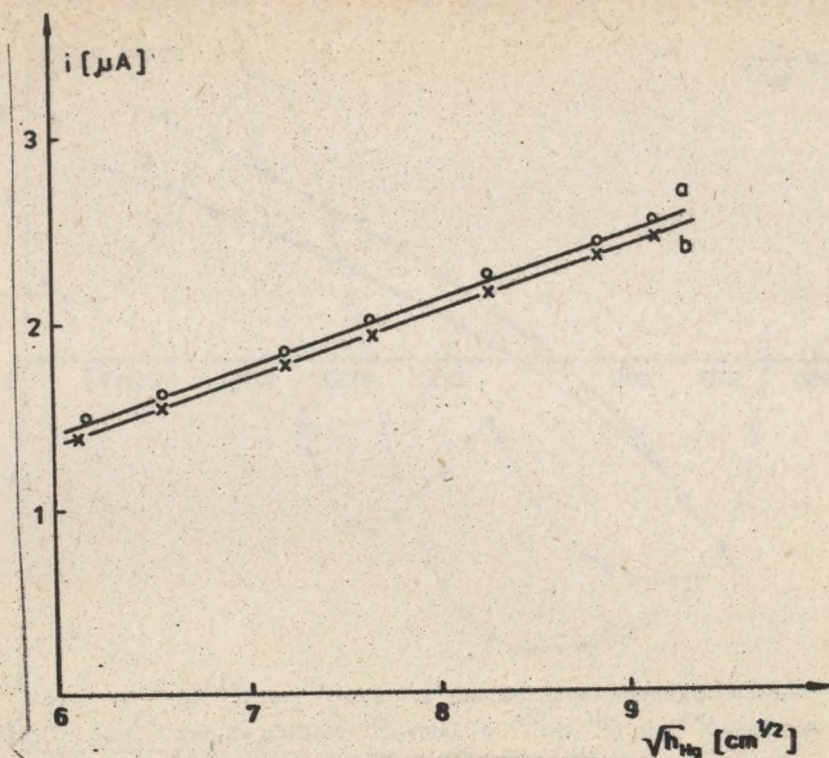
Ryc. 2. Zależność wysokości pików sw 5×10^{-4} mol l^{-1} Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ pH=5 od stężenia TP

oraz w obecności $2,6 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} TP (b). Zależność ta jest prostoliniowa i niemal identyczna dla obu roztworów.

Należy zauważyć, że dodatek TP do roztworu jonów Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ nie powoduje wzrostu wysokości fali dc ani przesunięcia potencjału półfalowego, zmienia się jedynie nachylenie fali dc.

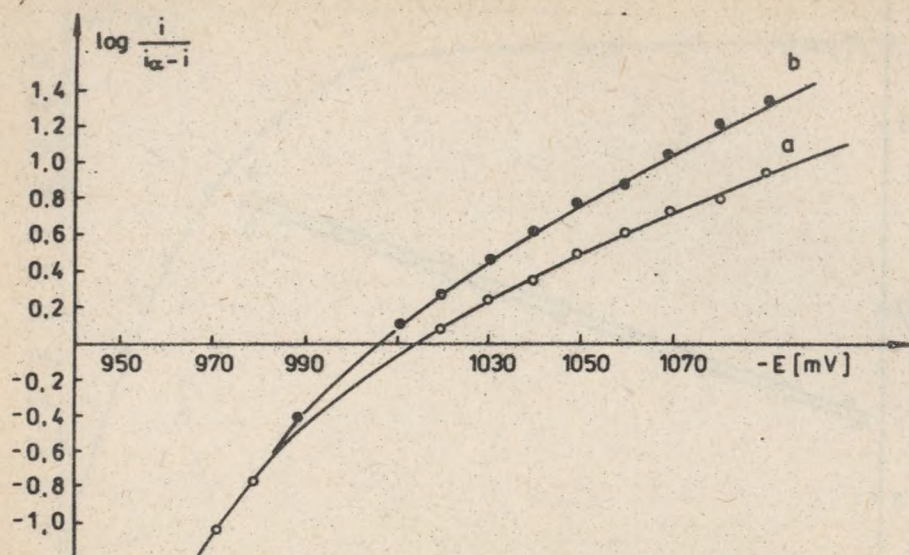
Ryc. 4 przedstawia analizę logarytmiczną fali stałoprądowej roztworów 5×10^{-4} mol l^{-1} Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ (a) oraz 5×10^{-4} mol l^{-1} Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ + $2,6 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} TP (b). W obecności TP nachylenie krzywej dąży do wartości 29 mV, charakterystycznej dla dwuelektronowych procesów odwracalnych.

Ryc. 5 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ (a) i 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ + $2,6 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} TP (b).



Ryc. 3. Zależność prądu granicznego redukcji jonów cynku od wysokości słupa rtęci; a - $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4$; b - $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4 + 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} TP$; pH = 5

Przy potencjale redukcji Zn^{2+} (ok. -1V) krzywa pojemności różniczkowej roztworu zawierającego TP przebiega ponad krzywą elektrolitu podstawowego.



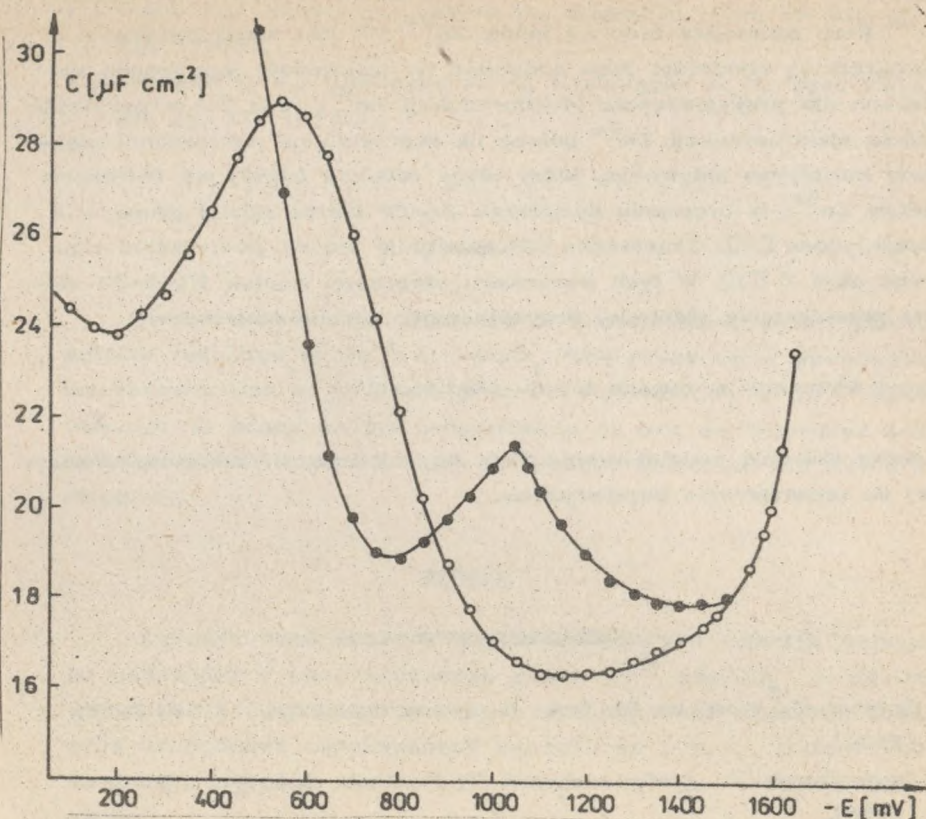
Ryc. 4. Analiza logarytmiczna fali dc; a - $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$; b - $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ TP}$,
pH = 5

DYSKUSJA

Tiopiperydon spełnia warunki określone regułą cap-pair; posiada wolne pary elektronowe przy atomach S i N oraz podwyższa pojemność różniczkową warstwy podwójnej w obszarze potencjału redukcji Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$.

Przyspieszające działanie TP na proces redukcji Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ uwidacznia się na polarogramach sw wzrostem wysokości pików.

Przy stężeniach TP $> 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ wysokość pików wzrasta czterokrotnie - jednocześnie szerokość pików sw w połowie wysokości zmniejsza się z 80mV do 50mV.



Ryc. 5. Krzywe pojemności różniczkowej; a - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$; b - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ TP}$, pH = 5.

Analiza logarytmiczna fali stałoprądowej również wykazała wzrost odwracalności procesu elektoredukcji Zn^{2+} w obecności tiopiperydonu.

Niemal identyczny prostoliniowy przebieg zależności $ig=f(\sqrt{t_{Hg}})$ dla Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ oraz dla Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ z dodatkiem $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ TP}$ wskazuje na dyfuzyjny charakter prądu granicznego elektoredukcji jonów Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ w obecności TP.

Nie stwierdzono istnienia trwałych kompleksów Zn-TP w roztworze NaClO_4 . Nie wyklucza się jednak powstawania kompleksów nietrwałych w głębi roztworu. Świadczy o tym charakter zależności $i_p = f(c_{TP})$.

Przy potencjale redukcji jonów Zn^{2+} TP jest luźno związany z powierzchnią elektrody. Jego obecność na elektrodzie jest jednak konieczna dla przyspieszenia elektroredukcji Zn^{2+} . Rola TP w przyspieszaniu elektroredukcji Zn^{2+} polega na tworzeniu na powierzchni elektrody kompleksu aktywnego, który ulega redukcji łatwiej niż akwokompleksy Zn^{2+} . W tworzeniu kompleksu Zn-TP bierze udział grupa =CS tiopiperydonu [2]. Cząsteczka TP adsorbuje się na powierzchni rtęci przez atom S [3]. W tych warunkach utworzony mostek Hg-S-Zn ułatwia przeniesienie elektronu przyspieszając proces elektrodowy.

Pracę wykonano w ramach tematu N.R.I.11.

Autorzy składają podziękowania Pani doc. dr hab. H. Sikorskiej-Tomickiej za udostępnienie tiopiperydonu.

PIŚMIENNICTWO

1. Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Praca doktorska, UMCS, Lublin (1978).
2. Dworakanath K., Sathyanarayana D. N., Curr. Sci., 47, 19, 706 (1978).
3. Ikeda O., Jumbo H., Tamura H., J. Electroanal. Chem., 137, 127 (1982).
4. Misato T., Ko K., Horma Y., Tanaka M., Konno K., Hayashi Y., Taniyama E.: Japan Kokai 7601, 636, (1974).
5. Randles J. B. E.: Transaction of the Symposium on Electrode Processes, Wiley, New York 1961, 209.
6. Sarkisyan A. A., Tarayan V. M.: Arm. Khim. Zh., 29, 236 (1976).
7. Sikorska-Tomiccka H., Popko D.: Microchem. J. 29, 14 (1984).
8. Sukamoto Y., Yamamoto Y., Sokoh T., Ohara M., Ueda H., Shiluya H.: Nippon Gomu Kyokaishi, 56, 219 (1983).
9. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: J. Electroanal. Chem., 90, 299 (1978).
10. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., Toporowicz B.: Ann. UMCS, 34, 3, 25 (1979).
11. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Anal. Chem., 54, 600 (1982).

12. Sykut K., Dalmata G., Halliop W., Szaran J.: Ann. UMCS, 33, 17, 211 (1978).
13. Tarayan V. M., Sarkisyan A. A., Mushegyan A. V.: Arm. Khim. Zh, 24, 769 (1971).

SUMMARY

It was examined the influence of thiopiperidone on the polarographic reduction of Zn^{2+} in $NaClO_4$. The presence of thiopiperidone increases a rate of electrode process. Acceleration of Zn^{2+} electroreduction is based on the dehydration of zinc aquo-complex and formation Zn-TP complex which is reduced easier on the mercury electrode.

РЕЗЮМЕ

Антрапиловая кислота выполняет условия эффекта "сар-пайт" по отношению к восстановлению ионов Zn^{2+} в $NaClO_4$. Механизм ускорения электроредукции цинка антрапиловой кислотой объясняется адсорбцией антрапиловой кислоты на р.к.э., а также созданием неустойчивых комплексных соединений Zn-антрапиловая кислота.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document or letter.