

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Jadwiga SABA, Mirosław DANILUK, Kazimierz SYKUT,
Grażyna DALMATA, Barbara MARCZEWSKA

Wpływ kwasu antranilowego na polarograficzną redukcję Zn^{2+}
w aspekcie efektu cap-pair

The Influence of Anthranilic Acid on the Polarographic Reduction of Zn^{2+}
in Respect to the Cap-pair Effect

Влияние антраниловой кислоты на полярографическое восстановление Zn^{2+}
в аспекте эффекта cap-pair

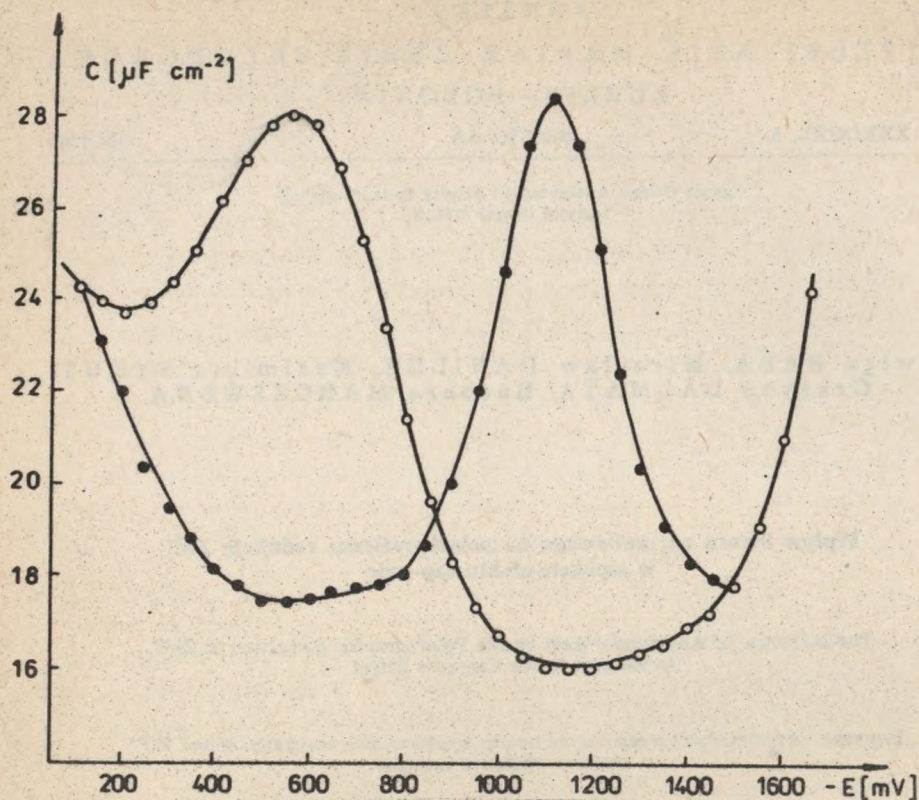
Kwas antranilowy tworzy związki koordynacyjne z wieloma metalami. Znane są kompleksy kwasu antranilowego z żelazem [6], niklem i kobaltem [2,4,7,8], palladem [4], manganem [7], berylem [3], skandem [9], lantanowcami [15], kadmem [4,7,8], miedzią i cynkiem [2,4,7,8].

Istnieje również możliwość tworzenia potrójnych kompleksów manganu, kobaltu, niklu, miedzi, cynku z kwasem antranilowym i 8-hydroksychinoliną [1] lub kwasami dwukarboksyłowymi [5].

Niniejsza praca omawia wpływ kwasu antranilowego na redukcję cynku w 1mol l^{-1} NaClO_4 .

Kwas antranilowy spełnia warunki określone regułą cap-pair [12], tj.

- posiada wolną parę elektronów przy atomie azotu,



Ryc. 1. Krzywe pojemności różniczkowej roztworów; o - 1 mol l^{-1} NaClO_4 ; • - 1 mol l^{-1} $\text{NaClO}_4 + 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwas antranilowy

- podwyższa pojemność różniczkową warstwy podwójnej (w 1 mol l^{-1} NaClO_4 w zakresie potencjałów od -870 mV do -1400 mV) (ryc. 1).

Aparatura i odczynniki

Do wykonywania pomiarów stosowano polarografy: impulsowy PP-01 firmy Unitra Telpod, fali prostokątnej OH-104 firmy Radelkis, polarograf stało-zmiennoprądowy PLP 225C, pehametr uniwersalny N-512-2 oraz mostek zmiennoprądowy własnej konstrukcji [13].

Pomiary prowadzono w trójelektrodowym układzie: kapiąca elektroda rtęciowa, nasycona elektroda kalomelowa i dno rtęciowe. Sto-

sowano kapiącą elektrodę rtęciową o wydajności $0,80 \text{ mg s}^{-1}$ i czasie trwania kropli w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 4s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm.

Pomiary były prowadzone w temperaturze $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Wartość $\text{pH}=3$ ustalano za pomocą HClO_4 lub NaOH . Roztwory odtleniano azotem przepuszczonym przez płuczki wypełnione kwaśnym roztworem siarczanu wanadylu.

Używano odczynników cz.d.a. firmy POCh i MERCK. Stosowano rtęć i wodę dwukrotnie destylowaną.

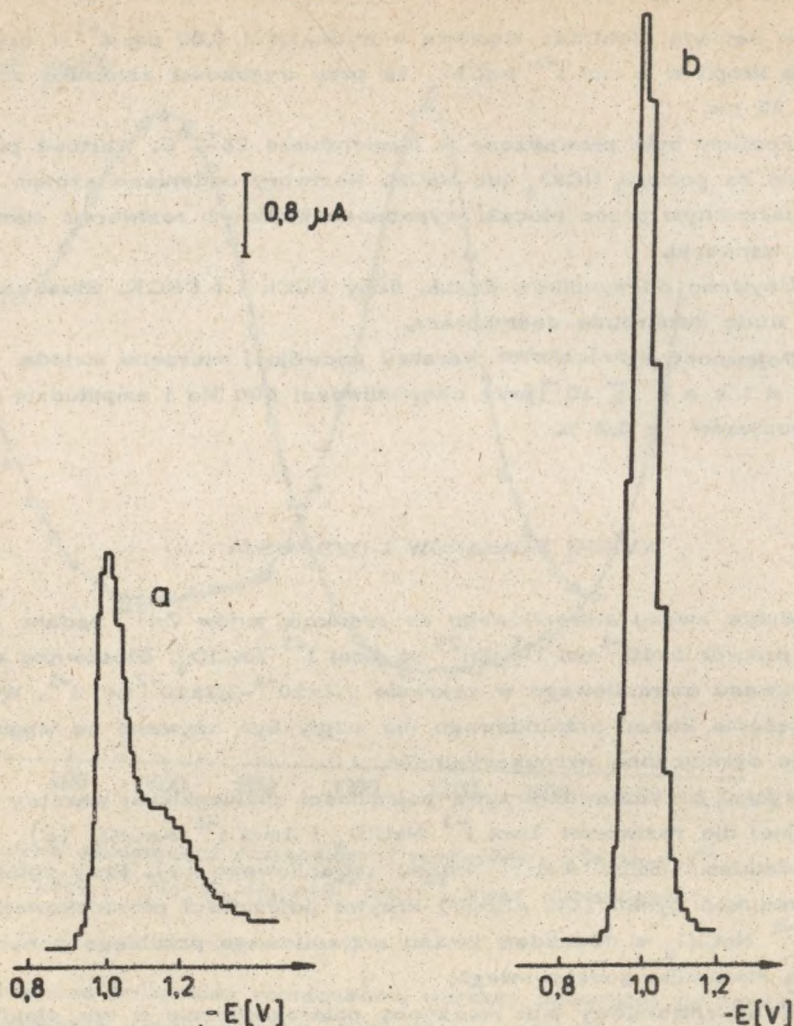
Pojemność różniczkową warstwy podwójnej mierzono metodą R a n d l e s a [10] przy częstotliwości 800 Hz i amplitudzie 5mV, błąd pomiarów $\approx 0,2 \%$.

WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

Wpływ kwasu antranilowego na redukcję jonów Zn^{2+} badano stosując roztwór $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$. Stosowano stężenie kwasu antranilowego w zakresie $7,2 \times 10^{-4} - 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Wyższe stężenia kwasu antranilowego nie mogły być używane ze względu na jego ograniczoną rozpuszczalność.

Ryc. 1 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej dla roztworów $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ i $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ (o) z dodatkiem $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwasu antranilowego (e). Przy potencjale redukcji cynku (ok. $-1,00\text{V}$) krzywa pojemności różniczkowej $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ z dodatkiem kwasu antranilowego przebiega ponad krzywą elektrolitu podstawowego.

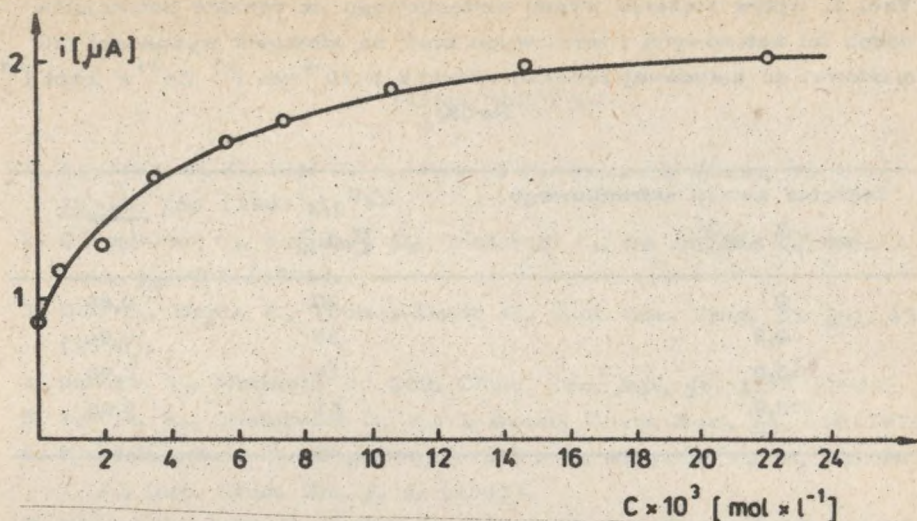
Kwas antranilowy jest nieczynny polarograficznie w tym elektrolicie w zakresie potencjałów od $-0,5\text{V}$ do $-1,4\text{V}$. Fala redukcji jonów H^+ występuje przy potencjale $-1,53\text{V}$ i przesuwają się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich wraz ze wzrostem stężenia kwasu antranilowego. Dla stężenia kwasu antranilowego $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ $E_{1/2}$ redukcji dla tej fali wynosi około $-1,4\text{V}$. Potencjał $E_{1/2}$ redukcji jonów cynku w tych warunkach wynosi około $-1,0\text{V}$, zatem redukcja jonów H^+ nie zakłóca procesu elektroredukcji jonów cynku. Niemal identyczny prostoliniowy przebieg zależności $i = f(\sqrt{t})_{\text{Hg}}$ dla roztworu Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ i dla tego roztworu w obecności $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwasu antranilowego wskazuje na dyfuzyjny charakter prądu granicznego.



Ryc. 2. Polarogramy sw; 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 $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwas antranilowy

Dodatek kwasu antranilowego do roztworu cynku powoduje wzrost wysokości pików redukcji cynku (ryc. 2) oraz przesunięcie potencjału pików o około 20mV w kierunku potencjałów dodatnich.

Ryc. 3 przedstawia zależność wielkości prądu pików redukcji jonów Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia kwasu antranilowego.



Ryc. 3. Zależność prądu pików $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ otrzymanego metodą polarografii impulsowej różniczkowej od stężenia kwasu antranilowego

Wyraźny wzrost wysokości pików Zn^{2+} w zakresie stężeń kwasu antranilowego od 0 do $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ jest prawdopodobnie związany ze stopniowym tworzeniem się kompleksów Zn-kwas antranilowy. Powyżej stężenia $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwasu antranilowego na krzywej występuje plateau świadczące o całkowitym skompleksowaniu jonów cynku. Jony cynku tworzą z kwasem antranilowym kompleks o składzie $\text{Zn}(\text{kwas antranilowy})_2$ [8]. Należy zauważyć również, że szerokość pików w połowie wysokości zmniejsza się z 80mV do 60mV w obecności $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwasu antranilowego, co świadczy o wzroście odwracalności procesu.

Potwierdzeniem zwiększonej odwracalności jest analiza logarytmiczna fali dc dla redukcji $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ oraz $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4 + 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ kwasu antranilowego. Przeprowadzone pomiary drogą polarografii impulsowej stałego potencjału, wskazują, że w miarę wzrostu stężenia kwasu antranilowego ($0 - 2,2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) różnica potencjałów $E_{1/2}$ fal katodowych i anodowych ($E_{1/2K} - E_{1/2A}$) ulega zmniejszeniu z 70mV do 11mV, podczas gdy dla procesu odwracalnego wartość ta wynosi 10mV, natomiast stosunek wysokości fali anodowej do katodowej zwiększa się

Tab. 1. Wpływ stężenia kwasu antranilowego na różnicę potencjałów półfali fal katodowych i anodowych oraz na stosunek wysokości fali anodowej do katodowej procesu redukcji $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$

Stężenie kwasu antranilowego $\text{mol l}^{-1} \times 10^3$	$\Delta E_{1/2}$ [mV]	$\frac{i_a}{i_k}$
0	70	0,86
2,2	35	0,96
15,0	16	0,96
22,0	11	0,96

z 0,88 do 0,97 (tab. 1). Dane uzyskane z tych pomiarów potwierdzają także wzrost odwracalności procesu redukcji Zn^{2+} w obecności kwasu antranilowego.

WNIOSKI

Jak wykazały przeprowadzone badania, kwas antranilowy przyspiesza proces elektroredukcji jonów cynku. Wzrost szybkości procesu elektroredukcji jonów Zn^{2+} jest związany z tworzeniem połączeń kompleksowych jonów Zn^{2+} z kwasem antranilowym.

Z danych literaturowych wynika, że cynk tworzy połączenia kompleksowe z aminokwasami poprzez azot grupy aminowej i tlen grupy karboksylowej [14].

Kompleksy Zn-kwas antranilowy są nietrwałe, o czym świadczy niewielkie przesunięcie wartości potencjałów $E_{1/2}$ redukcji jonów Zn^{2+} w kierunku potencjałów dodatnich w obecności kwasu antranilowego. Większa odwracalność redukcji kompleksu Zn-kwas antranilowy jest wynikiem obecności cząsteczek kwasu antranilowego na powierzchni elektrody, który w zakresie potencjałów redukcji jonów Zn^{2+} jest labilnie związany z rtęcią.

Pracę wykonano w ramach tematu MR.I.11.

PIŚMIENNICTWO

1. Aggarwal R. C., Rai R. A., Rao T. R.: *Indian J. Chem., Sect. A*, 22A(3) 255 (1983).
2. D'Ascenzo G., Magri A. D., Cardarelli E., De Angelis G.: *Termochim. Acta*, 13, 461 (1975).
3. Duc G., Bertin F., Thomas-David G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3-4, 495 (1975).
4. Inomata T., Moriwaki T.: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1148 (1973).
5. Jain A. K., Chaturvedi C. K.: *J. Indian. Chem. Soc.*, 56, 850 (1979).
6. Khudaiberdieva E. Kh., Sadydova M. S., Alyaviya M. K., Azizov T. A.: *Uzb. Khim. Zh.*, 2, 5, (1983).
7. Kidani Y., Saito R., Koike H.: *Yakugaku Zasshi* 92, 1063 (1972).
8. Maslennikova I.S., Shemyakin V. N.: *Zh. Fiz. Khim.*, 46, 1921 (1972).
9. Prozorovskaya Z. N., Shestakova T. V., Komissarova L. N.: *Tezisy Dokl. Vses. Chugaevskoe Soveshch. Khim. Kompleksn. Soedin.*, 12, 386 (1975).
10. Rendles J. E.B., *Transaction of the Symposium on Electrode Processes*, Wiley, New York 1961.
11. Sarin R., Manshi K. N., *J. Indian. Chem. Soc.*, 50, 307 (1973).
12. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: *J. Electroanal. Chem.*, 90, 299 (1978).
13. Sykut, K., Dalmata G., Halliop W., Szaran J.: *Ann. UMCS*, 33, 17, 211 (1978).
14. Weber O. A., Simeon V. L.: *Biochim. et Biophys. Acta*, 244, 94; (1971).
15. Yun Sock Sung, Kim Inn Hoe: *Haksul Yonguchi-Chungnam Tachakkyo Chayon Kwahak Yonguso*, 8, 89, (1981).

SUMMARY

Anthranilic acid fulfils the conditions determined by the principle "cap-pair" in respect to electroreduction of Zn^{2+} in $NaClO_4$. The mechanism of the acceleration of Zn^{2+} electroreduction is based on the adsorption of anthranilic acid on the DME and formation instable complexes Zn - anthranilic acid.

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние тиопиперидона на полярографическое восстановление ионов цинка в NaClO_4 . Тиопиперидон ускоряет электродный процесс путем дегидратизации аквакомплекса цинка и создание комплекса Zn-TP , который легче восстанавливается на ртутном электроде.

Złożono w Redakcji 21.10.1985.