

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Kazimierz SYKUT, Grażyna DALMATA, Barbara NOWICKA,
Jadwiga SABA, Barbara TOPOROWICZ

Z badań nad efektem „cap-pair”

Из исследований эффекта „кэп-пэр”

A Study on the 'cap-pair' Effect

W wyniku badań nad przyspieszaniem polarograficznych procesów redukcji metali przez związki organiczne została sformułowana reguła „cap-pair”, określająca warunki, jakie musi spełniać układ substancja organiczna — depolaryzator — elektrolit podstawowy, aby zachodziło zjawisko przyspieszania [1, 3, 4, 5].

Przyspieszanie procesów quasi-odwracalnej redukcji przez związki zawierające S i N w cząsteczce zachodzi, gdy spełnione są dwa warunki:

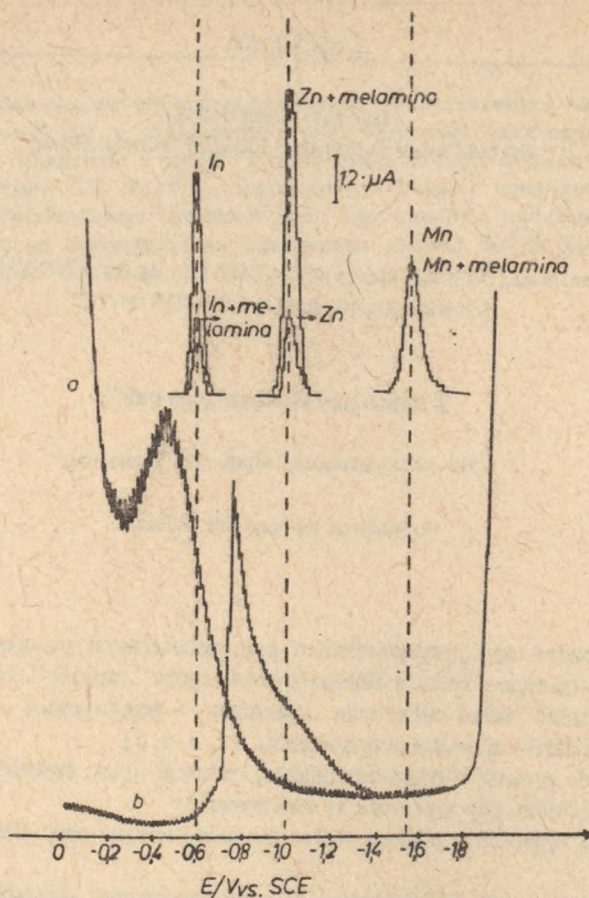
1) substancja organiczna posiada wolne nie zablokowane pary elektronowe przy atomach N lub S;

2) krzywa pojemności różniczkowej warstwy podwójnej elektrolitu podstawowego, zawierającego badaną substancję organiczną, przebiega w obszarze redukcji depolaryzatora powyżej krzywej czystego elektrolitu podstawowego.

Istotnym stwierdzeniem jest także to, że przyspieszanie zachodzi nie tylko wtedy, gdy krzywa pojemności różniczkowej warstwy podwójnej roztworu zawierającego substancję organiczną przebiega w szerokim zakresie potencjałów ponad krzywą pojemności różniczkowej dla elektrolitu podstawowego (tiomocznik), ale również w obszarach pików adsorpcji i desorpcji (metionina i tiopiperidon).

Jak wykazały ostatnie badania, substancja organiczna, wykazująca efekt „cap-pair” w odniesieniu do określonego procesu elektrodowego, może jednocześnie hamować lub nie wpływać na przebieg innych procesów elektrodowych [1]. Dodatek melaminy do roztworu podstawowego 1m/l KCl przyspiesza proces redukcji Zn^{+2} , hamuje proces redukcji In^{+3} i nie wpływa na proces redukcji Mn^{+2} (ryc. 1).

Hamowanie redukcji In^{+3} następuje na skutek silnej adsorpcji melaminy na powierzchni rtęci w obszarze potencjału redukcji In^{+3} . Przy potencjale redukcji Mn^{+2} melamina jest wyparta z powierzchni elektrody, nie ma więc wpływu na przebieg procesu. Przy-



Ryc. 1. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej; a) 1 m/l KCl, b) 1 m/l KCl + $7,9 \cdot 10^{-3}$ m/l melaminy. Polarogramy sw roztworów: $1 \cdot 10^{-4}$ m/l In^{+3} ; $1 \cdot 10^{-4}$ m/l In^{+3} + $7,9 \cdot 10^{-3}$ m/l melaminy; $1 \cdot 10^{-4}$ m/l Zn^{+2} ; $1 \cdot 10^{-4}$ m/l Zn^{+2} + $7,9 \cdot 10^{-3}$ m/l melaminy; $1 \cdot 10^{-4}$ m/l Mn^{+2} ; $1 \cdot 10^{-4}$ m/l Mn^{+2} + $7,9 \cdot 10^{-3}$ m/l melaminy

spieszające działanie melaminy, które ma miejsce w obszarze potencjałów $-0,8 V - -1,3 V$, związane jest ze specyficznym zachowaniem się melaminy na powierzchni elektrody w tym zakresie potencjałów, a spowodowane zostało prawdopodobnie przez dużą labilność cząsteczek na granicy faz.

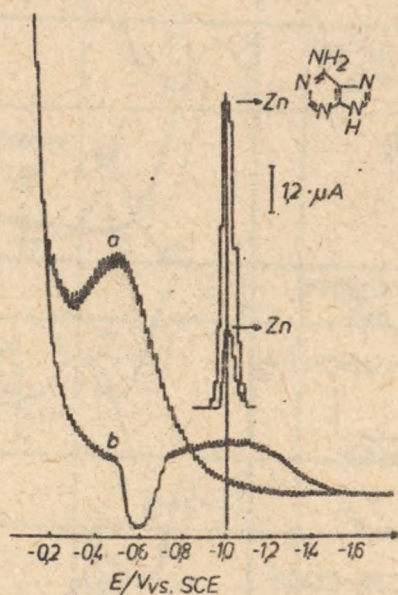
Aby uzyskać szerszy materiał, dotyczący mechanizmu efektu „cap-pair”, zbadano ostatnio 30 związków organicznych zawierających w cząsteczce atomy S lub N z wolnymi parami elektronowymi, stwierdzając występowanie efektu w przypadku kolejnych 10 substancji organicznych. Podstawowe dane, dotyczące przebiegu krzywych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej oraz efektu przyspieszania procesu elektrodowej redukcji Zn^{+2} dla wyżej wymienionych substancji organicznych, zestawiono w tab. 1.

Jednocześnie stwierdzono, że 20 z badanych substancji organicznych nie spełniało drugiego warunku reguły. Uzyskano także potwierdzenie faktu iż typ związku organicznego nie odgrywa istotnej roli w efekcie „cap-pair”.

Kolejnym sposobem potwierdzenia słuszności reguły jest możliwość przewidywania zachodzenia efektu „cap-pair” na podstawie danych literaturowych. Przykładem może być przyspieszające działanie adeniny, określone na podstawie przebiegu krzywych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, przytoczonych w monografii Jehringa [2]. Przyspieszające działanie adeniny na proces redukcji Zn^{+2} ilustruje ryc. 2.

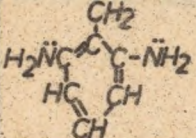

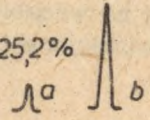
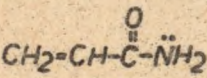

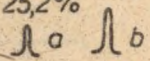
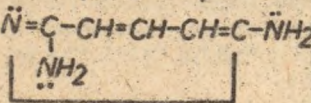
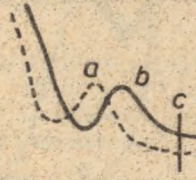
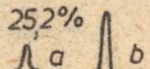

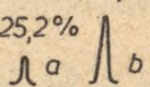
Odnosnie do mechanizmu efektu „cap-pair” należy zauważyć, że metodami polarograficznymi nie wykryto powstawania w roztworze trwałych kompleksów badanych metali z wyżej wymienionymi substancjami organicznymi. Stwierdzono natomiast, że anion roztworu podstawowego wywiera wpływ na efekt przyspieszania, co związane jest z pewnością z ustalającą się równowagą adsorpcyjną.

Uzyskane dotychczas dane eksperymentalne skłaniają do wniosku, że spośród postulowanych mechanizmów zachodzenia procesu najbardziej prawdopodobny jest mechanizm polegający na tworzeniu się na powierzchni elektrody (obszar oddziaływań międzyfazowych) kompleksów aktywnych ulegających procesowi redukcji.



Ryc. 2. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej; a) 1 m/l KCl, b) 1 m/l KCl + $5 \cdot 10^{-3}$ m/l adeniny. Polarogramy sw: $5 \cdot 10^{-4}$ m/l Zn^{+2} w 1 m/l KCl; $5 \cdot 10^{-4}$ m/l Zn^{+2} w 1 m/l KCl + $5 \cdot 10^{-3}$ m/l adeniny

Tab. 1. Wpływ substancji organicznych na proces redukcji $5 \cdot 10^{-4}$ m/l Zn^{+2} w m/l KCl

Substancja organiczna	Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej a) 1m/l KCl b) 1m/l KCl+ substancja organiczna c) $E_{1/2}$ jonów Zn^{+2}	Polarogramy fali prostokątnej a) Zn^{+2} w 1m/l KCl b) Zn^{+2} w 1m/l KCl + substancja organiczna Podano procent teoretycznej wysokości pików Zn^{+2}
1	2	3
2,6 dwuaminoitoluen $82 \cdot 10^3$ m/l 		90,5 % 
akrylamid $4,2 \cdot 10^2$ m/l 		34,2 % 25,2 % 
2,6 dwuaminopirydyna $9,2 \cdot 10^2$ m/l 		60,6 % 25,2 % 
β -alanina $3,2 \cdot 10^2$ m/l $:NH_2-CH_2-CH_2-COOH$		51,5 % 25,2 % 

Ciąg dalszy tab. 1

1	2	3
ksantogienian potasu $62 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C-S}^-\text{-K}$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{:S:}$		$525,7\%$ $25,2\%$
kwas tiosalicylowy $59 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{HS}^-\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{-COOH}$		
kwas antranilowy $73 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{-NH}_2$		
kwas m-aminobenzoesowy $73 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{-NH}_2$		
imid kwasu ftalowego $6 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{-NH}$		$87,5\%$ $25,2\%$
1,5-dwuaminonaftalen $62 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$ $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$		$63,2\%$ $25,2\%$

PIŚMIENICTWO

1. Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Praca doktorska. UMCS, Lublin 1978.
2. Jehring H.: Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie. Berlin 1974, s. 160.
3. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Biuletyn LTN 20, 189 (1978).
4. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: J. Electroanal. Chem. 90, 299 (1978).
5. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 33, 197 (1978).

РЕЗЮМЕ

Закономерность сформулированного раньше правила „кэп-пэр” подтверждено на примере 10 новых органических соединений. Представлено возможность предусмотреть эффект на основе литературных данных. Обсуждены условия возникновения эффекта.

SUMMARY

The rightness of the previously formulated cap-pair effect has been confirmed on the examples of ten organic substances. A possibility of predicting the effect on the basis of the literature data has been shown and the conditions of its occurrence have been discussed.