

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN-POLONIA

VOL. XLII/XLIII, 2

SECTIO AA

1987/1988

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Wydział Chemii UMCS

Barbara MARCZEWSKA, Jadwiga SABA,
Grażyna DALMATA, Kasimiers SYKUT

**Wpływ wybranych amin aromatycznych na elektroredukcję jonów
 Zn^{2+} w aspekcie efektu cap-pair**

The Influence of Chosen Aromatic Amines on the Electro-reduction of Zn^{2+} in Respect
to the Cap-pair Effect

Z wcześniejszych prac dotyczących efektu cap-pair [1,2] wynika, że związki zawierające grupy aminowe mogą przyspieszać reakcje elektrodowe. Niniejsza praca dotyczy wpływu niektórych amin aromatycznych na elektroredukcję jonów Zn^{2+} na KER a mianowicie aniliny, p- i o-fenylendiaminy i bensydyny.

Związki te znalazły szerokie zastosowanie jako inhibitory korozji. Anilina inhibituje korozję żelaza Armco w wodzie destylowanej [3] i miedzi w kwasie octowym [4]. Anilina i o-fenylendiamina stosowane są jako inhibitory korozji stali C-95 w wodnym roztworze kwasu solnego [5], natomiast p-fenylendiamina inhibituje korozję miedzi w środowisku alkalicznym [6]. Bensydyna znalazła zastosowanie jako substancja poprawiająca strukturę powłok chromowych [7]. Anilina i p-fenylendiamina przyspieszając reakcję przeniesienia ładunku w procesie utleniania uranu $U(IV) \rightarrow U(VI)$ są stosowane przy wzbogacaniu izotopów uranu [8].

O-fenylendiamina katalizuje proces redukcji jonów Ni^{2+} i Co^{2+} w zależności od pH roztworu, co zostało wykorzystane do wyznaczenia stałej dysocjacji jej sprotionowanej formy [9].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Pomiary prowadzono w układzie pomiarowym zawierającym kapiącą elektrodę rtęciową o wydajności 0.6 mg s^{-1} i czasie życia kropli 7 s przy $h = 50 \text{ cm}$, nasyconą elektrodę kalomelową wypełnioną roztworem NaCl, dno rtęciowe lub spiralę platynową jako elektrodę pomocniczą.

Do wykonywania pomiarów stosowano następujące polarografy: fali prostokątnej OH-104 firmy Radelkis, stało-zmiennoprądowy PA-4 firmy Laboratorni Pstroje Praha; pehametr N-512-2; miernik impedancji EIM-2 produkcji Uniwersytetu Łódzkiego sterowany komputerem ZX Spectrum.

Pojemność różniczkową warstwy podwójnej obliczano ze składowych impedancji mierzonych przy częstotliwości 800 Hz.

Roztwory sporządzano z odczynników cz.d.a. firmy POCh lub Merck i wody redestylowanej. Wartość pH roztworów równą 5 ustalano za pomocą dodatku kwasu nadchlorowego lub zasady sodowej. Stosowano rtęć dwukrotnie destylowaną. Do odtlenienia roztworów używano azotu oczyszczonego w płuczkach zawierających kwaśny roztwór siarczanu wanadylu. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze $298 \pm 0.2 \text{ K}$.

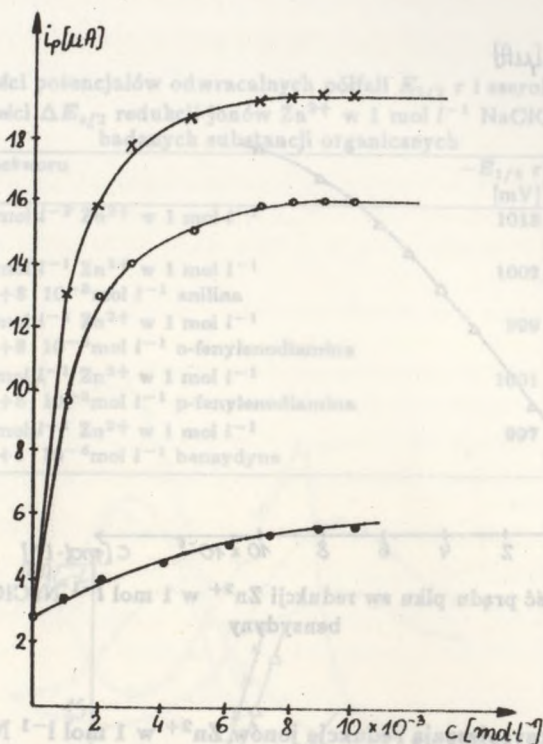
Wyniki pomiarów

W obecności p- i o-fenylendiaminy występuje znaczne zwiększenie szybkości procesu redukcji jonów Zn^{2+} wyrażające się pięcio- i sześciokrotnym podwyższeniem prądu pikowego cynku (ryc. 1). Przy zwiększaniu stężenia p- i o-fenylendiaminy od 0 do $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ występuje szybki wzrost wartości prądu pikowego, przy dalszym dodatku tych substancji ustala się plateau ($7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Zachowanie takie jest typowe dla większości związków organicznych wykazujących działanie przyspieszające.

Rycina 2 przedstawia zależność prądu pikowego jonów Zn^{2+} od stężenia benzydny i aniliny. Ze wzrostem stężenia benzydny wzrasta wysokość pików. Jednak ze względu na ograniczoną rozpuszczalność benzydny w tym roztworze nie obserwuje się wyraźnego plateau. Dodatek aniliny powoduje tylko niewielki wzrost prądu pikowego.

Potencjały pikowe i potencjały odwracalne półfali redukcji jonów Zn^{2+} w obecności badanych amin aromatycznych przesuwają się w kierunku potencjałów dodatnich o kilkanaście mV (tabela 1). Maleją także szerokości pików ($\Delta E_{p/2}$), ale nie osiągają one jednak wartości charakterystycznych dla procesu odwracalnego.

Analiza logarytmiczna fal stałoprądowych redukcji jonów Zn^{2+} wykazała,



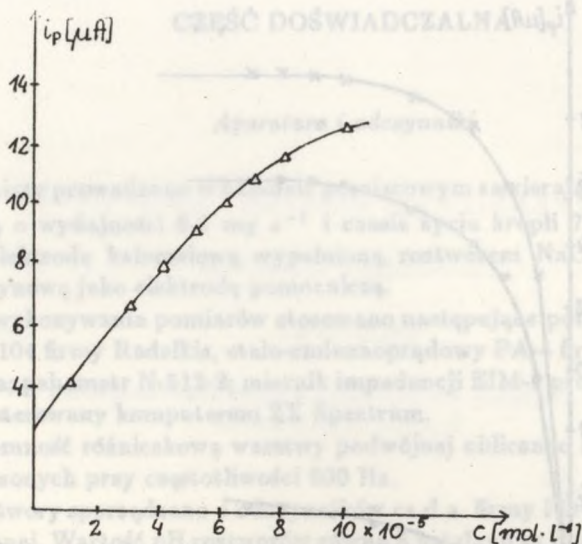
Ryc. 1. Zależność prądu pikowego w redukcji Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ od stężenia aniliny (•), p-fenylenodiaminy (o) i o-fenylenodiaminy (x)

że dodatek badanych amin aromatycznych powoduje wzrost odwracalności reakcji elektrodowej. W obecności p- i o-fenylenodiaminy otrzymuje się nachylenie prostej charakterystyczne dla dwuelektronowego procesu odwracalnego (ryc. 3).

Rycina 4 przedstawia krzywe pojemności różniczkowej uzyskane w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$, w obecności aniliny i bensydyny. Zarówno anilina jak i bensydyna podwyższają pojemność różniczkową warstwy podwójnej przy potencjale redukcji cynku. Podobne efekty obserwuje się dla o- i p-fenylenodiaminy (ryc. 5). Należy podkreślić, że występują znaczne różnice w przebiegu krzywych pojemności różniczkowej dla tych izomerów, podczas, gdy przebieg krzywych pojemności różniczkowej dla innych izomerów, np. α i β metylonafalenu [10], 2,4 i 2,6 diaminotoluenu, o- i p-toluidyny [2] jest prawie identyczny.

DYSKUSJA I WNIOSKI

Wybrane do badań aminy aromatyczne – anilina, bensydyna oraz p- i o-

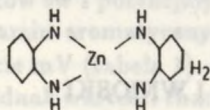


Ryc. 2. Zależność prądu pikowego redukcji Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia benzydiny

fenylenodiamina przyspieszają redukcję jonów Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$. Potwierdzeniem zwiększenia szybkości redukcji jonów Zn^{2+} jest obok wzrostu wysokości pików sw także zmniejszenie ich szerokości, jak również przesunięcie odwracalnych potencjałów półfali w kierunku potencjałów dodatnich (tabela 1), co wskazuje na zmianę redukującej się formy depolaryzatora (kompleksy).

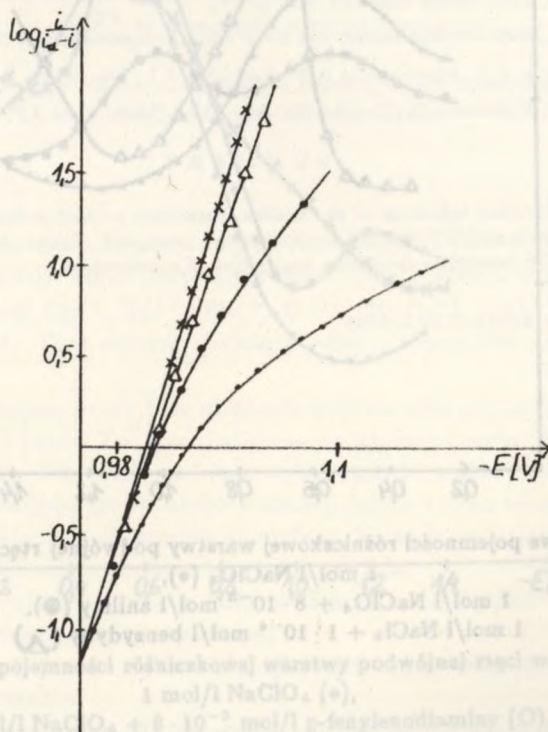
Wzrostowi prądu pikowego w obecności substancji organicznych nie towarzyszy wzrost polarograficznego prądu granicznego, a jedynie zmiana nachylenia fali stałoprądowej, co znajduje odzwierciedlenie w analizie logarytmicznej tej fali.

Przyspieszenie elektroredukcji jonów Zn^{2+} przez badane aminy aromatyczne jest zgodne z regułą cap-pair. Przy potencjale redukcji cynku obserwuje się podwyższenie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej, a wolne pary elektronowe przy atomach azotu umożliwiają tworzenie kompleksów z jonami Zn^{2+} . Kompleksy te są nietrwałe, o czym świadczą niewielkie zmiany potencjałów pików sw redukcji jonów Zn^{2+} w obecności amin aromatycznych ($\sim 20 \text{ mV}$). Dane literaturowe również wskazują na niewielką trwałość tych kompleksów [11]. Struktura kompleksu Zn^{2+} -o-fenylenodiamina przedstawia się następująco: [12]:

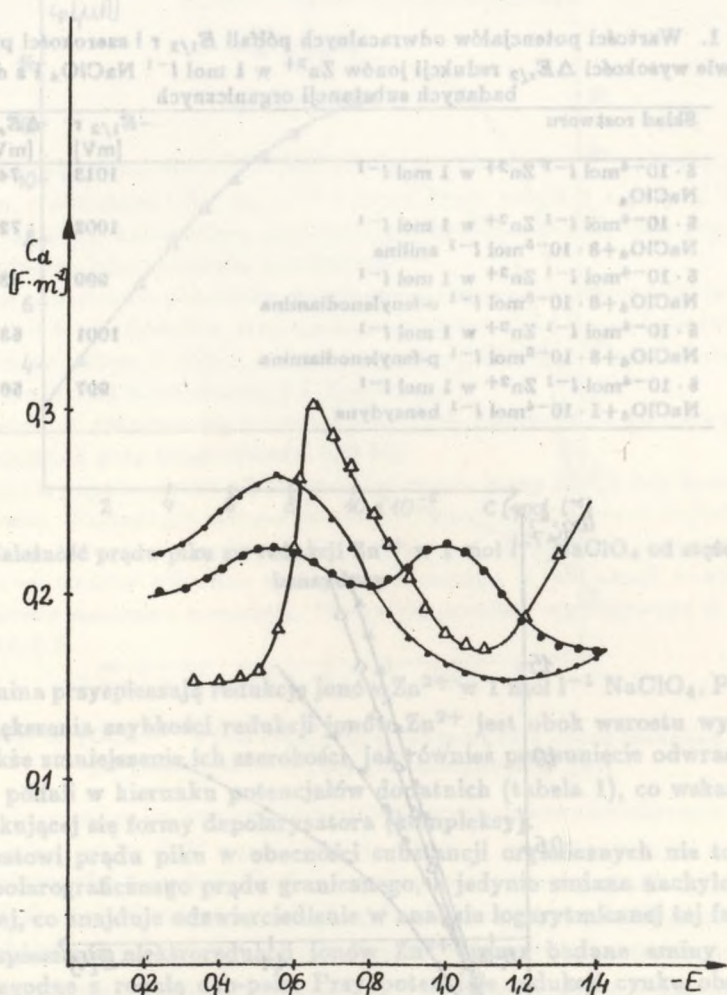


Tab. 1. Wartości potencjałów odwracalnych półfali $E_{1/2}$ r i szerokości pików $\Delta E_{e/2}$ w połowie wysokości $\Delta E_{e/2}$ redukcji jonów Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ i z dodatkiem badanych substancji organicznych

Skład roztworu	$-E_{1/2}$ r [mV]	$\Delta E_{e/2}$ [mV]
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4$	1013	74
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4 + 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ anilina	1002	72
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4 + 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ o-fenylenodiamina	999	53
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4 + 8 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ p-fenylenodiamina	1001	53
$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} Zn^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4 + 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ benzydyna	997	56

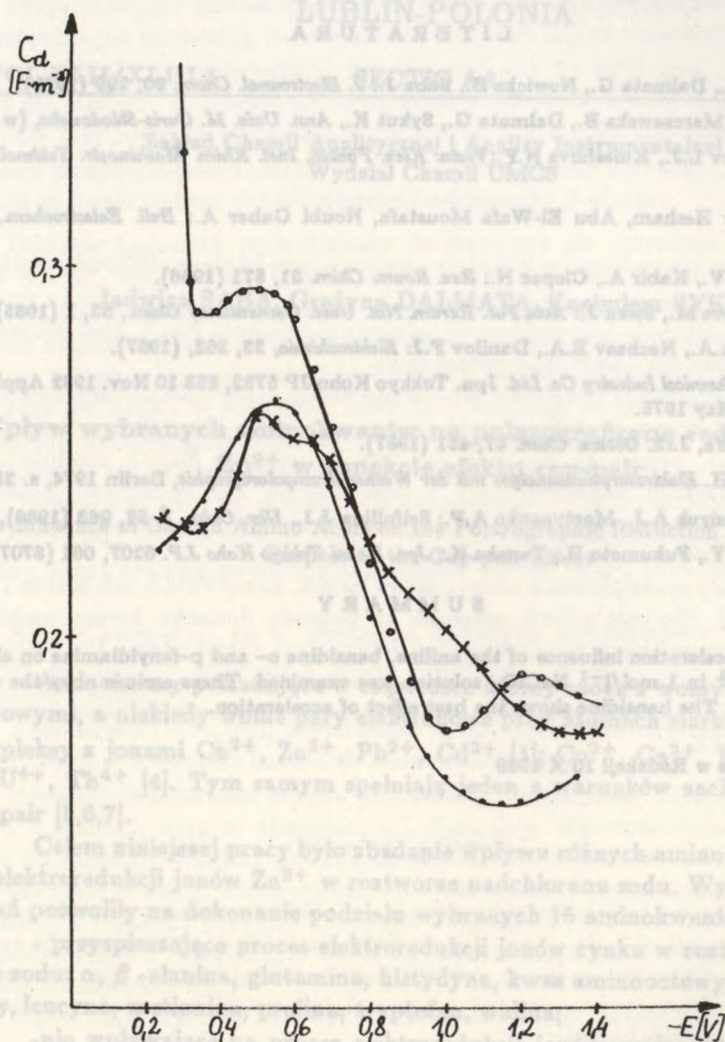


Ryc. 3. Analiza fali polarograficznej redukcji Zn^{2+} w $1 \text{ mol l}^{-1} NaClO_4$ (●) oraz w obecności $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ aniliny (●), $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ benzydyny (Δ), $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ o- lub p-fenylenodiaminy (x)



Ryc. 4. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej rtęci w roztworach:
 1 mol/l $NaClO_4$ (●),
 1 mol/l $NaClO_4 + 8 \cdot 10^{-3}$ mol/l aniliny (●),
 1 mol/l $NaCl_4 + 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l benzydyny (△)

Mniejsza aktywność przyspieszająca p-fenylenodiaminy niż o-fenylenodiaminy jest wynikiem zarówno innej budowy kompleksu cynku jak i innej struktury warstwy podwójnej, o czym świadczą krzywe pojemności różniczkowej przebiegające w szerokim zakresie potencjałów ponad krzywą uzyskaną dla roztworu podstawowego.



Ryc. 5. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej rtęci w roztworach:
 1 mol/l NaClO_4 (●),
 1 mol/l NaClO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l p-fenylenodiaminy (○),
 1 mol/l NaClO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l o-fenylenodiaminy (x)

Na uwagę zasługuje fakt, że bensusydyna wywołuje największy efekt przyspieszenia w stosunku do jej stężenia, t.j. około 100-krotnie większe przyspieszenie niż o- i p-fenylenodiamina o takich samych stężeniach.

Przedstawione wyniki stanowią fragment badań mających na celu ustalenie wpływu budowy i właściwości adsorpcyjnych amin na wielkość efektu cap-pair.

L I T E R A T U R A

- [1] Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J.: *J. Electroanal. Chem.* 90, 299 (1978).
- [2] Saba J., Marczevska B., Dalmata G., Sykut K., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, (w druku).
- [3] Andropov L.J., Kuleshova N.F.: *Vestn. Kiev. Politek. Inst. Khim. Mashinost. Tekhnol.* 23, 33 (1986).
- [4] Mansour Hesham, Abu El-Wafa Moustafa, Noubi Gaber A.: *Bull. Electrochem.* 2, 103 (1986).
- [5] Branzoi V., Kabir A., Ciopec N.: *Rev. Roum. Chim.* 31, 571 (1986).
- [6] Miadokova M., Siska J.: *Acta Fac. Rerum. Nat. Univ. Comenianae Chim.*, 33, 1 (1985).
- [7] Demin A.A., Nechaev E.A., Danilov F.J.: *Elektrochimia*, 23, 262, (1987).
- [8] *Asachi Chemical Industry Co. Ltd. Jpn. Tokkyo Koho JP 5752, 853 10 Nov. 1982 Appl. 75/64, 039 30 May 1975.*
- [9] Turyan Ya, J.: *Ž. Obšč. Chim.* 57, 431 (1987).
- [10] Jehring H. *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie*, Berlin 1974, s. 291.
- [11] Prisyashnyuk A.J., Martynenko A.P.: Seifullina J.J., *Ukr. Chim. Ž.* 52, 963 (1986).
- [12] Karami Y., Fukumoto H., Tanaka K.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P. 6207, 061 (8707, 061).*

S U M M A R Y

The acceleration influence of the aniline, bensidine o- and p-fenyldiamine on electroreduction of Zn^{2+} in $1 \text{ mol/l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ solution was examined. These amines obey the cap-pair rule conditions. The bensidine shows the best effect of acceleration.

Złożone w Redakcji 10 X 1989