

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLI, 10

SECTIO AA

1986

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Instytut Chemii UMCS

Jadwiga SABA, Barbara MARCZEWSKA,
Grażyna DALMATA, Kazimierz SYKUT

**Wpływ aminowych pochodnych toluenu na polarograficzną
redukcję cynku (II)**

The Influence of the Amino Derivatives of Toluene on the Polarographic
Reduction of Zinc (II)

Влияние аминопроизводных толуола на полярографическое
восстановление цинка (II)

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu połączenia grupy $-NH_2$ w jedno i dwupodstawnych aminowych pochodnych toluenu na kinetykę elektroredukcji jonów cynku.

Do badań stosowano izomery: p-toluidynę i m-toluidynę oraz 2,4-diaminotoluen i 2,6-diaminotoluen. Substancje te spełniają warunki określone regułą cap-pair [6], co stwierdzono wcześniej [7].

Wybrane izomery w dostatecznym stopniu rozpuszczają się w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ i nie ulegają procesom elektrodowym w zakresie potencjałów odpowiadających redukcji cynku (II), ale ich obecność w roztworze może wpływać na inne procesy. Przykładem może być wykorzystanie toluidyny jako składnika kąpieli galwanicznych przy elektrolitycznym wydzieleniu glinu [5] lub jako inhibitora korozji stali [2,4], oraz diaminotoluenu również jako inhibitora korozji [3].

Praca została wykonana w ramach tematu CPBP 01.15.2.11.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary wykonywano przy użyciu polarografów: AC-DC PLP 225C firmy ZALMED, zmiennoprądowego fali prostokątnej OH-104 firmy RADELKIS, pehametru N-512-2.

Pojemność różniczkową warstwy podwójnej wyznaczono z wartości impedancji przy częstotliwości 800 Hz stosując miernik impedancji EIM-2, produkcji Uniwersytetu Łódzkiego, wspomagany komputerem.

Stosowano trójelektrodowy układ pomiarowy:

- kąpiąca elektroda rtęciowa o wydajności $0,001 \text{ s}^{-1}$ i czasie trwania kropli 6 s przy wysokości zbiornika z rtęcią 50 cm,
- nasycona elektroda kalomelowa wypełniona roztworem NaCl,
- dno rtęciowe lub spirala platynowa jako elektroda pomocnicza.

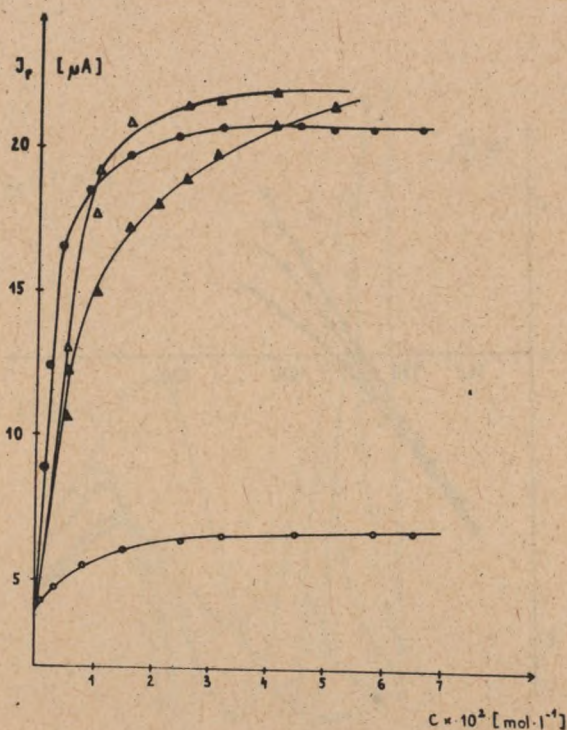
Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze $298 \pm 0,1 \text{ K}$. Stosowano odczynniki firm Merck i Fluka A.G.

Roztwory cynku otrzymywano przez rozтворzenie metalicznego cynku o czystości 5 N w kwasie azotowym. Roztwory doprowadzono do pH = 5 dodając NaOH lub HClO_4 . Do odtleniania roztworów stosowano azot przepuszczony uprzednio przez płuczki zawierające roztwór siarczanu wanadylu.

WYNIKI I DISKUSJA

Do badań stosowano $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ roztwór cynku w 1 mol l^{-1} nadchloranie sodu o pH = 5. Wybór takiej wartości pH był uwarunkowany z jednej strony koniecznością przesunięcia potencjału wydzielenia wodoru do bardziej ujemnych wartości, z drugiej pojawieniem się dwóch fal cynku przy wyższych wartościach pH. Wartość pH jest także istotna w procesie tworzenia kompleksów cynku z ligandami organicznymi.

Przebieg krzywych zależności prądu pikowego od stężenia substancji organicznej (ryc. 1) wskazuje na wyraźne różnice w działaniu poszczególnych związków. Najsilniejsze działanie przyspieszające wykazuje p-toluidyna, następnie 2,4-diaminotoluen i m-toluidyna. Natomiast słabe własności przyspieszające wykazuje 2,6-diaminotoluen. Należy zauważyć, że działanie przyspieszające m-toluidyny zwiększa się znacznie ze wzrostem stężenia i nie osiąga plateau nawet w nasyconym roztworze.

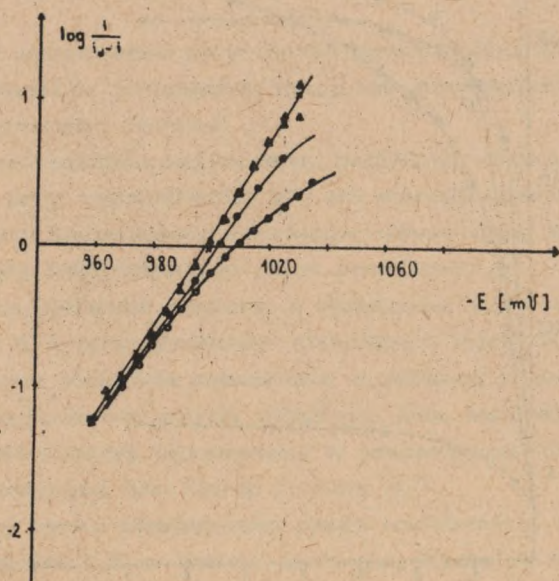


Ryc. 1. Zależność prądu pikowego redukcji $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ w $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ od stężenia:
 o - 2,6-diaminotoluenu, ● - 2,4-diaminotoluenu, Δ - p-toluidyny,
 ▲ - m-toluidyny

Odzwierciedleniem przyspieszającego działania badanych substancji jest również analiza logarymiczna fal dc (ryc. 2), która również wskazuje na mniejszą aktywność 2,6-diaminotoluenu (uprzednio stwierdzono, że prąd redukcji ma charakter dyfuzyjny). Zwiększenie odwracalności procesu powoduje niewielkie przesunięcie (w granicach 10 mV) potencjałów półfali i potencjałów pików cynku w kierunku potencjałów dodatnich.

Krzywe pojemności różniczkowej jednopodstawnych (ryc. 3,4) i dwupodstawnych (ryc. 5,6) pochodnych toluenu wykazują odpowiednie wzajemne podobieństwa.

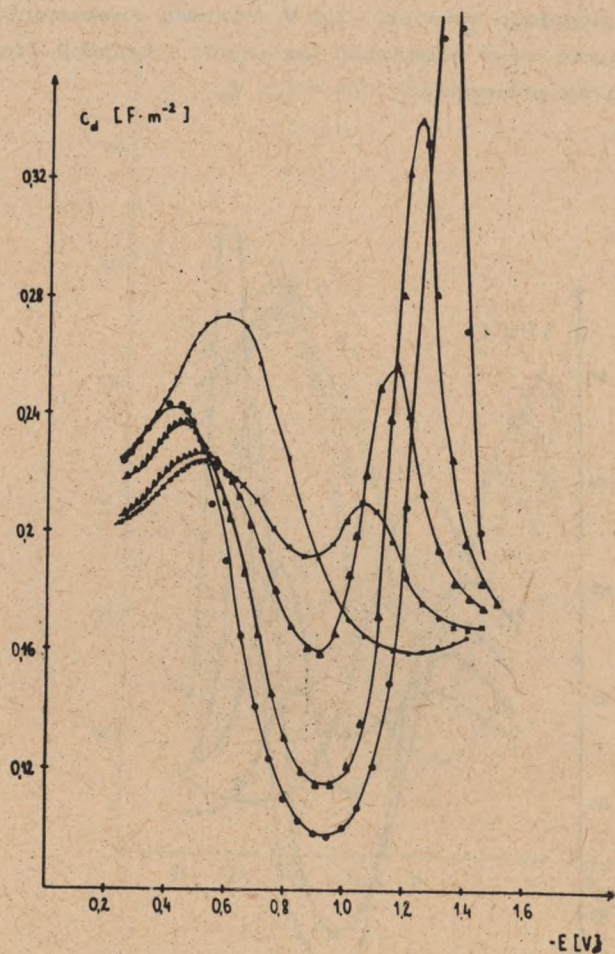
Maksimum adsorpcji na krzywych dla m- i p-toluidyny występuje przy potencjale ok. $-1,05 \text{ V}$, natomiast dla 2,4- i 2,6-diaminotoluenu przy potencjale $-0,95 \text{ V}$. Piki desorpcji przesuwają się ze wzrostem stężenia badanych izomerów od $-1,2 \text{ V}$ do ca. $-1,4 \text{ V}$.



Ryc. 2. Analiza logarytmiczna fali dc redukcji:

o - $5 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Zn^{2+} w 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ oraz w obecności: ● - $5 \cdot 10^{-2}$ 2,6-diaminotoluen, Δ - $5 \cdot 10^{-2}$ 2,4-diaminotoluen, x - $3 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} m-toluidyny, \blacktriangle - $3 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} p-toluidyny

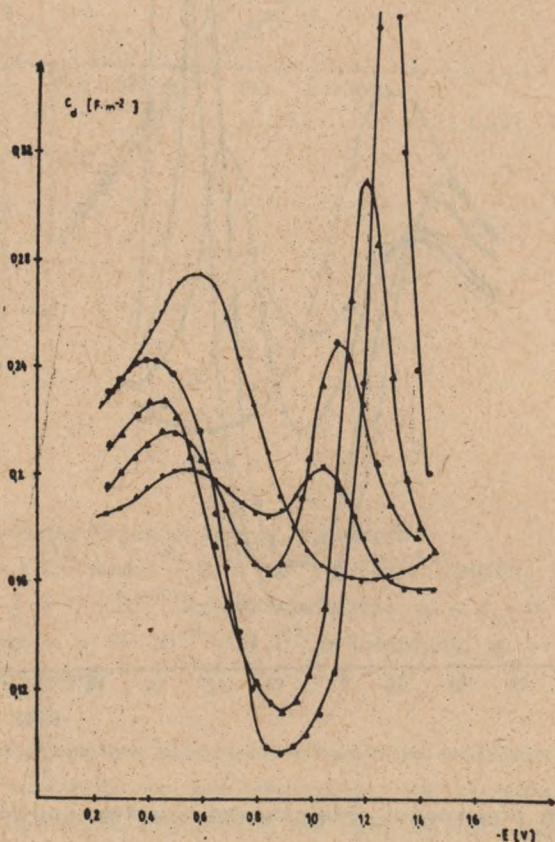
Szczegółowa analiza krzywych pojemności różniczkowej znajduje uzasadnienie w fakcie, że przyspieszenie elektroredukcji cynku przez badane substancje organiczne ma miejsce mimo niespełnienia przy wyższych stężeniach izomerów warunku reguły cap-pair dotyczącego podwyższenia pojemności różniczkowej przy potencjale redukcji depolaryzatora [6]. Pochodne toluenu stanowią pod tym względem pierwszy tego rodzaju przykład znaleziony w naszych dotychczasowych badaniach. W większości obserwowanych przypadków przyspieszenie występowało w obszarze plików desorpcji, a rozważany obecnie przypadek wskazuje na to, że przyspieszanie ma miejsce także w obszarze adsorpcji, jeśli ten obszar jest wąski. Potencjał maksimum adsorpcji zmienia się bardzo nieznacznie ze stężeniem izomerów w



Ryc. 3. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej roztworów:

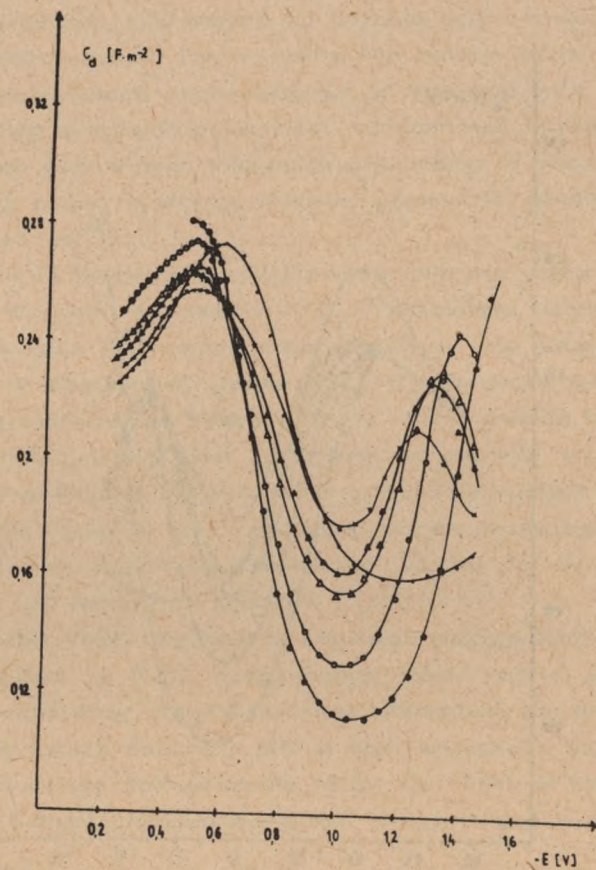
- - 1 mol l⁻¹ NaClO₄
- x - 0,2 · 10⁻², ▲ - 0,5 · 10⁻², Δ - 1,5 · 10⁻²,
- o - 3 · 10⁻² mol l⁻¹ p-toluidyny

porównaniu z potencjałami pików adsorpcji i desorpcji. Potencjały pików desorpcji sięgające wartości $-1,4$ V stanowią ewenement istotny dla reguty cap-pair, gdyż większość badanych substancji organicznych desorbuje się przy potencjałach $0,8 - 1,1$ V.



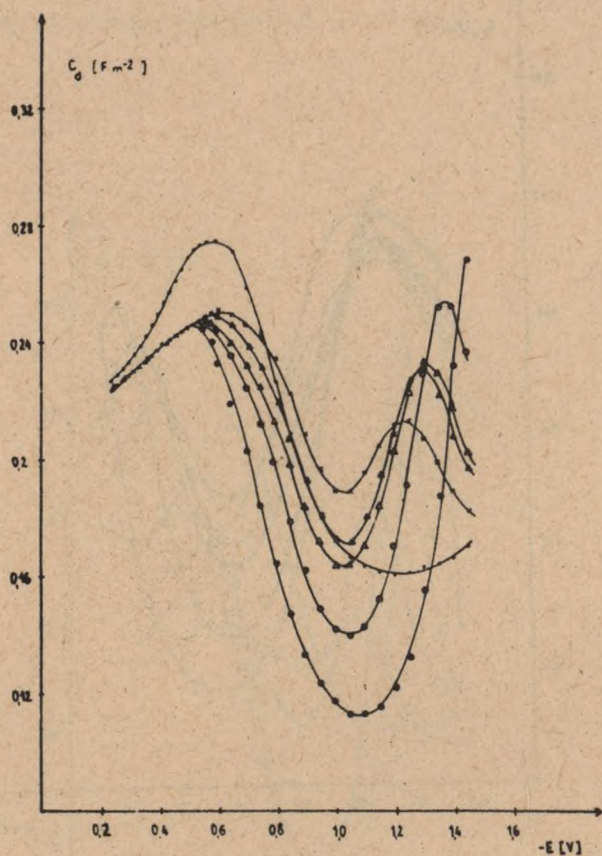
Ryc. 4. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej roztworów:

• - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$, x - $0,2 \cdot 10^{-2}$, ▲ - $0,5 \cdot 10^{-2}$,
 △ - $1,5 \cdot 10^{-2}$, o - $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ m-toluidyny}$



Ryc. 5. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej roztwo-
rów:

- - mol l⁻¹ NaClO₄
 x - 0,4 · 10⁻², ▲ - 0,8 · 10⁻², △ - 1 · 10⁻²,
 o - 2 · 10⁻², ● - 5 · 10⁻² mol l⁻¹ 2,4 diaminotoluenu



Ryc. 6. Krzywe pojemności różniczkowej warstwy podwójnej roztworów:

- - $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$
- x - $0,4 \cdot 10^{-2}$, ▲ - $0,8 \cdot 10^{-2}$, △ - $1 \cdot 10^{-2}$
- o - $2 \cdot 10^{-2}$, ● - $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ 2,6-diaminotoluenu}$

WNIOSKI

Pochodne toluenu zawierające co najmniej jedną grupę $-NH_2$ przyspieszającą elektrowydanie jonów cynku. Nie należy jednak doszukiwać się różnic w zdolnościach przyspieszania w adsorpcji tych związków na KER. Przebieg krzywych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej dla badanych pochodnych toluenu jest podobny. W obszarze potencjału redukcji cynku występuje minimum pojemności różniczkowej wynoszące ok. $0,11 \text{ Fm}^{-2}$.

Istotną rolę w procesie przyspieszania odgrywa zatem położenie grupy $-NH_2$ w stosunku do rodnika $-CH_3$. Najmniejszą aktywność przyspieszającą wykazuje 2,6-diaminotoluen, w którym obie grupy $-NH_2$ są w pozycji orto w stosunku do grupy $-CH_3$, a największą p-toluidyna. Prowadzi to do wniosku, że bliskość grupy $-CH_3$ utrudnia tworzenie się kompleksów z cynkiem, które odgrywają istotną rolę w mechanizmie procesu. W dostępnej literaturze nie znaleziono danych dotyczących kompleksów cynku z tymi związkami, jednak w szeregu prac dotyczących budowy złożonych kompleksów Cd, Ni, Pd, Cr związki te występują w roli jednego z ligandów [1,8].

Zachodzenie efektu cap-pair w obszarze maksymalnej adsorpcji badanych substancji na KER, wyznaczonym przez krzywe pojemności różniczkowej o kształcie paraboli pozwala stwierdzić, że włączenie adsorbentu z powierzchnią elektrody jest w tych warunkach bardzo labilne. Ponad pięciokrotne podwyższenie pK_a sw cynku w obecności p-toluidyny i 2,4-diaminotoluenu może być wykorzystane w analityce.

LITERATURA

1. Hasegawa Tai, Nishikori Shindchi, Iwamoto Toschitake, Chem. Lett. 11, 1659 (1985).
2. Pinus A.M., Ponomarenko V.L., Konshina E.M., Fedorov Yu.V., Panfilova Z.V. - Zashch. Met. 22, 602 (1986).
3. Ponomarenko V.I., Pinus A.M., Konshina E.M., Fedorov Yu.V., Shevchenko L.A.: Zashch. Met., 19, 297 (1983).

4. Rawat N.S., Udayabhanu G., Arora R.K., Trans. SAEST 20, 63 (1985).
5. Sarkis A., Simanovocius L., Lie. TSR Mosklu Akad. Drab. Ser. B, 4, 16 (1986).
6. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., J. Electroanal. Chem., 90, 299 (1978).
7. Sykut K., Dalmata G., Nowicka B., Saba J., Toporowicz B., Ann. UMCS, 34, 25 (1979).
8. Varhelyi Csaba, Gonescu Ion, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem., 30, 67 (1985).

S U M M A R Y

The investigated derivatives of toluene accelerate the electro-reduction of zinc in sodium perchlorate although there is decrease of the differential capacity of the double layer in this way the complementary condition of cap-pair rule is found.

The investigated substance differ in accelerated properties. It results from the position of NH_2 -group towards CH_3 -radical. The position of these groups determines the ability of the formation of complex with zinc.

Р Е З Ю М Е

Обнаружено дополняющее условие: правила cap-pair. Определено, что исследованное толуола p- и m-толуидина, а также 2,4 - 2,6-диаминотолуолон ускоряют электровосстановление цинка в хлористокислым натрию, хотя при потенциале восстановления цинка выступает понижение вместимости дифференциального двойного слова. Разницы ускоряющих свойств исследованных субстанций выступают из-за положения групп NH_2 по отношению к радикалу - CH_3 , так как их положение решает о возниканию комплексов с цинком.