

Polarographische Untersuchung der Thiolactatkomplexe von Zink und Nickel an der Quecksilbertropfelektrode

Von

R. S. Saxena und Pratap Singh

Aus dem Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, Indien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Oktober 1969)

An der Quecksilbertropfelektrode wurden bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 0,5$) die Systeme Zink—Thiomilchsäure und Nickel—Thiomilchsäure polarographisch untersucht. Sowohl die Reduktion des Zn^{++} als auch die des Ni^{++} erwiesen sich in Thiomilchsäure als irreversibel. Daher wurden nach der von Meites und Israel weiterentwickelten theoretischen Methode von Koutecky die kinetischen Parameter (Durchtrittsfaktor α und Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $K_{f,h}^{\circ}$) berechnet.

Polarographic Study of Thiolactate Complexes of Zinc and Nickel at the Dropping Mercury Electrode

Polarographic studies have been carried out on Zn—TLA and Ni—TLA systems at constant ionic strength ($\mu = 0.5$) at the D.M.E. The reduction of both Zn^{++} and Ni^{++} in TLA, was found to be irreversible. Hence, the kinetic parameters (transfer coefficient α and forward rate constant $K_{f,h}^{\circ}$) have been calculated by Koutecky's theoretical treatment as extended by Meites and Israel.

Einleitung

Thiole und Chelatliganden mit Thiolgruppen gehören zu einer wichtigen Gruppe organischer Verbindungen. Sie besitzen verschiedene Gruppierungen, z. B. —SH, —COOH, —OH, durch die Koordination möglich ist, und können so als ein-, zwei- oder dreizählige Liganden wirken. Wegen ihrer großen Polarisierbarkeit bildet die Sulfhydrylgruppe mit Schwermetallionen starke Bindungen aus und zeigt ein interessantes Verhalten in der Komplexbildung. Daher wurden in unseren Labora-

torien eine Reihe von Untersuchungen der Komplexbildung verschiedener Metalle mit Mercaptosäuren durchgeführt¹⁻⁵.

In den letzten Jahren hat die zu der oben erwähnten Gruppe von SH-Verbindungen gehörende Thiomilchsäure einige Bedeutung in der pharmazeutischen, analytischen und präparativen Chemie gewonnen. Wir hielten es daher der Mühe wert, ihr Komplexbildungsverhalten mit Nickel und Zink, über das keine Literaturangaben vorliegen, zu untersuchen.

Vorversuche zur Ermittlung der Natur der kathodischen Wellen zeigten, daß in Anwesenheit von Thiomilchsäure Zn(II) und Ni(II) irreversibel reduziert werden. Daher konnte zwar nicht die Komplexbildung, wohl aber die Kinetik der Entladung an der Quecksilbertropf-elektrode untersucht werden, und zwar nach der Methode von *Koutecky*⁶ in ihrer durch *Meites* und *Israel*⁷ erweiterten Form. Wir berechneten für verschiedene Thiomilchsäurekonzentrationen die Werte des Durchtrittsfaktors α und der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $K_{f,h}^{\circ}$.

Experimenteller Teil

Thiomilchsäure (98%, Evan's chemetics Inc., New York) wurde in Form ihres Natriumsalzes eingesetzt. Alle anderen Reagentien waren p. a. (Analar BDH, Merck). Die Lösungen wurden mit zweimal destilliertem, luftfreiem Leitfähigkeitswasser bereitet. Zur Maximaunterdrückung diente Triton X-100 (0,001%). Die Ionenstärke wurde durch Zusatz einer entsprechenden Menge NaClO₄ auf $\mu = 0,5$ gehalten.

Die Messungen erfolgten mit einem Cambridge (G. P.) Polarographen mit einer thermostatierten H-Zelle und einer gesättigten Kalomelektrode. Die Kapillare hatte folgende Eigenschaften: $m = 1,563$ mg/sec, $t = 3,21$ sec bei $-1,20$ V (gegen GKE) in $0,5m$ -NaClO₄. Für die Tropfelektrode verwendeten wir zweimal destilliertes Quecksilber. Wenn nicht ausdrücklich anders festgestellt, sind alle Messungen bei $25 \pm 0,1^{\circ}$ C durchgeführt. Die $E_{1/2}$ mußten nicht korrigiert werden, da der Zellwiderstand kleiner als 100Ω ist. Die Zelle wurde mit N₂ entlüftet; während der Elektrolyse wurde über der Lösung eine völlig inerte Atmosphäre aufrechterhalten.

Eine logarithmische Darstellung der bei verschiedenen Metall- und Ligandenkonzentrationen aufgenommenen C - V -Kurven ergab Gerade mit verschiedenen Anstiegen, die stark von der für die Reduktion von ein oder zwei Elektronen theoretisch zu erwartenden Werten abwichen, was die Irreversibilität der Stufen anzeigt. Daher mußten wir uns auf die kinetischen Untersuchungen der Elektrodenreaktion beschränken.

Während der ganzen Messungen wurde die Stromstärke am Ende der Lebensdauer des Tropfens aufgezeichnet und nicht die Durchschnittsstrom-

¹⁻⁴ R. S. Saxena, K. C. Gupta und M. L. Mittal, J. Inorg. and Nucl. Chem. **30**, 189 (1968); Canad. J. Chem. **46**, 311 (1968); Austral. J. Chem. **21**, 641 (1968); Mh. Chem. **99**, 1779 (1968).

⁵ R. S. Saxena und K. C. Gupta, Z. Naturforsch. **24 b**, 135 (1969).

⁶ J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm. **18**, 597 (1953).

⁷ L. Meites und Y. Israel, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4903 (1961).

stärke, weil nach der Methode von *Koutecky*⁸ die kinetischen Parameter besser aus dem Maximalstrom berechnet werden. Um zu zeigen, daß die Stufen durch die Diffusion bestimmt sind, nahmen wir Polarogramme bei verschiedenen Quecksilberdrücken auf. Die kinetischen Parameter (Durchtrittsfaktor α und formale Geschwindigkeitskonstante $K_{f,h}^{\circ}$) wurden nach der Methode von *Koutecky*⁶ in der erweiterten Form von *Meites* und *Israel*⁷ berechnet. Beim System Zink—Thiomilchsäure wurden die t -Werte bei mehreren verschiedenen Potentialen im ansteigenden Teil der Stufe gemessen, so daß i zwischen 10 und 95% von i_a , den ungefähren Grenzen der Gültigkeit der Gl. (8), liegt. Die Werte von α und $K_{f,h}^{\circ}$ wurden aus dem Anstieg und dem Achsenabschnitt des $E_{a.e}$ gegen $\log i/i_a - i$ bzw. gegen $0,546 \log t$ -Diagramms bestimmt.

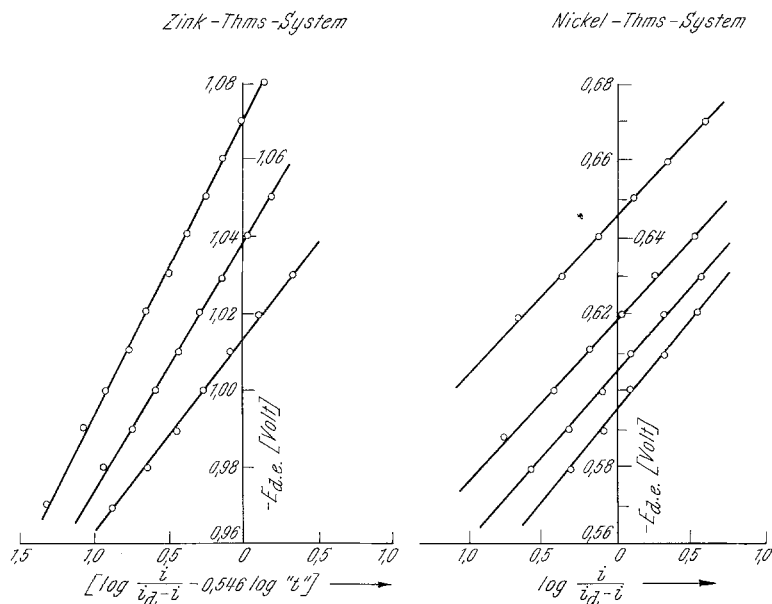


Abb. 1. System Zn—Thiomilchsäure. Diagramm $E_{a.e.}$ gegen $\log i/i_a - i$ — $0,546 \log t$ -System Ni—Thiomilchsäure. Diagramm $E_{a.e.}$ gegen $\log i/i_a - i$

Ergebnisse und Diskussion

Sowohl Zn^{++} als auch Ni^{++} geben eine gut definierte einzelne kathodische Stufe mit $0,5m$ - $NaClO_4$ als Leitsalz und $0,001\%$ Triton X-100 als Maximaunterdrücker. Wegen der Komplexbildung verlagert sich im Falle des Zn^{++} das Halbstufenpotential mit steigender Thiomilchsäurekonzentration zu negativeren Potentialen. Im Falle des Ni^{++} verlagerte sich das Halbstufenpotential stark zu positiveren Potentialen. Die

⁸ L. Meites, „Polarographic Techniques“, pp. 241, Interscience, New York, 1965.

Tabelle 1. Das System Zn—Thiomilchsäure

Konz. des Liganden	i_d (μA)	$m^{2/3} t^{1/6}$ $\text{mg}^{2/3} \text{sec}^{-1/2}$	$D^{1/2} \cdot 10^{-3}$	Anstieg des logarithm. Diagramms (in Volt)	Achsenabschnitt	αn	K_f, h
M/200	3,23	1,575	3,378	0,050	1,0132	1,084	$3,175 \times 10^{-17}$
M/100	2,93	1,573	3,069	,0652	1,0383	0,820	$2,075 \times 10^{-14}$
M/50	3,17	1,589	3,286	,077	1,0700	0,730	$1,468 \times 10^{-13}$

Das System Ni—Thiomilchsäure

Konz. des Liganden	i_d (μA)	$m^{2/3} t^{1/6}$ $\text{mg}^{2/3} \text{sec}^{-1/2}$	$t^{1/2}$	$D^{1/2} \cdot 10^{-3}$	Anstieg des logarithm. Diagramms (in Volt)	Achsenabschnitt	αn	K_f, h
M/100	3,91	1,523	1,881	4,328	,0470	,5949	1,153	$2,249 \times 10^{-10}$
M/50	3,75	1,523	1,881	4,056	,0448	,6048	1,209	$5,939 \times 10^{-11}$
M/20	3,33	1,523	1,881	3,601	,0430	,6188	1,260	$1,667 \times 10^{-11}$
M/10	2,96	1,523	1,881	3,202	,0410	,6451	1,321	$1,259 \times 10^{-12}$

Ursache für die positive Verschiebung des Halbstufenpotentials kann Ionenpaarbildung⁹ sein. Die Abhängigkeit von i_d gegen die Wurzel der Höhe des Quecksilberreservoirs über der Kapillare ist linear und geht durch den Ursprung. Die Reduktion von Zn^{++} und Ni^{++} in Anwesenheit von Thiomilchsäure wird also durch den Diffusionsstrom bestimmt.

Das Diagramm $\log i/i_d-i$ gegen $E_{d.e.}$ war in allen Fällen linear (Abb. 1), aber der Anstieg entspricht nicht der Theorie. Die Reduktion verläuft also irreversibel. Die Form der $C-V$ -Kurven bleibt gut definiert, auch wenn man die Ligandenkonzentration erhöht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der polarographischen Analyse von $0,5m$ -Zn und Ni bei einer Ionenstärke $0,5m$ - $NaClO_4$ mit $0,001\%$ Triton X-100 für verschiedene Ligandenkonzentrationen zusammengestellt. Die kinetischen Parameter (Durchtrittsfaktor α und formale Geschwindigkeitskonstante $K_{f,h}^\circ$ bei $-0,2412$ V gegen GKE) wurden nach der erwähnten Methode, die auf einem $E_{d.e.}$ gegen $\log i/i_d-i$ -Diagramm beruht und sich genau wie für eine reversible Stufe konstruieren läßt, ermittelt.

Die mathematische Lösung für eine durch die Kinetik des Elektronendurchtritts bestimmte Elektrodenreaktion an der Quecksilbertropf-elektrode lautet

$$i/i_d = F(X), \quad (1)$$

dabei ist

$$X = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} K_{f,h} \frac{t^{1/2}}{D^{3/2}}, \quad (2)$$

t ist die Tropfzeit, D° der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Substanz, $K_{f,h}$ die potentialabhängige heterogene Geschwindigkeitskonstante, die gegeben ist durch

$$K_{f,h} = K_{f,h}^\circ \exp - [\alpha n F (E + 0,2412)/RT]. \quad (3)$$

E ist hierbei auf GKE bezogen, i und i_d sind die Stromstärken, die tatsächlich am Ende der Lebenszeit des Tropfens beim Potential E bzw. beim Plateau der Stufe fließen.

Aus den Werten von i/i_d bei verschiedenen ausgesuchten Potentialen lassen sich die entsprechenden Werte der Funktion X aus den Tabellen der Originalarbeit von Koutecky⁶ entnehmen. Trägt man dann X gegen $E_{d.e.}$ auf, so erhält man $K_{f,h}^\circ$ und αn . Dafür ist es zweckmäßig, die vorstehende Gleichung zu kombinieren:

$$\log_{10}(X) = \log_{10} \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} \frac{K_{f,h}^\circ t^{1/2}}{D^{3/2}} - \frac{\alpha n F}{2,303 RT}. \quad (4)$$

⁹ B. W. Schaap, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1837 (1960).

Log X sollte also linear von $E_{d.e.}$ abhängen. Aus $E = 0$ (NWE bzw. $-0,2412$ gegen GKE) erhält man den Wert für $K_{f,h}^{\circ}$. αn bekommt man aus dem Anstieg der Geraden.

Der Arbeitsaufwand für diese Methode ist sehr groß. *Meites* und *Israel*⁷ zeigten, daß dieser Aufwand stark verringert werden kann, wenn man die Tatsache ausnützt, daß für Werte von $i/(i_d - i)$ zwischen 0,1 und 0,95 die *Kouteckyschen* Werte von X und i/i_d einem linearen Zusammenhang zwischen $\log X$ und $i/(i_d - i)$ entsprechen. Die Gleichung für eine völlig irreversible Stufe wird dann bei 25° C

$$E_{d.e.} + 0,2412 = \frac{0,05915}{\alpha n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^{\circ} t^{1/2}}{D^{3/2}} - \frac{0,0542}{\alpha n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (5)$$

oder

$$E_{d.e.} = E_{1/2} - \frac{0,0542}{\alpha n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (6)$$

mit
$$E_{1/2} = -0,2412 + \frac{0,05915}{\alpha n} \log \frac{1,349 E_{f,h}^{\circ} t^{1/2}}{D^{3/2}}. \quad (7)$$

In diesen Gleichungen sind $E_{d.e.}$ und $E_{1/2}$ auf GKE bezogen.

Die Veränderung von t mit dem Potential stellt für die Anwendbarkeit dieser Gleichung manchmal ein Problem dar. Für Stufen zwischen 0 und $-1,0$ V gegen GKE ist diese Abhängigkeit gewöhnlich gering und kann vernachlässigt werden. Für Stufen, bei denen t sich im Bereich des ansteigenden Stufenteils beträchtlich mit dem Potential ändert, wurde die Gl. (5) umgeformt zu

$$E_{1/2}^{\circ} = -0,2412 + \frac{0,05912}{\alpha n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^{\circ}}{D^{3/2}} - \frac{0,0542}{\alpha n} \log \left[\frac{i}{i_d - i} - 0,546 \log t \right]. \quad (8)$$

Aus obenstehender Gleichung folgt, daß ein Diagramm $E_{d.e.}$ gegen $\log \frac{i}{i_d - i} - 0,546 \log t$ einen Anstieg von $\frac{-0,0542}{\alpha n}$ und einen Achsenabschnitt $E_{1/2}^{\circ}$ besitzt, der definiert ist durch

$$E_{1/2}^{\circ} = -0,2412 + \frac{0,05912}{\alpha n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^{\circ}}{D^{3/2}}. \quad (9)$$

Da im ansteigenden Teil der Stufe die Veränderung von t vernachlässigbar war, berechneten wir die kinetischen Parameter im Ni—Thio-milchsäure-system nach Gl. (6) und (7). Die Werte für αn erhielten wir aus dem Anstieg $\left(-\frac{0,0542}{\alpha n} \right)$ der Geraden $E_{d.e.}$ gegen $\log i/i_d - i$ (Abb. 1).

Der Achsenabschnitt dieses Diagramms ergab $E_{1/2}$, aus dem wir $K_{f,h}^{\circ}$ mit dem aus der *Ilković*-Gleichung erhaltenen Wert von $D^{0/2}$ errechneten. Die für verschiedene Ligandenkonzentrationen berechneten αn - und $K_{f,h}^{\circ}$ -Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für das System Zn—Thiomilchsäure verwendeten wir die Gl. (8) und (9). Die t -Werte wurden für verschiedene Potentiale im ansteigenden Stufenteil gemessen, so daß i zwischen 10 und 95% von i_d liegt. Durch Interpolation der Kurve $\log t$ gegen $E_{d.e.}$ erhielten wir die Werte von $0,546 \log t$. Das Diagramm $E_{d.e.}$ gegen $\log i/(i_d - i) - 0,546 \log t$ ergab Gerade, deren Anstieg αn ist. Der Achsenabschnitt dieser Diagramme ergibt $E_{1/2}^{\circ}$, woraus wir mit Gl. (9) $K_{f,h}^{\circ}$ berechneten. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten.

Aus Tab. 1 ersieht man deutlich, daß die Werte von $K_{f,h}^{\circ}$ und αn durch die Konzentration des Liganden beeinflusst wurden, weil in Gl. (9) der Wert von $K_{f,h}^{\circ}$ direkt mit $E_{1/2}^{\circ}$ verknüpft ist, d. h. mit dem Achsenabschnitt, und daß daher mit wachsender Thiomilchsäurekonzentration eine Verschiebung von $E_{1/2}^{\circ}$ erfolgt und daher auch $K_{f,h}^{\circ}$ beeinträchtigt wird.

Die Veränderung von $K_{f,h}^{\circ}$ läßt sich auch dadurch erklären, daß die Größe $i/i_d - i$ bei jedem Potential in Übereinstimmung mit der Gleichung von *Meites* von der Konzentration der Thiomilchsäure unabhängig ist.

Diese Gleichung lautet:

$$\frac{d \left[\log \frac{i}{i_d - i} \right]}{d [\log C_X]} = 1,091 (p - j).$$

Dementsprechend hängt die Größe $i/i_d - i$ bei keinem Potential von der Ligandenkonzentration C_X ab, wenn der Komplex Mx_j an der Tropfenoberfläche völlig irreversibel reduziert wird; geht jedoch der Reduktion eine schnelle Dissoziation voraus, so beobachtet man eine Abhängigkeit. Der Vorgang kann natürlich in einem einzigen Schritt erfolgen. Im vorliegenden Fall hängt der Wert von $i/i_d - i$ von der Ligandenkonzentration ab und daher ist der vorherrschende Komplex MX_2 nicht reduzierbar, wogegen ein niedrigerer Komplex irreversibel zu einem Zwischenprodukt und schließlich zum Metall M reduziert wird.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß Zn und Ni in Gegenwart von Thiomilchsäure irreversibel an der Quecksilbertropfenelektrode reduziert werden. Wir berechneten daher die kinetischen Parameter nach der Methode von *Koutecky*.

Die Autoren danken der C.S.I.R., Neu Delhi, für die Verleihung eines Stipendiums an einen von ihnen (*P. S.*) und Prof. *R. M. Advani*, Vorstand, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, für die zur Verfügung gestellten Forschungsmöglichkeiten.