

## Die Kinetik der Entladung von Thorium(IV) in Gegenwart von Äthylen-bis(3-mercaptopropionat) an der Quecksilbertropfelektrode

Von

R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi

Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur,  
India

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Juli 1972)

*Kinetics of the Discharge of Thorium(IV) in Presence of Ethylene-bis(3-mercaptopropionate) at the Dropping Mercury Electrode*

The reduction of thorium at the dropping mercury electrode in presence of ethylene bis(3-mercaptopropionate) has been found to be irreversible and kinetically controlled. The kinetics of the electrode reaction has been investigated adopting the treatment followed by *Koutecky*.

### Einleitung

Äthylen-bis(3-mercaptopropionat), im folgenden als *EMP* bezeichnet, ist ein Vertreter einer wichtigen Klasse von Mercaptoverbindungen, die durch ihre Fähigkeit ausgezeichnet sind, Komplexe mit Metallionen zu bilden, und die auf biologischen, pharmazeutischen, analytischen und anderen chemischen Sektoren breite Anwendung gefunden haben. Über das elektrochemische Verhalten von *EMP* oder seinen Metallkomplexen finden sich in der Literatur keinerlei Angaben. Über das polarographische Verhalten des *EMP* haben die Autoren der vorliegenden Arbeit bereits berichtet<sup>1</sup>. Hier soll nun mit der Kinetik der Thorium(IV)-Entladung in *EMP*-haltiger Lösung an der Quecksilbertropfelektrode ein elektrochemischer Prozeß beschrieben werden, über den in der Literatur bisher nicht berichtet wurde.

### Experimenteller Teil

Das verwendete Äthylen-bis(3-mercaptopropionat) stammte von der Fa. Evan's Chemetics Inc., New York. Alle anderen Chemikalien waren von p.a.-Qualität. Die Lösungen wurden mit doppeltdestilliertem luft-freien Leitfähigkeitswasser hergestellt, alle Experimente mit frisch berei-

teten Lösungen ausgeführt, um Alterungs- und Oxidationseffekte zu vermeiden. Zur Unterdrückung der polarographischen Maxima wurde Triton X-100 verwendet, als Grundelektrolyt diente  $\text{NaClO}_4$ .

Die Registrierung der Strom—Spannungskurven erfolgte mit Hilfe eines Cambridge-Polarographen in Verbindung mit einer H-förmigen, thermostatierten Zelle. Als Bezugsselektrode diente eine externe gesätt. Kalomelektrode. Die für die Kapillare charakteristischen Daten waren: Durchflußgeschwindigkeit 1,471 mg/sec, Tropfzeit 3,52 sec bei  $-0,40$  V gegen die gesätt. Kalomelektrode. Zur Temperaturregelung diente ein Universalthermostat vom Typ U3, ein deutsches Erzeugnis.

Um die Natur der von der Reduktion des  $\text{Th(IV)}$  in *EMP*-haltiger Lösung herrührenden polarographischen Stufe zu untersuchen, wurde der

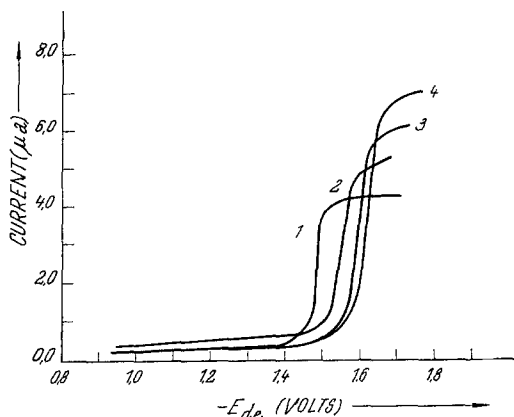


Abb. 1. Polarogramme einer 0,4 mm-Lösung von  $\text{Th}^{4+}$  bei verschiedenen Ligandenkonzentrationen: (1) 0,0, (2) 0,02, (3) 0,04 und (4) 0,06 Mol/dm<sup>3</sup>

Einfluß der Höhe des Quecksilberniveaus, der Temperatur und der Konzentration auf die Charakteristik der Stufe ermittelt. Die Ionenstärke wurde mit Hilfe von  $\text{NaClO}_4$  auf einem Wert von 0,5 Mol/dm<sup>3</sup> gehalten. Zur Bestimmung der kinetischen Parameter wurde eine 0,4 mm-Lösung von  $\text{Th}^{4+}$  in Gegenwart variabler Zusätze von *EMP* in 50proz. Alkohol der polarographischen Analyse unterworfen. Da die Berechnung der kinetischen Parameter auf der Grundlage der von *Koutecky* entwickelten Beziehungen durchgeführt wurde, die besser für den maximalen Strom gelten, wurde in allen Fällen der Strom am Ende der Lebensdauer des Tropfens und nicht der mittlere Strom registriert.

### Ergebnisse und Diskussion

Durch Analyse der bei der Entladung von  $\text{Th(IV)}$  an der Quecksilbertropfelektrode in *EMP*-haltiger Lösung bei konstanter Ionenstärke aufgenommenen Strom—Spannungskurven wurde die Zahl der an der Elektrodenreaktion teilnehmenden Elektronen bestimmt

und aus den Kurven abgeleitet, inwieweit die Elektrodenreaktion reversibel oder irreversibel verläuft.

Für das vorliegende System ergab logarithmische Auftragung jeweils Gerade, deren Neigung außer bei Abwesenheit von *EMP* nicht mit dem theoretischen Wert für einen Vierelektronenprozeß übereinstimmte und eine beträchtliche Verschiebung der  $E_{1/2}$ -Werte mit steigender *EMP*-Konzentration erkennen ließ. Hierin kommt die Irreversibilität der Th(IV)-Reduktion in Gegenwart von *EMP* und die zwischen Th<sup>4+</sup> und *EMP* vorliegende Komplexbildung zum Ausdruck. In Abwesenheit des Liganden erfolgt die Reduktion des Th(IV) jedoch reversibel zum Th(0) (Abb. 1, Kurve 1). Angesichts der Irreversibilität der Th(IV)-Entladung in Gegenwart von *EMP* schien uns die Kinetik der Elektrodenreaktion einer eingehenden Untersuchung wert.

#### Bestimmung von $K_{f,h}^\circ$ und $\alpha$

Aus der von *Koutecky*<sup>3</sup> entwickelten und von *Meities* und *Israel*<sup>4</sup> modifizierten Theorie irreversibler Stufen folgt für eine kathodische Stufe

$$E = E_{1/2}^\circ - \frac{0,0542}{\alpha n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

wobei

$$E_{1/2}^\circ = -0,2412 + \frac{0,05915}{\alpha n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^\circ t^{1/2}}{D_0^{1/2}}, \quad (2)$$

( $E$  und  $E_{1/2}$  beziehen sich auf die gesätt. Kalomelektrode.)

Die Werte für  $K_{f,h}^\circ$  und  $\alpha$  wurden aus den Gln. (1) und (2) wie folgt berechnet: Der Wert für  $\alpha$  ist aus der Neigung  $\left(\frac{0,0542}{\alpha n}\right)$  der sich gemäß Gl. (1) bei einer Auftragung von  $E$  der Quecksilbertropfelektrode gegen  $\log \frac{i}{i_d - i}$  ergebenden Geraden zugänglich. Der Ordinatenabschnitt dieser Auftragung liefert  $E_{1/2}^\circ$ , die zur Berechnung von  $K_{f,h}^\circ$  nach Gl. (2) notwendige Größe. Die Werte für den Diffusionsstrom ( $i_d$ ), das Halbwellenpotential ( $E_{1/2}^\circ$ ), den Durchtrittsfaktor ( $\alpha$ ) und die formale Geschwindigkeitskonstante ( $K_{f,h}^\circ$ ) sind in Tab. 1 festgehalten. Die Tatsache, daß die Stufenhöhe  $i_d$  des Thoriumions bei Zusatz von *EMP* zunimmt, weist auf den katalytischen Verlauf der Th<sup>4+</sup>-Reduktion in Gegenwart von Äthylen-bis(3-mercaptopropionat) hin.

Zwischen  $i_d$  und der Wurzel aus der Höhe des Quecksilberniveaus,  $h^{1/2}$ , besteht kein linearer Zusammenhang. Daraus geht hervor, daß

Tabelle 1.  $0,4 \cdot 10^{-3}M Th^{4+} + 0,5M NaClO_4 + 0,02\% Triton X-100 + 50\% \text{Äthanol}$  bei verschiedenen Ligandenkonzentrationen

Versuch Nr.	Ligandenkonzentration	$i_d$ , $\mu A$	$D_{1/2}$ , $cm^2/sec$	Steigung (logarithmische Auftragung)	Ordinatenabschn., $-E_{1/2}$ (V)	$\alpha$	$K_f^{\circ}, h$
1	0,02M	3,85	$4,975 \cdot 10^{-5}$	0,035	1,553	0,38	$1,202 \cdot 10^{-38}$
2	0,04M	5,10	$3,289 \cdot 10^{-5}$	0,032	1,596	0,45	$1,455 \cdot 10^{-43}$
3	0,06M	5,90	$2,540 \cdot 10^{-5}$	0,032	1,627	0,42	$1,584 \cdot 10^{-44}$

Tabelle 2.  $0,4 \cdot 10^{-3}M Th^{4+} + 0,02M EMP + 0,5M NaClO_4 + 0,002\% Triton X-100 + 50\% \text{Äthanol}$  bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur ( $^{\circ}C$ )	25	30	35	40	45
$-E_{1/2}$ (V)	1,553	1,484	1,460	1,434	1,394
$i_d$ ( $\mu A$ )	3,85	4,05	4,15	4,40	4,70
$10^5 \cdot D_{1/2}$ ( $cm^2/sec$ )	4,975	5,235	5,360	5,684	6,071
$\alpha$	0,38	0,27	0,22	0,21	0,17
$K_f^{\circ}, h$	$1,202 \cdot 10^{-38}$	$8,837 \cdot 10^{-38}$	$2,846 \cdot 10^{-33}$	$4,505 \cdot 10^{-22}$	$7,134 \cdot 10^{-17}$

die Reduktion des  $\text{Th}^{4+}$  in Gegenwart von *EMP* nicht diffusionskontrolliert ist.

Eine Reihe von Polarogrammen wurden unter Variation der Temperatur aufgenommen; die polarographierten Lösungen waren dabei 0,4 mM an  $\text{Th}^{4+}$  und 0,02M an *EMP*. Der Temperaturkoeffizient des Grenzstroms  $i_d$  schwankt zwischen 0,78 und 1,10% pro Grad. Das Halbwellenpotential verschob sich mit steigender Temperatur zu positiven Werten (Tab. 2); dies weist auf eine leichtere Reduzierbarkeit des Thorium—*EMP*-Komplexes bei höheren Temperaturen hin. Die Werte für die Größen  $K_{f,h}^\circ$  und  $\alpha$  sind ebenfalls in Tab. 2 enthalten. Es zeigt sich (Tab. 2), daß die formale Geschwindigkeitskonstante ( $K_{f,h}^\circ$ ) mit steigender Temperatur abnimmt.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi, J. Electroanal. Chem. (In press), 1972.
- <sup>2</sup> L. Meites, Polarographic Techniques, p. 241. New York: Interscience, 1965.
- <sup>3</sup> J. Koutecky, Colln. Czech. Chem. Commun. **18**, 597 (1953).
- <sup>4</sup> L. Meites und Y. Israel, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4903 (1961).