

## Kinetik der Entladung von $Zn^{2+}$ und $Ni^{2+}$ an der Quecksilbertropfelektrode in einem Thiomalatmedium

Von

K. C. Gupta und R. S. Saxena\*

Postgraduate Department of Chemistry, Govt. College, Kota (Raj.), India

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. September 1971)

*Kinetics of Discharge of  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  at the D.M.E.  
in Thiomalate Media*

Kinetics of discharge of  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  have been studied polarographically in thiomalate media of constant ionic strength ( $\mu = 0.5$ ) at the dropping mercury electrode. The reduction of both  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  was found to be irreversible. Hence, the kinetic parameters (transfer coefficient  $\alpha$ , and forward rate constant  $K_{f,h}^{\circ}$ ) have been calculated by Koutecky's theoretical treatment as extended by Meites and Israel.

Wir untersuchten auf polarographischem Wege die Kinetik der Entladung von  $Zn^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  an der Quecksilbertropfelektrode in einem Thiomalatmedium konstanter Ionenstärke ( $\mu = 0,5$ ). Wir stellten fest, daß die Reduktion von  $Zn^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  irreversibel verläuft und berechneten daher die kinetischen Parameter (Übertragungskoeffizient  $\alpha$ , Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  $K_{f,h}^{\circ}$ ) nach dem theoretischen Verfahren von Koutecky in der von Meites und Israel erweiterten Form.

### Einleitung

Mercaptosäuren und andere Sulfhydrylverbindungen sind vom analytischen, biologischen und pharmazeutischen Standpunkt sehr wichtig. Aus diesem Grund wuchs die Bedeutung dieser Verbindungsgruppe in den letzten Jahren. Das polarographische Verhalten einer Reihe solcher Verbindungen, nämlich der Thioäpfelsäure<sup>1</sup>, der Mercaptopropionsäure<sup>2</sup>, des Glutathions<sup>3</sup>, der Thioglykolsäure<sup>4</sup>, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>5-8</sup>, die sich mit der Komplexbildung von Mercaptosäuren mit verschiedenen Metallen befaßten,

\* Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, India.

wandten wir uns der polarographischen Erforschung der Komplexbildung von Zink und Nickel zu, über die wir keinen Hinweis in der Literatur finden konnten.

Vorversuche zeigten, daß  $Zn(II)$  und  $Ni(II)$  irreversibel an der Quecksilbertropfelektrode in einem Thiomalatmedium reduziert werden. Wegen dieser Schwierigkeit konnten wir die Stabilitätskonstante nicht berechnen; aber unter Verwendung der von *Meites* und *Israel*<sup>10</sup> erweiterten Methode von *Koutecky*<sup>9</sup> untersuchten wir die Entladung an der Quecksilbertropfelektrode. Wir bestimmten den Übertragungskoeffizienten  $\alpha$  und die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  $K_{f,h}^{\circ}$  in Abhängigkeit von der Thioäpfelsäurekonzentration.

## Experimenteller Teil

### Reagentien

Thioäpfelsäure (im folgenden als *TÄS* bezeichnet), Reinheitsgrad: 99,9%, wurde von Evans Chemetics Inc., New York, bezogen und in Form ihres Natriumsalzes verwendet. Alle anderen verwendeten Reagentien waren p. a. Reagentien von BDH oder Merck. Die Lösungen wurden mit doppelt destill. luftfreiem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Um Alterung und Hydrolyse zu vermeiden, verwendeten wir stets frisch bereitete Lösungen. Zur Unterdrückung von Maxima verwendeten wir 0,001% Triton X-100.

### Apparatur

Zur Aufnahme der Strom—Spannungs-Kurven verwendeten wir einen Cambridge-(Allzweck-)Polarographen in Verbindung mit einer thermostatierten H-Zelle. Als Bezugsselektrode diente eine externe gesätt. Kalomel-elektrode, die über eine Agarbrücke mit der Zelle in Verbindung stand. Für die Kapillare waren folgende Angaben charakteristisch:  $m\%t^{1/e} = 1,855 \text{ mg}^{1/2} \text{ sec}^{-1/2}$  bei  $E_{\text{Tr.E.}} = -1,25 \text{ V}$  in  $0,5m\text{-KNO}_3$ . Um gelöste Luft aus der Lösung zu entfernen, leiteten wir sauerstofffreien Stickstoff durch die Zelle; während der Elektrolyse wurde eine völlig inerte Atmosphäre über der Lösung aufrechterhalten. Bei allen Diffusionsstrommessungen brachten wir an den Ergebnissen die für den Reststrom notwendigen Korrekturen an.

### Arbeitsweise

Es wurde eine Reihe von Polarogrammen von Lösungen aufgenommen, die  $0,5m$ -Metall und wechselnde Konzentrationen des Liganden enthielten; eine konstante Ionenstärke von  $\mu = 0,5$  wurde durch Zusatz von  $\text{KNO}_3$  aufrechterhalten. Die logarithmischen Diagramme der ermittelten  $c$ — $V$ -Kurven ergaben Geraden mit verschiedenen Steigungen, die beträchtlich vom theoret. Wert abwichen, der zu erwarten wäre, wenn beim Reduktionsvorgang ein Elektron oder zwei übertragen werden. Das läßt den irreversiblen Charakter der Stufen erkennen. Aus diesem Grund beschränkten wir unsere Untersuchungen auf eine kinetische Betrachtung der Elektrodenreaktionen.

Da wir bei der Bestimmung der kinetischen Parameter von *Kouteckys* Berechnungen ausgingen, registrierten wir bei allen unseren Messungen nicht die mittlere Stromstärke, sondern den Strom am Ende der Lebensdauer

eines Tropfens. Bei Messung der maximalen Stromstärke<sup>11</sup> werden nämlich *Kouteckys* Berechnungen experimentell besser angenähert. Um den diffusionskontrollierten Charakter der Stufe nachzuweisen, nahmen wir Polarogramme bei verschiedener Höhe der Quecksilbersäule auf.

### Ergebnisse und Diskussion

Sowohl  $Zn^{++}$  als auch  $Ni^{++}$  ergeben in Lösungen, die 0,5*m*- $KNO_3$  als Leitsalz und 0,001% Triton X-100 enthalten, eine einzelne, gut ausge-

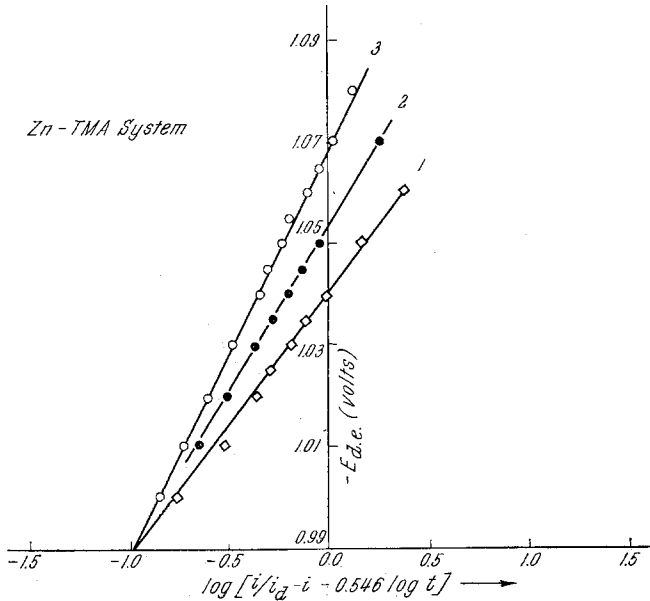


Abb. 1. Zn—TÄS-System: Graphische Darstellung von  $E_{Tr.E.}$  als Funktion von  $\log [i/(i_d - i) - 0,546 \log t]$

bildete kathodische Stufe. Die Komplexbildung bewirkt im Falle des Zinkions mit steigender TÄS-Konzentration eine Verschiebung des Halbstufenpotentials in Richtung negativer und im Falle des Nickelions eine merkliche Verschiebung in Richtung positiver Potentiale. Als mögliche Ursache für die Verschiebung des Halbstufenpotentials zu positiveren Potentialen kann man die Bildung von Ionenpaaren<sup>12</sup> ansehen. Trägt man  $i_d$  als Funktion der Quadratwurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule auf, so erhält man eine durch den Ursprung verlaufende Gerade. Das läßt darauf schließen, daß die Reduktion von  $Zn^{++}$  und  $Ni^{++}$  in einem TÄS-Medium diffusionskontrolliert erfolgt.

Untersucht man die Stufe bezüglich Komplexbildung (trägt man also  $\log i/i_d - i$  gegen  $E_{Tr.E.}$  auf), findet man in allen Fällen eine lineare

Abhängigkeit (Abb. 1 und 2), die Steigung stimmt jedoch nicht mit dem theoretischen Wert überein, ein Zeichen, daß die Reduktion irreversibel verläuft. Die  $c-V$ -Kurven behielten ihre eindeutige Form mit steigender Ligandenkonzentration bei. Die polarographischen Ergebnisse, die wir für 0,5 mm-Zink bzw. -Nickel in 0,001% Triton X-100 und bei einer Ionenstärke von 0,5m- $KNO_3$  und wechselnder Ligandenkonzentration erhielten, sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

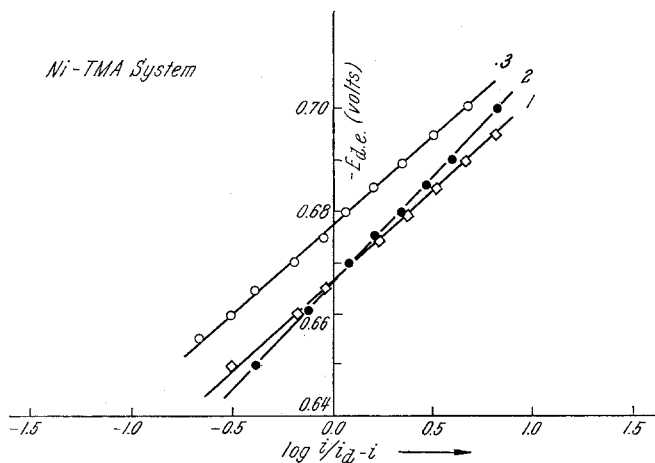


Abb. 2. Ni—TMA-System: Graphische Darstellung von  $E_{Tr.E.}$  als Funktion von  $\log [i/i_d - i]$

Die kinetischen Parameter (Übertragungskoeffizient  $\alpha$  und formale Geschwindigkeitskonstante  $K_{f,h}^\circ$  bei  $-0,2412$  V gegen eine gesätt. Kalomelektrode) wurden nach der Methode von Koutecky<sup>9</sup> in der von Meites und Israel<sup>10</sup> erweiterten Form berechnet. Diese geht vom Diagramm  $E_{Tr.E.}$  gegen  $\log i/i_d - i$  aus und läßt sich exakt wie für eine reversible Stufe durchführen.

Nach Meites und Israel<sup>13</sup> lautet die Gleichung für eine völlig irreversible Stufe

$$E_{Tr.E.} + 0,2412 = \frac{0,05915}{\alpha_n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^\circ t^{1/2}}{D^{\circ 1/2}} - \frac{0,0542}{\alpha_n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

und läßt sich in der Form

$$E_{Tr.E.} = E_{1/2} - \frac{0,0542}{\alpha_n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

darstellen, wobei

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

Tabelle 1. Zn—TÄS-System

S. Nr.	Liganden- konzentration (mM)	$i_d$ ( $\mu$ A)	$m\%t^{1/2}$ (mg $\%$ sec $^{-1/2}$ )	$D^{1/2} \cdot 10^{-3}$	Steigung im loga- rithmischen Diagramm (Volt)	Ordina- tenab- schnitt ( $-E_{1/2}$ )	$\alpha_n$	$K_{f,h}^\circ$
1	1,0	3,47	1,855	3,081	0,0537	1,040	1,009	$5,113 \cdot 10^{-17}$
2	2,0	3,43	1,866	3,028	0,0640	1,054	0,8469	$5,260 \cdot 10^{-15}$
3	4,0	3,35	1,884	2,929	0,0811	1,069	0,6683	$9,632 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 2. Ni—TÄS-System

S. Nr.	Liganden- konzentration (mM)	$i_d$ ( $\mu$ A)	$m\%t^{1/2}$ (mg $\%$ sec $^{-1/2}$ )	$D^{1/2} \cdot 10^{-3}$	$t^{1/2}$	Steigung im loga- rithmischen Diagramm (Volt)	Ordina- tenab- schnitt ( $-E_{1/2}$ )	$\alpha_n$	$K_{f,h}^\circ$
1	1,0	2,94	1,756	2,257	1,827	0,0403	0,6652	1,344	$2,127 \cdot 10^{-13}$
2	2,0	2,94	1,748	2,770	1,839	0,0356	0,6660	1,535	$1,070 \cdot 10^{-14}$
3	4,0	2,87	1,748	2,704	1,839	0,0363	0,6765	1,493	$1,041 \cdot 10^{-14}$

ist. In dieser Gleichung sind  $E_{Tr.E.}$  und  $E_{1/2}$  auf eine gesätt. Kalomelektrode bezogen.  $t$  ist die Tropfzeit,  $D^0$  der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Substanz.

In manchen Fällen stellt die Abhängigkeit der Tropfzeit  $t$  vom Potential ein Problem beim Gebrauch dieser Gleichungen dar. Bei Stufen, die zwischen 0 und  $-1,0$  V gegen eine gesätt. Kalomelektrode liegen, ist die Abhängigkeit im allgemeinen unbedeutend und kann vernachlässigt werden<sup>11</sup>. In jenen Fällen jedoch, in denen sich  $t$  beträchtlich in dem Potentialbereich ändert, den der ansteigende Ast der Stufe überstreicht, muß man Gl. (1) in folgender Form verwenden:

$$E_{Tr.E.} = -0,2412 + \frac{0,05915}{\alpha_n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^{\circ}}{D^{\circ 1/2}} - \frac{0,0542}{\alpha_n} \left[ \log \frac{i}{i_d - i} - 0,546 \log t \right] \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß man in einem Diagramm  $E_{Tr.E.}$  gegen  $\log i/i_d - i - 0,546 \log t$  eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{0,0542}{\alpha_n}$  und einem Ordinatenabschnitt, der gleich dem Parameter  $E_{1/2}^{\circ}$  ist, erhält.  $E_{1/2}^{\circ}$  ist durch die Gleichung

$$E_{1/2}^{\circ} = -0,2412 + \frac{0,5915}{\alpha_n} \log \frac{1,349 K_{f,h}^{\circ}}{D^{\circ 1/2}} \quad (5)$$

definiert.

Im Falle des Ni—TÄS-Systems wurden die kinetischen Parameter aus den Gl. (2) und (3) berechnet, da  $t$  in dem ansteigenden Ast der Stufe vernachlässigt werden konnte.  $\alpha_n$  erhielten wir aus der Steigung  $\left(-\frac{0,0542}{\alpha_n}\right)$  der Geraden im Diagramm  $E_{Tr.E.}$  gegen  $\log i/i_d - i$  (Abb. 2). Aus dem Ordinatenabschnitt in demselben Diagramm ermittelten wir  $E_{1/2}^{\circ}$  und berechneten daraus und mit Hilfe des aus der *Ilković*-Gleichung bestimmten Wertes für  $D_{1/2}^{\circ}$  die Geschwindigkeitskonstante  $K_{f,h}^{\circ}$ . Tab. 2 zeigt die für verschiedene Ligandenkonzentrationen berechneten Werte für  $\alpha_n$  und  $K_{f,h}^{\circ}$ .

Im Falle des Zn—TÄS-Systems wendeten wir die Gl. (4) und (5) an.  $t$  wurde für verschiedene Potentiale im ansteigenden Ast der Stufe gemessen;  $i$  lag dabei zwischen 10 und 90% von  $i_d$ . Die Werte für  $0,546 \log t$  erhielten wir durch Interpolation aus einem Diagramm, in dem  $\log t$  gegen  $E_{Tr.E.}$  aufgetragen wurde. Das Diagramm  $E_{Tr.E.}$  gegen  $\left[ \log \frac{i}{i_d - i} - 0,546 \log t \right]$  (Abb. 1) ergab Gerade, aus deren Steigung wir

$\alpha_n$  bestimmten. Der Ordinatenabschnitt in demselben Diagramm lieferte uns den Wert für  $E_{1/2}^\circ$ , mit welchem wir unter Verwendung von Gl. (5)  $K_{f,h}^\circ$  berechneten. Die Werte für  $\alpha_n$  und  $K_{f,h}^\circ$  sind in Tab. 1 angegeben.

Aus Tab. 1 und 2 geht hervor, daß  $K_{f,h}^\circ$  und  $\alpha_n$  von der Ligandenkonzentration beeinflusst werden, da  $K_{f,h}^\circ$  über Gl. (5) direkt mit  $E_{1/2}^\circ$  in Beziehung steht und sich folglich mit  $E_{1/2}^\circ$  auch  $K_{f,h}^\circ$  ändert.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in einem Thiomalatmedium irreversibel an der Quecksilbertropfelektrode reduziert werden. Aus diesem Grund zogen wir zur Bestimmung der kinetischen Parameter (Übertragungskoeffizient  $\alpha$  und Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  $K_{f,h}^\circ$ ) die Methode von *Koutecky* heran.

### Literatur

- <sup>1</sup> *R. S. Saxena* und *K. C. Gupta*, *Elektrochim. Acta* **13**, 1749 (1968).
- <sup>2</sup> *R. S. Saxena* und *K. C. Gupta*, *J. Indian Chem. Soc.* **47**, 101 (1970).
- <sup>3</sup> *W. Stricks* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4646 (1952).
- <sup>4</sup> *D. L. Leussing* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 344 (1953).
- <sup>5-8</sup> *R. S. Saxena*, *K. C. Gupta* und *M. L. Mittal*, *J. Inorg. and Nucl. Chem.* **30**, 189 (1960); *Canad. J. Chem.* **46**, 311 (1968); *Austral. J. Chem.* **21**, 641 (1968); *Mh. Chem.* **99**, 1779 (1968).
- <sup>9</sup> *J. Koutecky*, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* **18**, 597 (1953).
- <sup>10</sup> *L. Meites* und *Y. Israel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4903 (1961).
- <sup>11</sup> *L. Meites*, *Polarographic Techniques*, S. 241. New York: Interscience, 1965.
- <sup>12</sup> *B. Ward Schaap*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1837 (1960).