

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ, НЕПОСРЕДСТВЕННО УЧАСТВУЮЩИХ В ЭЛЕКТРОДНОМ ПРОЦЕССЕ

Л. Н. ПОПОВА

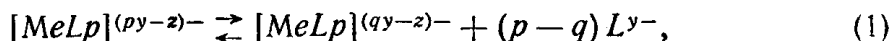
(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В настоящее время теория и экспериментальные методы изучения электродных реакций с участием комплексов металлов получили значительное развитие.

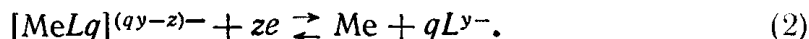
В данной работе обсуждаются некоторые из этих методов, позволяющих определить состав комплексов, непосредственно участвующих в необратимом электродном процессе.

Геришер [1—3] впервые показал, что состав комплексов, которые находятся в растворе, отличается от состава комплексов, участвующих в электродном процессе, и что изучение влияния концентрации лиганда на необратимые электродные процессы позволяет определить состав комплексов, разряжающихся на электроде, а также другие кинетические параметры.

Рассмотрим комплексообразующую систему, предполагая, что в растворе преобладает один комплекс состава $[MeLp]^{(py-z)-}$. Этот комплекс диффундирует к поверхности электрода и диссоциирует до комплекса $[MeLq]^{(qy-z)-}$.



который, в свою очередь, разряжается на электроде:



Здесь p — состав преобладающих в растворе комплексов,
 q — состав участвующих в электродном процессе комплексов. Ток обмена этого процесса определяется уравнением [4]:

$$i_0 = K_1 c_k e^{-\frac{\alpha}{b'} \varphi_p} = K_2 c_M c_L e^{\frac{\beta}{b'} \varphi_p}, \quad (3)$$

где i_0 — ток обмена;

K_1, K_2 — константы скорости прямой и обратной реакции при потенциале, равном нулю;

c_k — концентрация комплексных ионов;

c_M — концентрация металла;

c_L — концентрация лиганда;

α, β — коэффициенты переноса теории замедленного разряда - ионизации, $b' = \frac{RT}{nF}$; φ_p — равновесный потенциал.

При условии избытка лиганда и отсутствия адсорбции на поверхности электрода:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L} = q + \frac{\beta}{b} \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg c_L}. \quad (4)$$

Из термодинамического выражения равновесного потенциала получаем

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg c_L} = -bp. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) получаем:

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L} = q - bp. \quad (6)$$

Геришер [1—3] для измерения тока обмена в зависимости от концентрации лиганда применял метод переменного тока и потенциостатический.

Состав участвующих в электродном процессе комплексов может быть установлен также при помощи поляризационных измерений на амальгамном капаящем электроде [4—7].

Уравнение необратимой полярографической волны, выведенное [8, 9] на основании теории замедленного разряда-ионизации [10], имеет вид:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'} \eta} - \frac{I_a - i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'} \eta}. \quad (7)$$

Если i_0 мал ($i_0 < 0,01 I$), то

$$\lg i_0 = \beta \lg I_k + \alpha \lg I_a - \frac{\alpha\beta}{b} \Delta\varphi_{1/2, \text{ а. к}} \quad (8)$$

$$\text{и} \quad \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_L} \right)_{I_k, I_a} = \frac{\alpha\beta}{b} \left(\frac{\partial \Delta\varphi_{1/2, \text{ а. к}}}{\partial \lg c_L} \right)_{I_k, I_a}. \quad (9)$$

Из уравнений (6) и (9) получаем:

$$\frac{\partial \Delta\varphi_{1/2, \text{ а. к}}}{\partial \lg c_L} = \frac{b}{\alpha\beta} (bp - q). \quad (10)$$

Уравнения (8), (9) и (10) справедливы только для необратимых процессов.

Уравнения (9) и (10) можно использовать в том случае, если в процессе разряда-ионизации состав комплекса не меняется.

Если состав разряжающегося (q_1) и образующегося при ионизации (q_2) комплекса различен, то можно определять q_1 и q_2 из зависимости потенциалов полуволн, анодных и катодных волн, от концентрации лиганда [11]. При этом угловые коэффициенты прямых в координатах $\varphi_{1/2, \text{ к}} - \lg c_L$ и $\varphi_{1/2, \text{ а}} - \lg c_L$ соответственно равны:

$$\gamma_k = \frac{\partial \varphi_{1/2, \text{ к}}}{\partial \lg c_L} = (p - q_1) \frac{b}{\alpha}, \quad (11)$$

$$\gamma_a = \frac{\partial \varphi_{1/2, \text{ а}}}{\partial \lg c_L} = -q_2 \frac{b}{\beta}. \quad (12)$$

α и β определяются из наклона катодных и анодных волн в полулогарифмических координатах.

Выражение, подобное (11), для определения состава комплексов необратимо разряжающихся на капаящем ртутном электроде, было

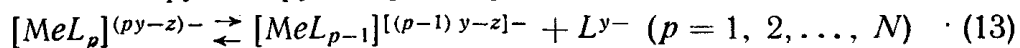
получено Матсуда [12]. К сожалению, этот метод анализа необратимых полярографических волн не позволяет определять состав p преобладающих в растворе комплексов. Для определения p применяют другие методы.

В случае квазиобратимого процесса можно определить полярографически [12] состав разряжающихся и преобладающих в растворе комплексов.

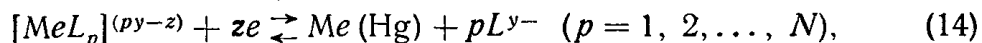
Обратимость электродного процесса определяется из поведения полярографических кривых при постоянном [12] и переменном [19] токе. К квазиобратимым относятся процессы, скорости которых лежат между скоростями полностью обратимых и полностью необратимых процессов (10^{-5} см/сек $< K_s < 10^{-1}$ см/сек, где K_s — константа скорости при нормальном потенциале, связана с током обмена i_0 соотношением $i_0 = 10^{-3} z F K_s c_{oc}^{\beta} c_R^{\alpha}$). В случае квазиобратимого процесса нужно учитывать скорость обратного процесса ($i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$).

Если электродный процесс протекает обратимо, то полярографически можно определить только состав равновесных комплексов; о механизме же разряда никаких сведений получить нельзя [12]. Для изучения быстрых реакций используются другие методы, например, двойной импульсный метод [3].

Если в растворе одновременно существует целый ряд комплексов в равновесии друг с другом [13, 14]



и все комплексы могут разряжаться на электроде



то кинетический анализ полярографической кривой в случае квазиобратимого процесса позволяет определить состав всех находящихся в растворе комплексов и их константы диссоциации и состав разряжающихся комплексов с соответствующими коэффициентами переноса (α) и константами скорости электродного процесса [14].

С помощью этого метода исследованы ацетатные комплексы цинка. Показано, что из пяти присутствующих в растворе комплексов разряжаются только три (см. таблицу).

Несколько комплексообразующих систем изучил с помощью полярографического метода Корята [26—28]. В частности, им были объяснены четыре волны восстановления цианидных комплексов кадмия [26]. Оказалось, что первая (более положительная) волна обусловлена обратимым восстановлением комплексов кадмия, две следующие носят кинетический характер и четвертая волна, появляющаяся при четырехкратном избытке цианида по сравнению с концентрацией ионов кадмия, обусловлена замедленным разрядом комплекса $Cd(CN)_3^-$.

В окислительно-восстановительных системах состав непосредственно участвующих в электродном процессе и преобладающих в растворе комплексов может быть определен¹⁾ полярографически, если электродный процесс полностью необратим [15—18, 29, 30]. Так, например, было показано, что преобладающие в растворе HCl комплексы Ti(III) и Ti(IV) имеют состав $Ti(OH)_2Cl_2$ и Ti^{3+} , тогда как непосредственно в электродном процессе участвуют комплексы $TiOHCl_2^+$ и $TiOHCl^+$. Аналогично было изучено полярографическое

¹⁾ Точнее, из полярографических измерений может быть определена разница в составах окисленной и восстановительной формы как для участвующих в электродном процессе, так и для преобладающих в растворе комплексов.

Таблица

Система	Фон	$t^\circ\text{C}$	$[\text{Me } L_p]^{(py-z)}$	$[\text{Me } L_q]^{(ay-z)-}$	α	β	j_o а.с.м.з. ион-1	Метод	Ссыл- ка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (NH}_3)_x]^{2+}$		25	$[\text{Zn (NH}_3)_x]^{2+}$	$[\text{Zn (NH}_3)_2]^{2+}$				МПТ ^{а)}	1
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (C}_2\text{O}_4)_x]^{(2x-2)-}$		25	$[\text{Zn (C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$	Zn^{2+}				МПТ	1
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (OH)}_x]^{(x-2)-}$		25	$[\text{Zn (OH)}_4]^{2-}$	Zn (OH)_2				МПТ	1
$\text{Cd (Hg)}/[\text{Cd (CN)}_x]^{(x-2)-}$		25	$[\text{Cd (CN)}_4]^{2-}$	Cd (CN)_2 $[\text{Cd (CN)}_3]^-$				МПТ	31, 32
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn NH}_3]^{2+}$	$2,0_M \text{ NaCl}; x_M \text{ NH}_4\text{OH}$	20	$[\text{Zn (NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Zn (NH}_3)_2]^{2+}$ $[\text{Zn (NH}_3)]^{2+}$	0,60	0,35		поляр.ог.	11
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (C}_2\text{O}_4)_x]^{(2x-2)-}$	$2,0_M \text{ KCl}; x_M \text{ K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	20	$[\text{Zn (C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	$[\text{Zn (C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ Zn^{2+}	0,16	0,43		поляр.ог.	11
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (OH)}_x]^{(x-2)-}$	$2,0_M \text{ KCl}; x_M \text{ KOH}$	20	$[\text{Zn (OH)}_4]^{2-}$	$[\text{Zn (OH)}_3]^-$ Zn (OH)_2	0,30	0,17		поляр.ог.	11
$\text{Hg/Ti (III), Ti (IV)}$	HBr, KBr $\mu = 1$	17	$[\text{TiOHBr}_2]^+$ Ti^{3+}	$[\text{TiBr}]^{3+}$ $[\text{TiBr}]^{2+}$				поляр.ог.	18
$\text{Hg/Ti (III), Ti (IV)}$	HCl, KCl $\mu = 1$	17	$[\text{TiOHHSO}_4]^{2+}$ Ti^{3+}	$[\text{TiHSO}_4]^{3+}$ $[\text{TiHSO}_4]^{2+}$				поляр.ог.	15

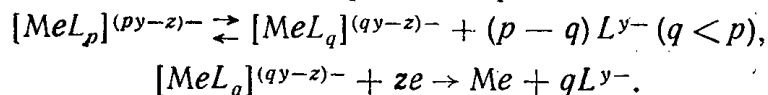
а) Метод переменного тока — МПТ

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hg/Ti (III) Ti (IV)	NaHSO ₄ , NaClO ₄ , H ₂ SO ₄ $\mu = 1$	17	[TiOHHSO ₄] ²⁺ Ti ³⁺	[TiHSO ₄] ³⁺ [TiHSO ₄] ²⁺				поляр.орг.	29
Hg/[Zn (OH) ₂] ^{(x-2)-}	KCl, KOH $\mu = 2$	25	[Zn (OH) ₄] ²⁻	Zn (OH) ₂	0,42		16,3	"	12
Hg/[Zn (NH ₃) _x] ²⁺	4 _M NH ₄ Cl, x _M NH ₄ OH	25	[Zn (NH ₃) ₄] ²⁺	[Zn (NH ₃) ₂] ²⁺	0,65		2,44	"	12
Hg/[Zn (tart) _x] ^{(2x-2)-}	1,5 _M KCl, x _M K ₂ tart	25	Zn (tart) [Zn (tart) ₂] ²⁻ [Zn (tart) ₃] ⁴⁻ [Zn (tart) ₄] ⁶⁻	Zn ²⁺ [Zn (tart) ₂] ²⁻	0,22 65,6		6,56 65,6	"	13
Hg/[Zn (Azet) _x] ^{(x-2)-}	NaNO ₃ , NaAzetat $\mu = 4$	25	Zn ²⁺ , [Zn (Azet)] ⁺ Zn (Azetat) ₂ [Zn (Azetat) ₃] ⁻ [Zn (Azetat) ₄] ²⁻ [Zn (Azetat) ₅] ³⁻	Zn ²⁺ Zn (Azetat) ⁺ [Zn (Azetat) ₃] ⁻	0,30 0,41 0,37		34,8 85 120	"	14
Zn (Hg)/[Zn (NH ₃) _x] ²⁺	NH ₄ OH, NH ₄ ClO ₄ , NaClO ₄ , $\mu = 3$	20	[Zn (NH ₃) ₃] ²⁺ [Zn (NH ₃) ₄] ²⁺	[Zn (NH ₃) ₂] ²⁺	0,55	0,4	16	радиохим.	24
Zn (Hg)/[Zn (Citr) _x] ^{(x-2)-}	NaClO ₄ , KCitr $\mu = 3$	25	[Zn (Citr) ₂]	Zn (Citr) ⁺	0,46	0,07	—	гальваност.	21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (P}_2\text{O}_7)_x]^{(4x-2)-}$	$\text{NaClO}_4, \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\mu = 3$	25	$[\text{Zn (P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$[\text{Zn (P}_2\text{O}_7)]^{2-}$	0,41 0,63	0,34	—	гальваност.	21
$\text{Zn (Hg)}/[\text{Zn (tart)}_x]^{(2x-2)-}$	$\text{NaClO}_4, \text{K}_2\text{tart}$ $\mu = 3$	25	$[\text{Zn (tart)}_2]^{2-}$	$[\text{Zn (tart)}]$	0,62	0,16	—	гальваност.	21
$\text{Cd (Hg)}/[\text{Cd (Citr)}_x]^{(x-2)-}$	$\text{NaClO}_4, \text{KCitr}$ $\mu = 3$	25	$[\text{Cd (Citr)}]^+$	$[\text{CdCitr}]^+$	0,48	—	—	"	21
$\text{Cd (Hg)}/[\text{Cd (P}_2\text{O}_7)_x]^{(4x-2)-}$	$\text{NaClO}_4, \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\mu = 3$	25	$[\text{Cd (P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$	$[\text{Cd (P}_2\text{O}_7)]^{2-}$	(0,33) 0,66	0,08	—	"	21
$\text{Cd (Hg)}/[\text{Cd (tart)}_2]^{(2x-2)-}$	$\text{NaClO}_4, \text{K}_2\text{tart}$ $\mu = 3$	25	$[\text{Cd (tart)}_2]^{2-}$	Cd(tart)	0,5	—	—	"	21

поведение Ti(III) — Ti(IV) в растворах HBr и H₂SO₄ [18, 29]. Этот метод позволяет оценить равновесный потенциал и стандартную плотность тока сбмена. Медленные электродные реакции могут быть изучены также с помощью других поляризационных методов: гальваностатического и потенциостатического [20—21]. Эти методы позволяют изучать закономерности процесса разряда-ионизации комплексов металлов в условиях отсутствия влияния диффузии. Рассмотрим общий случай, когда преобладающий в растворе комплекс частично диссоциирован на промежуточные, содержащие меньше лиганда, которые и участвуют в электродном процессе. Катодный процесс:



Плотность катодного тока дается уравнением:

$$i_- = zFK_- [MeL_q]^{(qy-z)-} \simeq zFK_- \frac{[Me_{обш}]}{[L]^{(p-q)}}.$$

Анодный процесс:



является обратным катодному. Тогда мы имеем:

$$i_+ = zFK_+ [Me] [L^{y-}]^q,$$

$$\left(\frac{\Delta \log i_-}{\Delta \log [c_L]} \right)_{u=\text{const}} = q - p,$$

$$\left(\frac{\Delta \log i_+}{\Delta \log [c_L]} \right)_{u=\text{const}} = q,$$

$$\left(\frac{\Delta \log i_0}{\Delta \log [c_L]} \right) = q + \alpha \frac{\Delta u_0}{\Delta \log [c_L]} \cdot \frac{zF}{2,3RT} =$$

$$= (p - q) - \beta \frac{\Delta u_0}{\Delta \log [c_L]} \cdot \frac{zF}{2,3RT}.$$

Эти уравнения представляют идеальный случай электродного процесса, и на практике могут наблюдаться отклонения, например, на поверхности электрода могут протекать одновременно два процесса. Другим усложняющим фактором, встречающимся в практике, является непостоянство коэффициентов переноса α и β при изменении потенциала или концентрации активного комплекса, а также наличие адсорбции на поверхности электрода, искажающей значения α , β (очевидно, все эти замечания относятся и к полярографическому методу). Источником ошибок могут служить омическое падение напряжения в электролите (в потенциостатическом методе) и емкостные эффекты, обусловленные зарядом двойного электрического слоя (в гальваностатическом методе). Но часто емкостные эффекты незначительны и гальваностатические измерения могут дать хорошие результаты без компенсации этих эффектов. Поэтому иногда гальваностатический метод имеет преимущества перед потенциометрическим (особенно, когда велико омическое падение напряжения). Другое преимущество гальваностатического метода заключается в том, что он позволяет обнаружить медленные химические реакции, предшествующие стадиям разряда [22].

Для выяснения кинетических закономерностей и механизма процессов анодного растворения и электроосаждения металлов используется метод, основанный на сочетании радиохимического и электро-

химического методов [23]. Этим методом было изучено влияние аммиака на кинетику электродного процесса на амальгаме цинка [24]. Число участвующих в анодном процессе молекул аммиака определяется из зависимости $\lg i_+ - \lg c_{\text{NH}_3}$.

Представляет интерес использовать для исследования кинетики разряда-ионизации комплексных ионов металлов метод амальгамной полярографии с накоплением (АПН) [33, 34], так как в этом случае амальгама получается непосредственно в самом опыте и отпадает необходимость ее специального приготовления, что значительно упрощает методику. Состав преобладающих в растворе и участвующих в электродном процессе комплексов, определенных перечисленными выше методами, приводится в табл. 1.

Кинетические параметры (коэффициенты переноса, стандартная плоскость тока обмена и энергия активации) многих необратимых электродных процессов (с участием главным образом простых ионов металлов) приводятся в таблицах Танака [35]. Но в этих таблицах не приводится состав комплексов, участвующих в электродном процессе и преобладающих в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Gerischer. Z. phys. Chem., 202, 304, 1953.
2. Н. Gerischer. Z. Elektrochem. 59, 604, 1955.
3. Н. Gerischer, М. Краусе. Z. phys. Chem., 10, 264, 1957.
4. А. Г. Стромберг, М. К. Иванова. ДАН, СССР, 100, 2, 1955.
5. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 31, 1704, 1957.
6. А. Г. Стромберг. Труды 4-го совещания по электрохимии, стр. 213. Изд. АН СССР, 1959.
7. А. Г. Стромберг. Сб. Теория и практика полярограф. анализа., стр. 177. Изд. Штиинца, Кишинев, 1962.
8. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 29, 409, 1955.
9. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 29, 12, 1955.
10. А. Н. Фрумкин, В. А. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.
11. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 38, 5999, 1964.
12. Н. Matsuda, J. Ayabe. Z. Elektrochem. 63, 1164, 1959.
13. Н. Matsuda, J. Ayabe. Z. Elektrochem. 66, 469, 1962.
14. Н. Matsuda, J. Ayabe. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, 593, 1963.
15. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Сб. Теория и практика полярограф. анализа, стр. 341. Изд. Штиинца, Кишинев, 1962.
16. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. ЖФХ, 35, 1058, 1961.
17. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Изв. СО АН СССР, № 11, 89, 1961.
18. А. И. Картушинская, А. Г. Стромберг. Журнал неорганической химии 1, 291, 1962.
19. Н. Matsuda. Z. Electrochem. 62, 983, 1958.
20. V. Caglioti, C. Sartori, C. Furlani, A. Furlani. Ric. sci 32, (П—А), 398, 1962.
21. C. Furlani, A. Furlani. Ric. sci. 32, (П—А), 411, 1962.
22. P. Delahay, T. Berzins. I. Am. chem. Soc. 75, 2486, 1953.
23. Г. М. Будов, В. В. Лосев. ЖФХ, 37, 1023, 1963.
24. А. И. Молодов, В. В. Лосев. Электрохимия, 1, 149, 1965.
25. V. Caglioti, C. Sartori, C. Furlani, A. Furlani, G. Morpurago. Advances. Chem. Coordinat. Compounds, New. York, Macmillan, CO. 209, 1962.
26. J. Koryta. Z. Elektrochem. 61, 423, 1957.
27. J. Koryta. Electrochimica Acta, 1, 26, 1959.
28. J. Koryta. Proc. I. Intern. Polarogr. Congr. 1, 795, Praga, 1951.
29. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Журн. физической химии, 37, 1793, 1963.
30. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Сб. физико-химич. анализ, стр. 315. Изд. СО АН СССР, 1963.
31. Н. Gerischer. Z. Elektrochem. 57, 604, 1953.
32. Н. Gerischer. Z. physik. Chem., 2, 4 (1954).
33. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лабор. 27, 3, 1961.
34. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лабор. 30, 261, 1964.
35. N. Tanaka, R. Tamamushi. Electrochim. Acta, 9, 963, 1964.