

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ, НЕПОСРЕДСТВЕННО УЧАСТВУЮЩИХ В ЭЛЕКТРОДНОМ ПРОЦЕССЕ, МЕТОДОМ ППН

А. И. КАРТУШИНСКАЯ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Н. А. КОЛПАКОВА

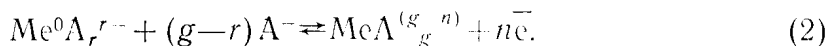
Для выяснения закономерностей процесса разряда — ионизации комплексных ионов полярографическим методом до сих пор применялись лишь ртутные электроды. Однако определение таких элементов, как золото, серебро и ртуть, на ртутном электроде затруднено тем, что многие простые и комплексные соединения их легко восстанавливаются ртутью, или потенциал их окисления совпадает с потенциалом окисления ртути. Поэтому для определения этих элементов чаще всего используются электроды из более благородного металла или сплава.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения твердого электрода из графита для изучения кинетики медленных электродных процессов в растворе комплексных ионов; дальнейшее развитие теории необратимых процессов на твердом электроде для случая разряда — ионизации комплексных ионов; экспериментальное изучение методом ППН бромидных комплексов золота, определение из опытных данных состава непосредственно участвующих в электродных процессах комплексов и другие кинетические параметры.

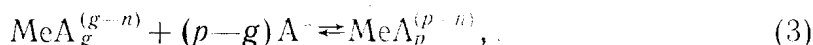
Механизм электродного процесса можно представить следующим образом, если предположить, что в состав ионов металла входит один сорт ионов адденда A^- :



(равновесие атомов металла с аддендом на поверхности электрода).



(ионизация атомов металла на электроде, лимитирующая стадия);



(равновесие двух комплексных ионов металла в объеме раствора) или суммарная реакция на электроде:



Индексы p , q , r указывают состав преобладающих в растворе и участвующих в электродной реакции комплексных частиц.

В соответствии с уравнением лимитирующей реакции (2) и на основе теории замедленного разряда — ионизации (1, 2), полагая, что процесс полностью необратим, можно написать следующее выражение для скорости разряда — ионизации:

$$\bar{i} = nFSK_b^0 C_2^s C_A^{(g-r)-} l \frac{\beta \varphi}{B^1}, \quad (5)$$

$$\vec{i} = nFSK_f^o C_1^s l \frac{-\alpha\varphi}{\beta^1}, \quad (6)$$

где C_1^s и C_2^s — концентрации преобладающих комплексных ионов и атомов металла вблизи поверхности электрода;

q_1 — состав комплексов, участвующих в анодном процессе¹;

K_f^o и K_b^o — константы скорости катодного и анодного процесса при $\varphi=0$;

C_A — концентрация адденда.

Так как концентрация адденда во много раз больше концентрации определяемого иона, то считаем концентрацию адденда на поверхности электрода равной концентрации в объеме раствора; α и β — коэффициенты переноса анодного и катодного процесса; φ — электродный потенциал, $\beta^1 \frac{RT}{nF}$; $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ — катодный и анодный токи.

Полагая, что равновесие в растворе между разными комплексными частицами вблизи поверхности электрода устанавливается быстро, выразим неизвестные из опыта концентрации C_1^s и C_2^s через константы равновесия реакций (1) и (3):

$$C_1^s = K_1 C_1 C_A^{-(p-g_2)} \quad (7)$$

$$C_2^s = K_2^1 a_T C_A^r \quad (8)$$

где C_1 — концентрация преобладающих в растворе комплексных ионов (состава p);

a_T — активность выделенного металла на электроде;

K_1 и K_2 — константы равновесия реакций (1) и (3); $K_2^1 = \frac{1}{K_2}$.

Считая, что высоты анодного и катодного зубцов прямо пропорциональны концентрации выделенного металла на электроде и ионов в растворе, можно записать:

$$a_T = \frac{I_{na}}{nFSK_{II}} \quad \text{и} \quad C_1 = \frac{I_{nk}}{nFSK_I} \quad (9)$$

где K_I и K_{II} — константы катодного и анодного зубцов;

I_{nk} и I_{na} — их высоты.

Подставляя выражения (7—9) в (5—6) и полагая $\vec{i} = I_{nk}$, $\overleftarrow{i} = I_{na}$ $\varphi = \varphi_{na}$ или φ_{nk} , получим после логарифмирования:

$$\varphi_{na} = -\frac{b}{\beta} \lg \frac{K_b^o K_2}{K_{II}} - g_1 \frac{b}{\beta} \lg C_A \quad (10)$$

$$\varphi_{nk} = \frac{b^1}{\alpha} \lg \frac{K_f^o K_1}{K_I} - (p-g_2) \frac{b^1}{\alpha} \lg C_A, \quad (11)$$

Для нахождения констант K_1 и K_2 , K_I и K_{II} воспользуемся известными в литературе уравнениями для потенциалов анодного и катодного пиков полностью необратимого электродного процесса. Уравнение, учитывающее изменение активности твердой фазы в процессе электрорастворения тонкой пленки металла с поверхности индифферентного электрода, было выведено Х. З. Брайниной [5] (без учета процесса комплексообразования):

¹ Состав разряжающихся комплексов при потенциалах вблизи катодного пика может отличаться от состава комплексов, получивших при анодном растворении пленки металла вблизи потенциала анодного пика (3—4).

$$\varphi_{na} = \varphi_p + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{\beta \omega}{\gamma S K_{s1} a_{\infty} RT \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (\varphi_p - \varphi^0) \right]}, \quad (12)$$

где φ_p — равновесный потенциал, ω — скорость изменения потенциала, γ — некоторый коэффициент пропорциональности, кулон⁻¹; S — площадь электрода, K_s — стандартная константа скорости разряда — ионизации:

$$K_s = K_f^0 \exp \left[\frac{-\alpha n F \varphi^0}{RT} \right] = K_b^0 \exp \left[\frac{\beta n F \varphi^0}{RT} \right], \quad (13)$$

φ^0 — стандартный электродный потенциал.

В уравнение (12) вместо ряда членов можно ввести ток обмена:

$$S K_{s1} a_{\infty} \gamma \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (\varphi_p - \varphi^0) \right] = \frac{i_0}{n F Q_n}, \quad (14)$$

где Q_n — начальное количество металла в пленке, кулон.

Ток обмена с учетом процесса комплексообразования на основании уравнений (5) и (9); активности твердой фазы

$a_T = \gamma \cdot a_{\infty} Q_n$ можно записать:

$$i_0 = \bar{i} = n F K_{s1} K_2 S a_{\infty} \gamma Q_n \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (\varphi_p - \varphi^0) \right], \quad (15)$$

Подставляя выражения (14) и (15) в уравнения (12), получим

$$\varphi_{na} = \varphi^0 + \frac{\beta}{\beta} \ln \frac{\beta \omega}{RT S K_{s1} K_2 a_{\infty} \gamma} - \frac{\beta}{\beta} g \ln C_A. \quad (16)$$

Сравним полученное уравнение (16) с уравнением (12). Из сравнения вытекает, что константа анодного пика равна

$$K_{II} = \frac{\beta \omega}{RT S a_{\infty} \gamma},$$

а величина константы скорости электродного процесса есть произведение стандартной константы скорости K_s на константу равновесия комплекса $Me^0 Ag^+$:

$$K_{s1} = K_2 K_b^0 \exp \left[\frac{\beta n F \varphi^0}{RT} \right].$$

На основе уравнения Мацуды и Аябе [6] А. Г. Стромберг и Я. Н. Поповой [7] выведено уравнение, связывающее потенциал катодного пика с концентрацией ионов адденда в растворе:

$$\varphi_{nk} = \varphi^0 + \frac{\beta}{2} \left[\lg K_{s2} - \frac{1}{2} \lg D \alpha n W - (p - g_2) \lg C_A - 1,14 \right], \quad (17)$$

где g_2 — состав комплексов, разряжающихся в катодном процессе;

D — коэффициент диффузии преобладающих в растворе комплексов.

Проведем сравнения уравнения (17) с уравнением (11). Из сравнения можем заключить, что константа катодного зубца равна

$$K_I = D^{1/2} \alpha^{1/2} n^{1/2} W^{1/2} 10^{1,14},$$

а константа скорости катодного процесса есть произведение стандартной константы скорости на константу нестойкости преобладающих в растворе комплексов состава p с образованием промежуточного комплекса состава g_2 :

$$K_{s2} = K_1 \cdot K_f^0 \exp \left[\frac{-\alpha n F \varphi^0}{RT} \right],$$

Из уравнения (16) следует, что, зная зависимость φ_{na} от логарифма концентрации адденда, можно определить состав комплекса g_1 , образующегося при растворении тонкой пленки металла с поверхности твердого электрода. Из зависимости φ_{na} от $\lg W$ можно определить β . Зная g_1 и β , можно рассчитать K_{s_1} (если известно значение φ^0). Коэффициент переноса β можно определять также из соотношений (5):

$$\beta = \frac{1}{14,4 W_n} \cdot \frac{dI_{na}}{dQ_n}, \quad (18)$$

$$\Delta\varphi_{пер} = \varphi_1 - \varphi_2 = 1,87 \frac{RT}{\beta nF},$$

где φ_1 и φ_2 — потенциалы точек перегиба поляризационной кривой, соответствующие следующим значениям тока в этих точках по отношению к максимальному току: $i_1 = 0,72 I_{na}$, $i_2 = 0,53 I_{na}$. Состав комплекса, разряжающегося на электроде, может быть определен из зависимости $\varphi_{nk} - \lg C_A$. При этом состав преобладающего в растворах комплекса должен быть известен или определен другими методами (например, потенциометрическим из зависимости $\varphi_p - \lg C_A$). Коэффициент α определяется из соотношений (6):

$$\alpha = \frac{0,048}{n(\varphi_{nk'} - \varphi_{nk})},$$

$$\alpha = \frac{0,029}{n} \cdot \frac{\partial \lg W}{\partial (-\varphi_{nk})}. \quad (19)$$

Зная величины p , g_2 , φ^0 и α , можно вычислить величину константы скорости катодного процесса K_{s_2} .

Как видно из уравнений (16 и 17), по опытным полярографическим данным нельзя одновременно вычислить φ^0 , K_{s_1} и K_{s_2} . Поэтому при расчетах K_{s_1} и K_{s_2} по потенциалам анодных и катодных пиков величина стандартного потенциала φ^0 часто оказывается неизвестной.

Если механизм процесса разряда — ионизации одинаков, то величину константы скорости и φ^0 в этом случае можно вычислить на основании выражений (20, 21), считая: $K_{s_1} = K_{s_2}$; $g_1 = g_2$; $\alpha + \beta = 1$

$$\lg K_s = \alpha \lg \frac{\beta W}{S a \infty \gamma R T C_A^g} + \beta \left[\frac{1}{2} \lg D \alpha n W + 1,14 + (p - g) \lg C_A \right] - \frac{\beta \alpha}{\beta} \Delta \varphi_{пак} \quad (20)$$

где $\Delta \varphi_{пак}$ — разница анодных и катодных пиков.

$$\varphi_x^0 = \alpha \varphi_{нк} + \beta \varphi_{на} - \beta \lg \frac{\beta W^{1/2}}{S a \infty \gamma (D \alpha n)^{1/2}} + \beta p \lg C_A - \frac{0,268}{n}. \quad (21)$$

Экспериментальная часть

Приведенные соотношения были использованы для исследования механизма разряда — ионизации бромидных комплексов золота. Работа проводилась в ячейке обычной конструкции [8]) с использованием полярографа ОН-101. Графитовый электрод готовился по методике сотрудником Донецкого филиала ИРЕА [9]. Омическое падение напряжения в ячейке не превышало 0,003 в и поэтому им можно было пренебречь. Соли, применяемые для приготовления растворов, прокаливались в течение нескольких часов при 350—500° С, вода перегонялась трижды. Для удаления кислорода из раствора и перемешивания раствора во время предварительного электролиза применялся азот, очищенный от кислорода. Концентрация деполаризатора в растворе для получения анодных пиков составляла $2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, при изучении катодных $1 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Потенциал электролиза выбирался в области предельного

катодного тока и был равен $-0,2$ в нас. к. э. С целью поддержания постоянной ионной силы исследования проводились на фоне $(x\text{M KBr} + (2-x)\text{M KNO}_3)$.

В электрохимических реакциях может принимать участие как одно-, так и трехвалентное золото. При катодном полярографировании 1 M растворов бромистого калия, содержащего трехвалентное золото, наблюдаются два хорошо выраженных пика (рис. 1). Кулонометрический анализ этих пиков показал, что более положительный зубец обусловлен

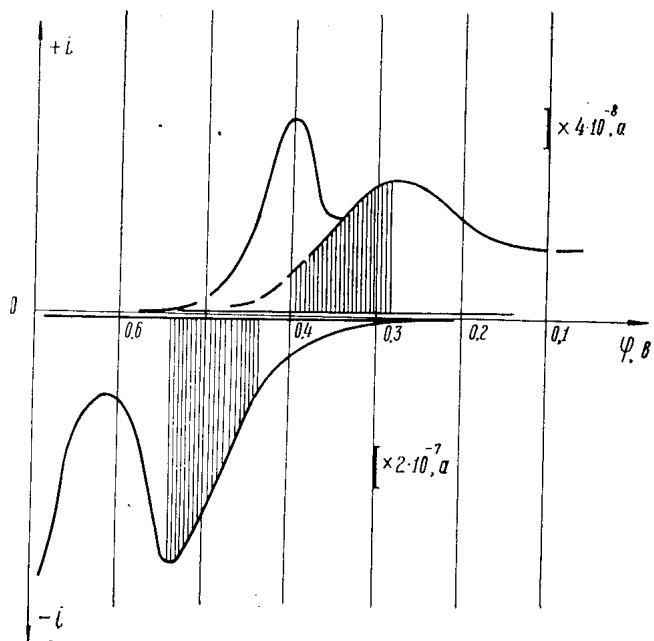


Рис. 1. Поляризационные кривые золота на фоне 1 M KBr

разрядом трехвалентного золота. Второй пик обусловлен разрядом одновалентного золота. При уменьшении концентрации бромидных ионов в растворе зубцы сближаются и при концентрации KBr , меньше $0,5\text{ M}$ наблюдается уже один очень широкий зубец, соответствующий одновременному разряду одно- и трехвалентного золота. При анодном растворении золота с поверхности графитового электрода был получен только один пик, потенциал которого смещается в область отрицательных значений при увеличении концентрации бром-ионов. Кулонометрический анализ показал, что этот пик соответствует процессу образования иона одно-

валентного золота. Образование трехвалентного золота, видимо, происходит при более положительных потенциалах и маскируется разрядом фона. Значения коэффициентов переноса разряда трех- и одновалентного золота определялись из тангенса угла наклона прямых в координатах: $\varphi_{\text{пк}} - \lg W$ (рис. 2).

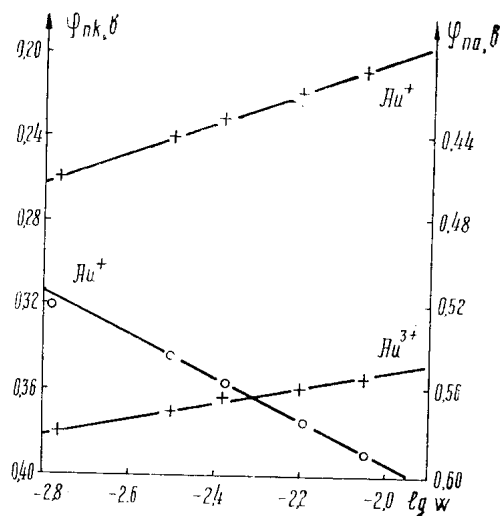


Рис. 2. Зависимость потенциалов катодных и анодных пиков золота от $\lg W$ на фоне 2 M KBr

$$\frac{\partial \varphi_{нк1}}{\partial \lg W} = -0,036 \quad \frac{\partial \varphi_{нк2}}{\partial \lg W} = -0,07;$$

$$n=2 \quad \alpha=0,41 \quad n=1 \quad \alpha=0,42.$$

Оказалось, что коэффициент переноса α одинаков для разряда трех- и одновалентного золота. Аналогичное значение α было получено из анализа разности потенциалов катодных полупиков и пиков (рис. 1). При этом разность потенциалов $\varphi_{нк2} - \varphi_{нк}$ не зависит от концентрации бром-ионов

$$\frac{\Delta \varphi_{нк1}}{2} - \varphi_{нк1} = 0,05 \quad n=2 \quad \alpha=0,48$$

$$\Delta \varphi_{нк2/2} - \varphi_{нк2} = 0,1 \quad n=1 \quad \alpha=0,48$$

На рис. 2 приведена также зависимость потенциала анодного пика золота от логарифма скорости изменения потенциала. Тангенс угла наклона этой прямой равен $-0,1$. Откуда β в соответствии с уравнением (16) равно 0,59.

Зависимость тока пика золота от площади под анодным зубцом представлена на рис. 3.

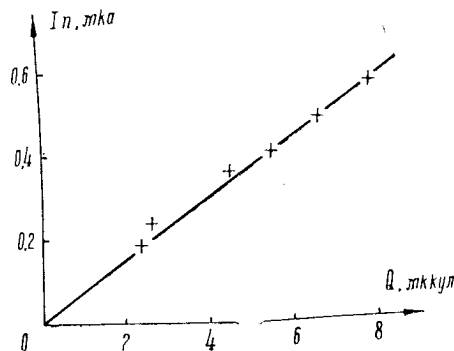


Рис. 3. Зависимость максимального тока электро растворения золота от площади под анодным зубцом на фоне 1 М КВг. Условия опытов: $W = 0,009$ в/сек, $\tau = 60$ сек, $\varphi_3 = -0,7$ в отн. к. э.

$$\frac{\partial I_{na}}{\partial Q_n} = 0,075$$

В соответствии с уравнением (18)

$$\beta = 0,58$$

Разница потенциалов точек перегиба анодных зубцов золота не меняется при изменении концентрации бром-ионов и равна 0,08 в. Откуда $\beta = 0,6$, что близко к значениям β , полученным из других зависимостей. Для определения состава комплексов, участвующих в электродном процессе, была изучена зависимость потенциалов анодных и катодных пиков золота от логарифма концентрации бром-ионов (рис. 4). Прямые I и IV соответствуют потенциалам анодных (I) и катодных (IV) пиков одновалентного золота; прямая (III) — потенциалам трехвалентного золота. Прямая II выражает зависимость равновесных потенциалов Au^+ относительно Au^0 от концентрации бром-ионов в растворе. Как видно из рисунка 4, зависимость потенциалов катодных и анодных пиков от концентрации бром-ионов носит линейный характер. Это говорит о том, что с изменением концентрации лиганда состав комплекса не меняется. Значения потенциалов анодных и катодных пиков, а также равновесного потенциала одновалентного золота определяются уравнениями:

$$\varphi_{нк1} = 0,4 - 0,12 \lg C_{Br^-}$$

$$\varphi_{нк2} = 0,28 - 0,17 \lg C_{Br^-}$$

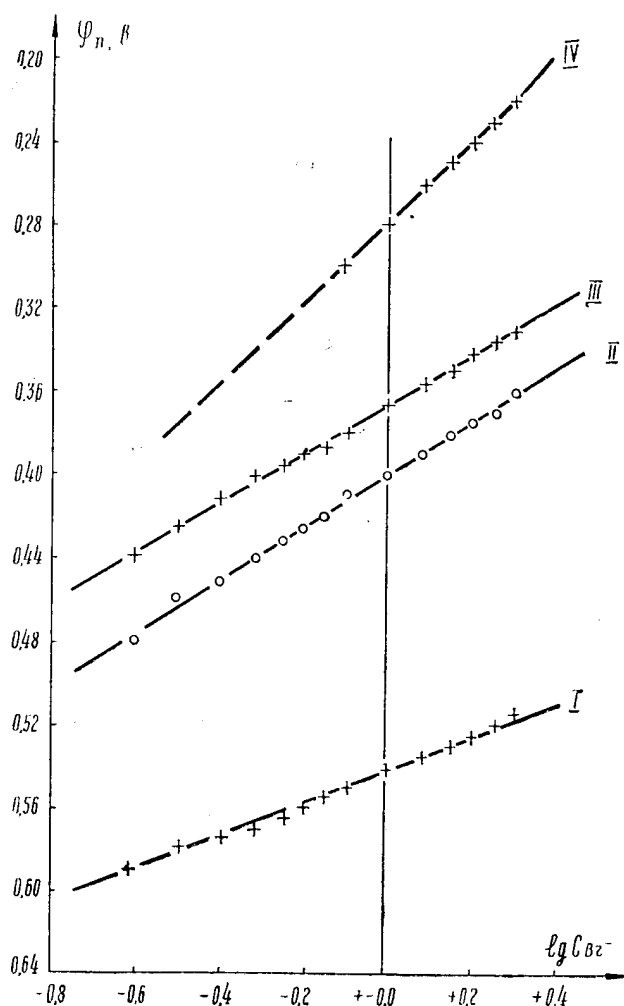


Рис. 4. Зависимость потенциалов пиков золота от логарифма концентрации бром-ионов. Пояснения в тексте.

$$\varphi_{na} = 0,54 - 0,08 \lg C_{Br-}$$

$$\varphi_p = 0,4 - 0,13 \lg C_{Br-}$$

Отсюда на основании уравнений (16), (17) получаем для разряда и ионизации одновалентного золота:

$$g=0,8; \quad p=2,2; \quad p-g=1,24; \quad g_2=0,96.$$

Для разряда трехвалентного золота $p-g_2=1,75$; $p=4$; $g_2=2,25$. Следовательно, в электрохимическом процессе разряда — ионизации одновалентного золота на графитовом электроде принимает участие комплекс состава $AuBr$, в то время как в растворе преобладает комплекс состава $[AuBr_2]^+$. Механизм анодного и катодного процесса одинаков, на что указывает также то, что сумма коэффициента переноса близка к единице:

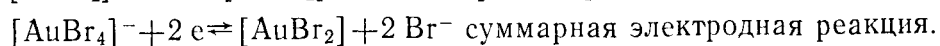
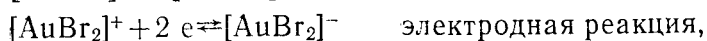
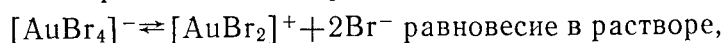
$$\alpha + \beta = 0,59 + 0,44 = 1,03.$$

Если предположить, что механизм разряда — ионизации трехвалентного золота одинаков и считать состав преобладающих в растворе комплексов трехвалентного золота $[AuBr_4]^-$ ², общий механизм разряда —

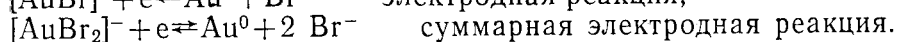
² Иной состав комплекса невозможен, так как соединение $[AuBr_2]^+$ очень неустойчивое, а образование комплекса $AuBr_3$ сопровождалось бы выделением осадка ($PR=10^{-36}$), что мы никогда не наблюдали на опыте при работе с концентрацией золота в растворе 10^{-5} — 10^{-3} г-ион/л. На существование комплекса золота состава $[AuBr_4]^-$ в растворе бромистых солей указывается в ряде работ [10—12], комплексы золота с большим числом лиганда в литературе не известны.

ионизации золота на графитовом электроде можно представить следующим образом:

1. Разряд-ионизация трехвалентного золота:



2. Разряд-ионизация трехвалентного золота



Для расчета константы скорости электродного процесса определим величину коэффициента диффузии разряжающихся комплексов, как функцию тока пика катодного процесса (уравнение 17). В соответствии с результатами опыта, проведенными в табл. 1, значение коэффициента

Таблица 1

Данные для расчета коэффициента диффузии золота в растворе 1 М КВг

<i>мкА</i>	$I \cdot 10^6$ <i>ммоль/л</i>	α	n	W <i>в сек</i>	S <i>см⁻²</i>	$\frac{R \cdot \Delta j}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	T°, K <i>град.</i>
1,7	1,0	0,44	1	6,3	3	8,314	298

диффузии Au^+ в растворе 1М КВг равно $1,33 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Величина стандартного электродного потенциала разряда — ионизации комплекса $[\text{AuBr}_2]$ приведена в справочнике [13].

$$\varphi = 0,96 \text{ в отн. в. э.}$$

Считая

$$\varphi_{\text{кал}}^0 = 0,2438 \text{ в отн. к. э.}$$

$$\varphi^0 = 0,716 \text{ в отн. к. э.}$$

Сравним это значение с величиной формального стандартного потенциала, вычисленного из экспериментальных данных по формуле (17). Из табл. 2 видно, что величина стандартного потенциала, определенная по формуле (17), отличается от теоретического значения на 5%, что лежит в пределах ошибки опыта. Величина стандартного потенциала для трехвалентного золота в растворе бромистого калия была принята из справочника [13] $\varphi^0 = 0,82$ в отн. в. э. = 0,576 в отн. к. э. Значения констант скоростей данного электродного процесса, рассчитанные по формулам (16, 17, 20), приведены в табл. 2. Стандартные плотности тока обмена для разряда — ионизации Au^+ и Au^{3+} соответственно равны:

$$\gamma_{\text{Au}^+}^0 = (2,3 \pm 0,32) \cdot 10^{-4} \text{ ал/моль/см}^{-2},$$

$$\gamma_{\text{Au}^{3+}}^0 = (1,32 \pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ ал/моль/см}^2.$$

Из полученных нами данных видно, что процесс разряда — ионизации золота в бромидных растворах полностью необратимый. На это указывает то, что разница между потенциалами анодных и катодных пиков $\Delta\varphi_{\text{пак}}$ больше $\frac{0,15}{n}$ в, а стандартная константа скорости электродного процесса меньше 10^{-3} см/сек. К сожалению, в литературе нет ни теоретических, ни экспериментальных данных по изучению кинетики

Результаты определения кинетических параметров процесса разряда-ионизации золота на графитовом электроде на фоне $[xM KBr + (2-x)M KNO_3]$

$C_{Br}-M$	lgC	$K_{s1} \cdot 10^6$ см/сек	$K_{s2} \cdot 10^6$ см/сек	$K_s \cdot 10^6$ см/сек	$\gamma^\circ \cdot 10^4$ ал/моль.см ²	$\varphi^\circ(b)$	$K_{s2} \cdot 10^6$ ($n=2$)	$\gamma^\circ \cdot 10^3$ ал/моль.см ²
2,00	0,300	5,62	1,95	2,14	2,06	0,673	6,92	1,34
1,30	0,255	5,50	2,10	2,24	2,16	0,673	7,94	1,83
1,60	0,204	5,62	2,20	2,29	2,21	0,676	7,40	1,42
1,40	0,147	5,62	2,34	2,29	2,21	0,677	6,76	1,30
1,20	0,080	5,30	2,34	2,40	2,31	0,676	6,92	1,34
1,00	0,000	6,30	2,75	2,75	2,65	0,680	6,76	1,30
0,80	-0,097	6,30	3,10	2,40	2,31	0,683	6,16	1,20

процесса разряда — ионизации комплексных ионов металлов на графитовом электроде. Данная работа является первой попыткой применения полярографического метода на стационарных твердых электродах для исследования кинетики медленных электродных процессов. Благодаря экспериментальной простоте, высокой чувствительности и точности этого метода можно ожидать, что в будущем он найдет более широкое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Р. А. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, с. 134, 1952.
2. Б. Б. Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во МГУ, 1965.
3. А. Г. Стромберг. Материалы международной конференции ЦИТЦЕ, М., 1963.
4. А. Г. Стромберг. Ж. физ. химии, **38**, 2999, (1964).
5. Х. З. Брайнина. Электрохимия, **2**, 1006, 1966.
6. H. Matsuda, J. Auabé. Z. Electrochem. **63**, 1164, (1959).
7. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова. Электрохимия, **6**, 1, стр. 39, 1968.
8. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. трудов ИРЕА, вып. 5—6, 37, (1963).
9. Е. М. Ройзенблат, Х. З. Брайнина. Завод. лаб., **32**, 1450, (1966).
10. С. А. Шукарев, М. А. Оранская, В. М. Цинциус. Ж. неорг. химии, I, вып. 5, 881, (1956).
11. С. А. Шукарев и др. Там же, **3**, 7, 1478, (1958).
12. P. Jagues, C. Mireille. J. chem phys et phys-chem biol., **63**, 7—8, 1072, 1966.
13. Справочник химика, т. III, изд-во «Химия», М., 1964.