

В. Н. Стацюк

СТАБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ Ag(II) В ПРИСУТСТВИИ 2,2'-ДИПИРИДИЛА

Установлены закономерности катодных и анодных электрохимических реакций Ag(I) и Ag(II) с 2,2'-дипиридилем на вращающихся дисковых электродах из стеклоуглерода, платины, никеля. Определены состав и устойчивость комплексов серебра (I), (II) с 2,2'-дипиридилем.

Стабилизация необычных валентных состояний ионов металлов представляет значительный интерес для теоретической и прикладной электрохимии. Особая роль при этом отводится природе лигандов, внутренней и внешней координационных сфер ионов металлов. Известно, что гетероциклические амины обладают способностью стабилизировать низшие валентные состояния ионов переходных металлов [1]. Ранее было показано, что процессы внешнесферной ассоциации в ряду анионов $\text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ способствуют стабилизации $\text{Co}(\text{dipy})_3^+$ в водных растворах [2]. Особый интерес представляют электродные процессы с участием дипиридилных комплексов Ag(I) и Ag(II) в связи с тем, что используемые лиганды образуют более устойчивые комплексы с ионами Ag(II). Усиление прочности комплексов ионов Ag(II) с 2,2'-дипиридилем определяется хелатным эффектом и образованием обратных дативных связей $\pi(\text{M} \rightarrow \text{L})$ [3].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Электрохимические измерения проводили на полярографе ПУ-1 в герметичной, термостатированной при 25 °С трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Рабочими электродами служили вращающиеся дисковые электроды из стеклоуглерода, платины, никеля. Видимая поверхность этих электродов составляла 0,031 см². В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая сетка. Все представленные в статье потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе NaCl. Потенциометрические измерения проводили с использованием окислительно-восстановительной системы Ag⁺/Ag. Фоновыми электролитами служили 0,1М NaF и 0,1 М Na₂SO₄ марки «х.ч. и ос.ч». В работе использовали 2,2'-дипиридил марки «х.ч.» фирмы «Reanal» Венгрия.

Для определения реакционной способности дипиридилных комплексов серебра(I), (II) в электрохимических реакциях необходимо иметь сведения о положении равновесия в объеме раствора, содержащем ионы серебра и 2,2'-дипиридила. Равновесие в системе Ag⁺/Ag с 2,2'-дипиридилем было изучено прямым потенциометрическим методом. На рис.1 приведены зависимости потенциала электрода Ag⁺/Ag от логарифма общей концентрации Ag(I) в

0,1 М NaF (кривая 1) и в том же растворе, содержащем 10^{-2} М dipy (кривая 2). Эти зависимости прямолинейны и имеют наклон $dE/d\lg C_{Ag(I)} = 58 - 60$ мВ, свидетельствующий об обратимом протекании реакции



в интервале общей концентрации серебра от $4 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ М.

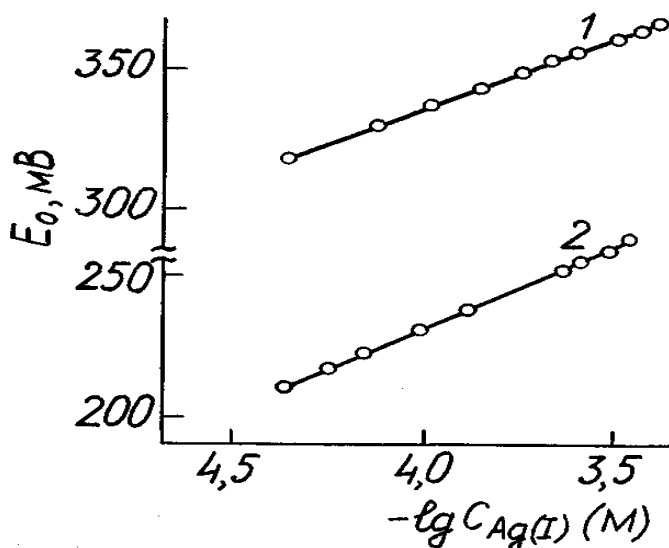


Рис. 1. Зависимость E_0 от $\lg C_{Ag(I)}$ (М) в 0,1 М NaF при различных концентрациях 2,2'-дипиридила (М): 1 – 0; 2 – 10^{-2}

Зависимость E_0 от $\lg C_{dipy}$ в растворах фоновых электролитов фторида и сульфата натрия, содержащих 10^{-4} М Ag(I), является криволинейной и свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании с формированием моно- и бис-дипиридных комплексов Ag(I), суммарные константы для которых $\beta_i = [Ag(dipy)_i^+] \cdot [Ag^+]^{-1} \cdot [dipy]^{-i}$, где $i = 1, 2$. Расчет констант устойчивости для этих комплексов проведен по методу Ледена [5].

На рис. 2 приведена зависимость функции F_1 , определяемой уравнением (2), от $[dipy]$

$$F_1 = (\Phi - 1) \cdot [dipy]^{-1} = \beta_1 + \beta_2 [dipy]. \quad (2)$$

При расчетах величины F_1 использовали значения функции (Φ), которые находили по уравнению

$$\Phi = 10^{\frac{F\Delta E_0}{2,3RT}}, \quad (3)$$

где ΔE_0 – величина смещения равновесного потенциала серебряного электрода, наблюдаемого при введении в раствор дипиридила, т.е. $\Delta E_0 = (E_0)_{C_{dipy}=0} - (E_0)_{C_{dipy}>0}$.

Приближенные значения концентрации свободного $[dipy]$ дипиридила в растворах с $pH \geq 6$, в которых отсутствуют протонированные формы дипиридила, рассчитывали по уравнению

$$[dipy] = C_{dipy} - N(C_{Ag^+} - [Ag^+]), \quad (4)$$

где $N = -(F/2,3RT) \frac{dE_0}{d \lg C_{dipy}}$, а $[Ag^+]$ находили из соотношения $[Ag^+] = C_{Ag(I)} \cdot 10^{\frac{-\Delta E_0}{59,2}}$.

Из прямолинейных зависимостей F_1 от $[dipy]$ в соответствии с рис. 2 определены общие константы устойчивости $\beta_1 = 2,51 \cdot 10^3 M^{-1}$, $\beta_2 = 6,35 \cdot 10^6 M^{-2}$ на фоне 0,1 М NaF (кривая 1) и $\beta_1 = 3,29 \cdot 10^3 M^{-1}$, $\beta_2 = 6,84 \cdot 10^6 M^{-2}$ на фоне 0,1 М Na_2SO_4 (кривая 2).

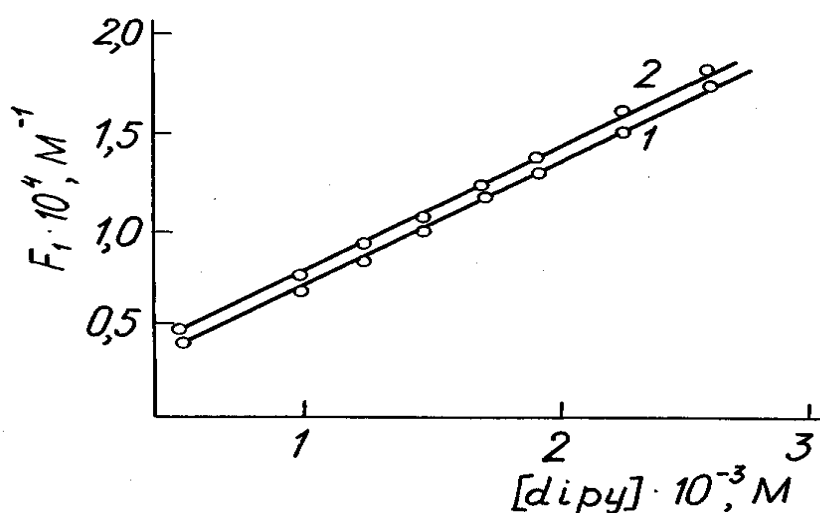


Рис. 2. Зависимость функции $F_1 = \left(10^{\frac{F\Delta E_0}{RT}} - 1 \right) \times [dipy]^{-1}$ от $[dipy]$ с $C_{Ag(I)} = 1,2 \cdot 10^{-4} M$ в различных фоновых электролитах: 1 – 0,1 М NaF; 2 – 0,1 М Na_2SO_4

Наблюдаемое отличие констант устойчивости в используемых электролитах, по-видимому, связано с образованием внешнесферных комплексов между дипиридилными комплексами серебра и сульфат-ионами.

Исходя из полученных экспериментальных данных о составе и устойчивости дипиридилных комплексов $Ag(I)$ выяснены особенности катодных и анодных реакций с участием этих комплексов. На рис. 3 приведены анодные вольт-амперные кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде из стеклоуглерода в растворе 0,1 М NaF (рис. 3, кривая 1), содержащем $1,7 \cdot 10^{-3} M Ag(I)$ и разные концентрации 2,2'-дипиридила.

В соответствии с рис. 3 наличие в растворе ионов $Ag(I)$ (кривая 2) не вызывает изменений на анодных вольт-амперных кривых относительно фоновое электролита. Для выяснения влияния 2,2'-дипиридила на анодные процес-

сы были получены вольт-амперные кривые в растворе 0,1 М NaF при разных концентрациях 2,2'-дипиридила без Ag(I), которые позволили установить, что 2,2'-дипиридил не вызывает каких-либо изменений на анодной кривой фонового электролита.

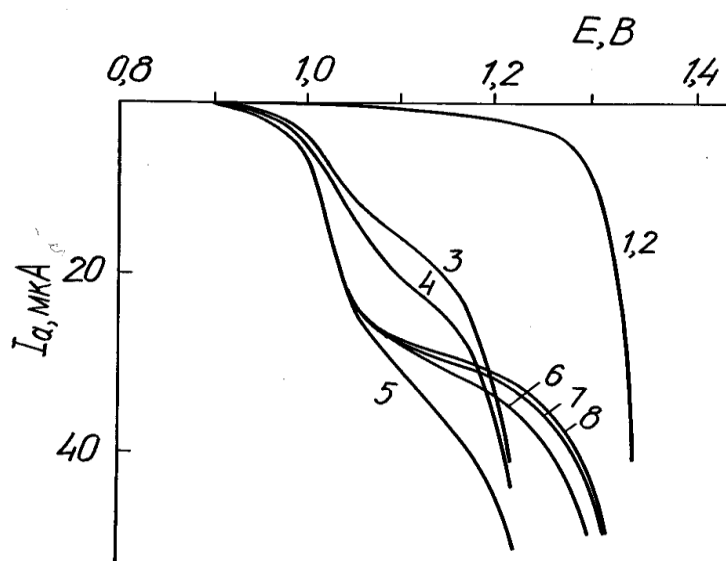


Рис. 3. Вольт-амперные кривые окисления ионов Ag(I) $1,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$ на стеклоуглеродном электроде в растворе 0,1М NaF при разных концентрациях 2,2'-дипиридила (М): 1,2 – 0; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $4 \cdot 10^{-3}$; 5 – $6 \cdot 10^{-3}$; 6 – $8 \cdot 10^{-3}$; 7 – 10^{-2} ; 8 – $2 \cdot 10^{-2}$.

Однако наличие в исследуемом электролите ионов Ag(I) , концентрация которых сравнима с концентрацией 2,2'-дипиридила, приводит к появлению анодной волны (хотя и недостаточно выраженной) в области потенциалов менее положительных, чем начало анодной волны фонового электролита (рис.3, кривая 3). В соответствии с рис. 3 при концентрации 2,2'-дипиридила, большей $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (кривые 5-8), когда в объеме раствора преимущественно образуются Ag(dipy)_2^+ , предельный ток волны окисления этого комплекса достигает постоянного значения. В этих условиях остается постоянным $E_{1/2}$ волны окисления Ag(dipy)_2^+ . Установлено, что величина предельного тока этой волны пропорциональна концентрации Ag(dipy)_2^+ в исследуемом растворе и контролируется диффузией этих комплексных ионов к поверхности электрода ($d \lg I / d \lg \omega = 0,5$), где ω - число оборотов в минуту. Полулогарифмический анализ анодной вольт-амперной кривой в координатах $E - \lg \frac{I}{I_{np} - I}$ показал, что $dE / d \lg \frac{I}{I_{np} - I} \cong 60 \text{ мВ}$. Отсюда следует, что анодная волна электроокисления Ag(dipy)_2^+ является обратимой.

То обстоятельство, что $E_{1/2}$ и величина предельного диффузионного тока обратимой волны окисления Ag(dipy)_2^+ не зависят от концентрации

2,2'-дипиридила, большей $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$, свидетельствует о том, что окисленная форма серебра (II) имеет состав внутренней координационной сферы $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$, сходный с восстановленной формой $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$. Отсюда следует, что на стеклоуглеродном электроде протекает обратимая электрохимическая реакция



Независимым фактом образования $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$ может служить то обстоятельство, что при проведении электролиза на платиновой сетке в потенциостатических условиях ($E = 1,2 \text{ В}$) с перемешиванием в течение 15-20 мин исследуемый раствор приобретал желтую окраску, которая характерна для $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$ [5]. Сходные анодные кривые электроокисления комплексов $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ были также получены на платиновом и никелевом вращающихся дисковых электродах. Установлено, что предельный ток электроокисления $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ на этих электродах контролируется диффузией, а $E_{1/2}$ совпадает с $E_{1/2}$ на стеклоуглеродном электроде.

Анодные и катодные вольт-амперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде для разных концентраций комплексных ионов $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$, приведены на рис. 4.

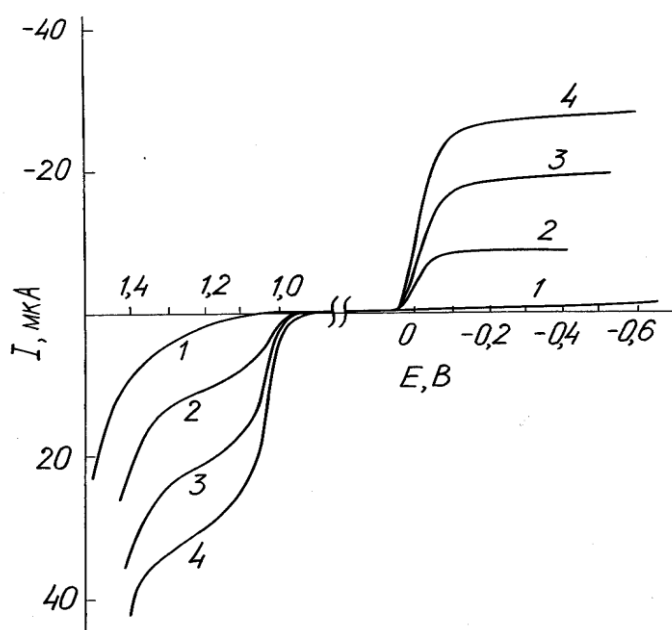


Рис. 4. Вольт-амперные кривые окисления и восстановления комплексов $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ на стеклоуглеродном электроде на фоне $0,1 \text{ M NaF}$ (кривая 1) для разных концентраций (M): 1 – 0; 2 – $5,2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1,2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,7 \cdot 10^{-3}$.

В соответствии с рис. 4 увеличение концентрации $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ в растворе 0,1М NaF приводит к росту предельного тока для окисления $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ до $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$ и восстановления $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ до $\text{Ag}(0)$. Следует отметить, что величина предельного тока для обоих процессов практически не отличается. Установлено, что восстановление $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ на стеклоуглеродном электроде протекает обратимо ($dE/d\lg I/I_d - I = 60$ мВ), а величина предельного тока, наблюдаемой катодной волны контролируется диффузией ($I_{\text{пр}} \approx \omega^{1/2}$).

Используя полученные экспериментальные данные $E_{1/2} = 1,055$ В для обратимой волны окисления $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ по реакции (5) и суммарную константу устойчивости для этих комплексов $\beta_2 = 6,35 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}$, а также значение стандартного потенциала [6] в пересчете на хлорсеребряный электрод сравнения, можно оценить суммарную константу устойчивости β_2 для $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$ по уравнению

$$E_{1/2}^0 \text{ Ag}(\text{dipy})_2^{2+} / \text{Ag}(\text{dipy})_2^+ = E_{\text{Ag}^{2+} / \text{Ag}^+}^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{\beta_{2\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}}}{\beta_{2\text{Ag}(\text{dipy})_2^+}}, \quad (6)$$

из которого следует, что $\lg \beta_{2\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}} = 12,1$.

Уравнение (6) было использовано при допущении, что коэффициенты диффузии для исследуемых комплексов отличаются незначительно.

Таким образом, установлено, что бисдипиридные комплексы $\text{Ag}(\text{dipy})_2^+$ обратимо окисляются на электродах разной природы (стеклоуглерод, платина, никель) без изменения состава внутренней координационной сферы с образованием $\text{Ag}(\text{dipy})_2^{2+}$. Определены состав и устойчивость дипиридных комплексов серебра (I) и серебра (II) потенциометрическим и вольтамперометрическим методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г.К., Тропольская Т.В. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 5. С. 829-853.
2. Неталиева С.В., Стацюк В.Н., Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И. Влияние природы индифферентного электролита на электровосстановление дипиридных комплексов кобальта (II) // Электрохимия. 1986. Т.22, №6. С.801-807.
3. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Москва: Мир, 1975. 263 с.
4. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Ленинград: ЛГУ, 1969. 192 с.
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. С. 1096-1097.
6. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.

Резюме

В.Н. Стацюк

2,2'-дипиридил Һатысында Ag (II) иондарының тұрайтаныуы

Шыныкміртек, платина, никель айналмалы дисклі электродтарда Ag (I) жкне Ag (II) иондарының 2,2'-дипиридилмен катодты жкне анодты электрохимиялыҺ реакцияларының зағдылыҺтары Һарастырылды. Кльміс (I), (II) иондарының 2,2'-дипиридилмен кешендерініҺ Һцрамы жкне тұраҺтылысы аныҺталды.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 08.02.07 г.