

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК

АВТОИНГИБИРОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ДИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ (II) НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Рассматриваются особенности электродных реакций дипиридильных комплексов кадмия(II), проявляющих электрохимическую активность в области потенциалов максимальной адсорбции 2,2'-дипиридила и внешнесферных комплексов трис-дипиридильных комплексов кадмия (II) с нитрат ионами на ртутном электроде.

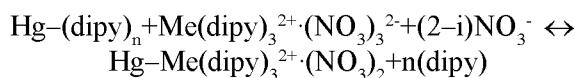
Ранее нами было установлено [1], что при адсорбции основной формы 2,2'-дипиридила на р.к.э. $E_{1/2}$ волны электровосстановления ионов Eu^{3+} , величина предельного тока не изменяется. Наблюдаемые явления позволили сделать вывод, что адсорбция 2,2'-дипиридила не оказывает влияния на протекание электрохимической реакции с участием ионов Eu^{3+} . Это связано с тем, что адсорбция гетероциклического ароматического соединения сопровождается π -электронным взаимодействием с поверхностью ртутного электрода, обусловленное частичным переносом π -электронов на уровни зоны проводимости металла. Такому взаимодействию благоприятствует наличие положительного заряда на поверхности электрода и, наоборот, при большом отрицательном заряде поверхности в результате отталкивания π -электронов происходит изменение ориентации адсорбированных молекул 2,2'-дипиридила [2].

Однако следует иметь в виду, что наиболее выгодная ориентация с точки зрения выигрыша энергии при адсорбции с заданным потенциалом может оказаться не выгодной для осуществления элементарного акта переноса электрона из-за значительного удаления активного центра от поверхности электрода. В молекуле 2,2'-дипиридила система делокализованных π -электронов распределена на всю молекулу. Поэтому перенос электронов с электрода на эти молекулы может осуществляться при любой ориентации молекул 2,2'-дипиридила. В процессе комплексообразования при образовании связи металл-лиганд участвуют π -электроны ароматических колец с разной направленностью дативных связей $\pi(M-L)$, вследствие чего заметно ослабляется взаимодействие π -электронов с поверхностью электрода.

Адсорбция моно-дипиридильных комплексов ряда переходных металлов (II): (Mn , Fe , Co , Ni ,

Zn) с разной заполнением d-орбиталей, так протонированных форм 2,2'-дипиридила (H_{dipy}^+) приводит к смещению $E_{1/2}$ электровосстановления ионов Eu^{3+} на р.к.э. в область более отрицательных потенциалов и увеличению b_K , что обусловлено изменением строения двойного электрического слоя, вызванного уменьшением абсолютной величины отрицательного $\frac{1}{2}$ -потенциала [4].

При адсорбции трис-дипиридильных комплексов исследуемых ионов наряду со смещением $E_{1/2}$ волны электровосстановления Eu^{3+} в область более отрицательных потенциалов наблюдается уменьшение величины предельного тока [5]. Образование внешнесферных комплексов $\text{Me}(\text{dipy})_3^+ \cdot (\text{NO}_3^-)_2$ и их адсорбция на электроде вызывает блокировку поверхности электрода. Такая предпочтительная адсорбция делает невозможным перенос электронов от ртути к ионам Eu^{3+} . Конкурентная адсорбция 2,2'-дипиридила и внешнесферных ассоциатов трис-дипиридильных комплексов на ртутном электроде схематически может быть представлена уравнением [6]:



Изменения на классических полярограммах Eu^{3+} , вызванные адсорбцией трис-дипиридильных комплексов с разной природой и концентрацией анионов фонового электролита, находятся в согласии с изменением емкости двойного электрического слоя.

На рис. 1 приведены кривые дифференциальной емкости р.к.э. на фоне 1М NaNO_3 при разных концентрациях дипиридильных комплексов никеля (II).

Из рис. 1 следует, что на положительно заряженной поверхности ртути наиболее вероятна адсорбция внешнесферных ассоциатов комплекс-

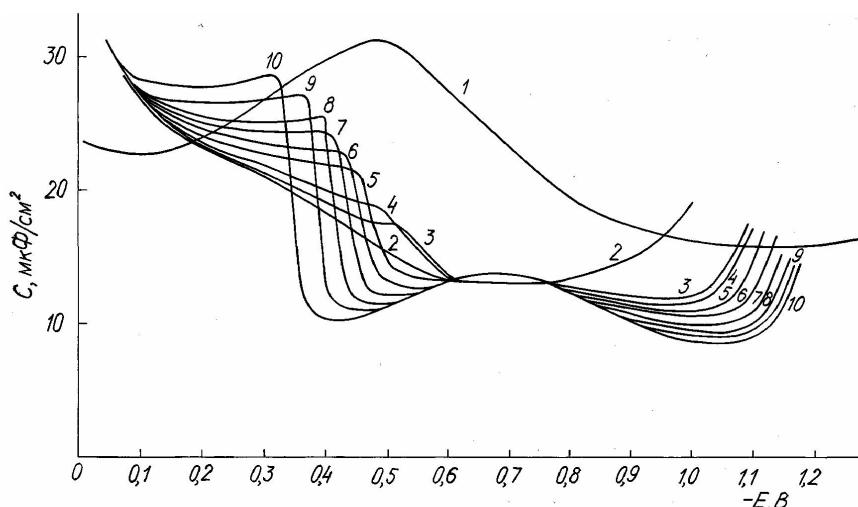


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости р.к.э. на фоне 1М NaNO_3 (кривая 1) в присутствии $C_{\text{dipy}} = 10^{-3}\text{M}$ (кривая 2) при разных концентрациях дипиридильных комплексов никеля (II) (M): 1,2-0; 3- $2 \cdot 10^{-5}$; 4- $4 \cdot 10^{-5}$; 5- $6 \cdot 10^{-5}$; 6- $7,9 \cdot 10^{-5}$; 7- $1,0 \cdot 10^{-4}$; 8- $1,6 \cdot 10^{-4}$; 9- $2,3 \cdot 10^{-4}$; 10- $3,3 \cdot 10^{-4}$.

сов $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+} \cdot (\text{NO}_3)_2$, ориентированных к ртути нитрат ионами. Это обуславливает их близкое расположение к положительно заряженной поверхности ртутного электрода, что проявляется высокими значениями емкости двойного слоя.

С уменьшением положительного заряда ртутного электрода и изменением его знака при смещении потенциала в отрицательном направлении становится возможной ориентация внешнесферных комплексов $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+} \cdot (\text{NO}_3)_2$, при которой они взаимодействуют через координированные молекулы 2,2'-дипиридила. При этом существенно увеличивается расстояние между поверхностью ртутного электрода и положительно заряженными ионами $\text{Me}(\text{II})$, что вызывает резкое уменьшение емкости двойного электрического слоя [6].

Особый интерес представляют электродные реакции комплексов металлов с 2,2'-дипиридилом, которые в отличие от 2,2'-дипиридильных комплексов переходных металлов, проявляют электрохимическую активность в области потенциалов их максимальной адсорбции. Удобным объектом для подобных исследований могут быть дипириильные комплексы кадмия(II) в растворах с разной природой и концентрацией фонового электролита.

Для выяснения конкурирующего влияния адсорбции 2,2'-дипиридила и дипиридильных комплексов Cd(II) были получены кривые дифференциальной емкости р.к.э. с разной концентрацией 2,2'-дипиридила, ионов Cd(II) и анионов фонового

электролита. На рис.2 приведены кривые дифференциальной емкости р.к.э. в растворе $2\text{M} \text{NaNO}_2 + 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ dipu при разных концентрациях ионов Cd(II) от 10^{-4} до $4 \cdot 10^{-3}$ М. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с увеличением концентрации ионов Cd(II) величина дифференциальной емкости ртутного электрода в области потенциалов, отвечающих положительным зарядам поверхности, существенно повышается, по сравнению с кривой 1(рис.2). Однако, начиная с концентрации Cd(II) $1,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (рис.2, кривая 5) увеличение дифференциальной емкости чередуется с резкой депрессией емкости, наблюдаемой при менее отрицательных потенциалах, чем фарадеевский пик восстановления ионов Cd(II).

В соответствии с рис.2 увеличение концентрации дипиридильных комплексов Cd(II) (кривые 5-7) приводит к смещению депрессии емкости в область менее отрицательных потенциалов. При потенциалах более отрицательных, чем фарадеевский пик кадмия (II) величина дифференциальной емкости не зависит от концентрации Cd(II) и практически совпадает с дифференциальной емкостью ртутного электрода, вызванной адсорбцией 2,2'-дипиридила.

Исходя из того, что С, Е кривые на р.к.э. для дипиридильных комплексов Cd(II) (рис.2) во многом сходны с аналогичными кривыми для комплексов $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$ (рис.1) и для других дипиридильных комплексов [7,8] в области положительных зарядов поверхности электрода, можно сделать вывод об образовании внешнесферных ком-

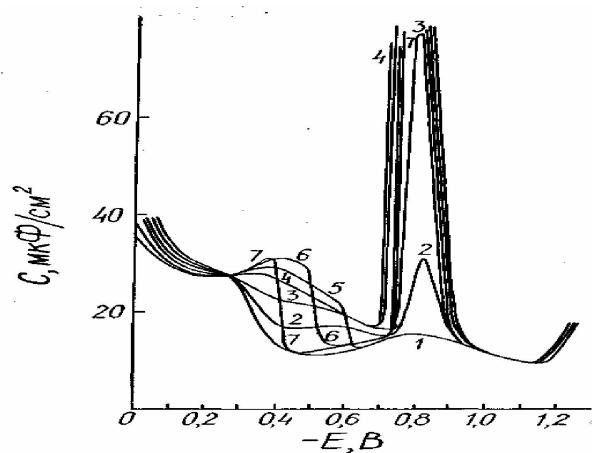


Рис. 2. Кривые дифференциальной ёмкости р.к.э. в растворе $2\text{M NaNO}_3 + 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ 2,2'-dipy при разных концентрациях Cd(II) (М): 1-0; 2- $1 \cdot 10^{-4}$; 3- $4 \cdot 10^{-4}$; 4- $1 \cdot 10^{-3}$; 5- $1 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$; 6- $2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$; 7- $4 \cdot 10^{-3}$

плексов между $\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}$ и анионами фонового электролита, что и для $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$ [9].

Адсорбируясь на поверхности электрода внутрисферные комплексы $\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}$ в растворе $0,1\text{M NaF}$ не изменяют обратимый характер электрохимической реакции с участием этих комплексов, а изменяют условия массопереноса к поверхности ртутного электрода, когда наряду с диффузией комплексов к поверхности электрода определенный вклад вносит их адсорбция. Адсорбция внутрисферных электрохимически активных хелатных комплексов $\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}$, для ко-

торых не характерно проявление предшествующих химических реакций, приводящих к изменению внутренней координационной сферы, очевидно, может быть уподоблена закономерностям, имеющим место при электровосстановлении некоторых поверхностно-активных веществ [10]. Иные явления наблюдаются в случае адсорбции на ртутном электроде внешнесферных комплексов $\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}(\text{NO}_3^-)_i$ ($i=1,2$). Адсорбируясь на поверхности электрода, такие комплексы вызывают торможение переноса электронов от электрода к комплексным ионам. Это приводит к увеличению $b_k = (50 \pm 2)$ мВ и смещению волны в область более положительных потенциалов

$$\frac{dE_{1/2}}{d \lg t^{1/2}} = (49 \pm 2) \text{ мВ с увеличением периода капания ртутного электрода.}$$

При достаточно высоких концентрациях нейтрально заряженных внешнесферных комплексов, поверхностная концентрация которых определяется произведением $[\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}] \cdot [\text{A}^-]^2$, где A – анион фонового электролита [11], изменяется структура адсорбционных слоев от монослоевой к полислоевой адсорбции (конденсированный слой), вызывающим блокировку поверхности, как это имеет место при адсорбции на электроде $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$ с аттракционной постоянной $a > 2$ [6,12].

В соответствии с рис. 3(б) при увеличении концентрации $\text{Cd}(\text{dipy})_3^{2+}$ в растворе 2M NaNO_3

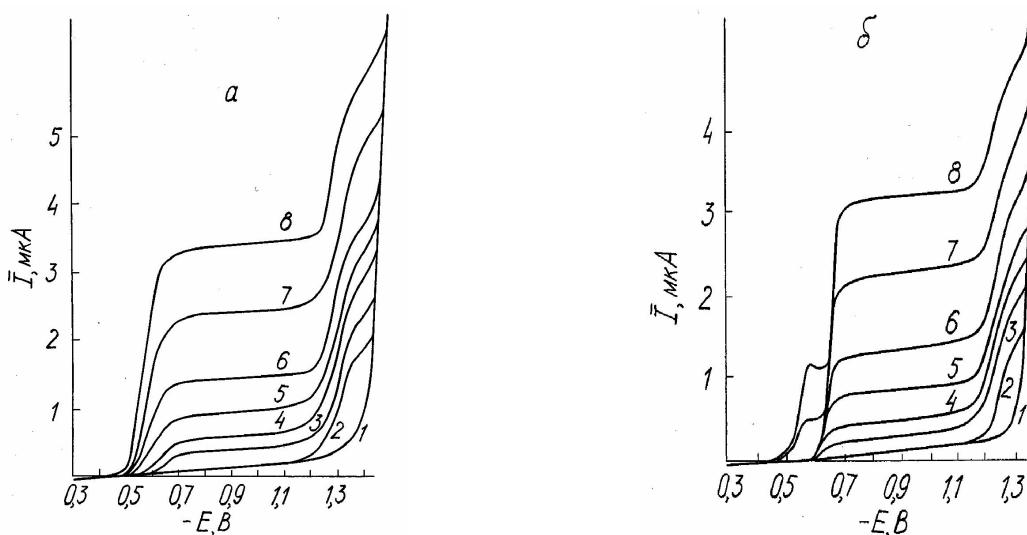


Рис. 3. Классические полярограммы электровосстановления ионов Cd(II) на р.к.э. в растворах $1\text{M NaNO}_3 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dipy (а) и $3\text{M NaNO}_3 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dipy при разных концентрациях Cd(II) (М): 1,2-0; 3- $4 \cdot 10^{-5}$; 4- $8 \cdot 10^{-5}$; 5- $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$; 6- $2 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$; 7- $4 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$; 8- $5 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$.

$+2 \cdot 10^{-3}$ М dipu нижняя часть волны как бы срезается, в результате чего волна электровосстановления ионов Cd(II) имеет меньший наклон, отвечающий обратимому процессу с $b_k = 30$ мВ. В растворе 1М NaNO₃ с увеличением концентрации Cd(dipy)₃²⁺ (рис.3а) подобных явлений не наблюдается. Начало волны смешается в область более положительных потенциалов без проявления дополнительных волн (рис. 3а).

Аналогичные эффекты имеют место и на переменнотоковых полярограммах в сходных условиях (рис.2). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при потенциалах адсорбции нейтрально заряженных внешнесферных ассоциатов трис-дипиридильных комплексов кадмия (II) с нитрат ионами с четко выраженной депрессией ёмкости на С,Е-кривых начало появления тока электровосстановления исследуемых комплексов кадмия (II) с увеличением их концентрации наблюдается при более положительных потенциалах. В этих условиях ширина полупика электровосстановления ионов Cd(II) становится меньше, чем для аква-ионов кадмия (II). Это хорошо видно из сопоставления кривых 4 и 7 на рис. 2, которые соответствуют концентрациям Cd(II) 10⁻³М и 4·10⁻³М. Такая форма классических и переменнотоковых полярограмм свидетельствует об автоингибиции электровосстановления комплексных ионов Cd(II) адсорбированными комплексами Cd(dipy)₃²⁺ (NO₃)₂. Интересно отметить, что автоингибиование адсорбированными внешнесферными комплексами наблюдается при потенциалах, отвечающих появлению на С,Е-кривых депрессии ёмкости. Появление депрессии ёмкости на С,Е – кривых было отмечено впервые в растворе 1М KNO₃ + 3,1·10⁻³М Cd(II) + + 10⁻²М dipu [13]. Причиной депрессии ёмкости на С,Е – кривых по мнению авторов [13] является увеличение приэлектродной концентрации 2,2'-dipy из-за разряда Cd(dipy)₃²⁺. Однако в растворе 0,1 NaF в аналогичных условиях при разряде Cd(dipy)₃²⁺ такой депрессии на С,Е – кривых не наблюдается.

Сходная депрессия ёмкости в том же интервале потенциалов Е ~ -(0,4÷0,6) В, что и для дипиридильных комплексов кадмия (II), наблюдается при адсорбции внешнесферных дипиридильных комплексов никеля(II), кобальта(II), цинка(II), железа(II) [6-8], разряд которых происходит при

потенциалах Е ~ -(0,9÷1,0)В. Следовательно, появление депрессии ёмкости на С,Е – кривых обусловлено не адсорбцией 2,2'-dipy, а адсорбцией внешнесферных комплексов Cd(II). Подобный вывод сделан в работе [14] при исследовании электровосстановления дипиридильных комплексов Cd(II) на р.к.э. в присутствии галогенид-ионов. Однако в этих условиях нельзя исключить образование смешанных внутрисферных галогенидно-дипиридильных комплексов Cd(II), при высоких концентрациях галогенид-ионов [15].

Таким образом, характер электродных реакций с участием комплексов Cd(dipy)₃²⁺ определяется природой и концентрацией анионов, образующих внешнюю координационную сферу. При использовании в качестве фонового электролита NaF, в котором образуются лишь внутрисферные комплексы Cd(dipy)₃²⁺, электровосстановление этих комплексов протекает обратимо. Криволинейная зависимость в координатах

$$E - \lg \frac{\bar{I}}{(\bar{I}_{d,k} - \bar{I})} \text{ не отвечает квазиобратимо-}$$

му процессу, а обусловлена адсорбцией комплексов Cd(dipy)₃²⁺, изменяющих процессы массопереноса деполяризатора в условиях нестационарной диффузии к растущей поверхности ртутного электрода [16].

При небольших концентрациях Cd(dipy)₃²⁺ в растворах нитратов и перхлоратов образуются внешнесферные комплексы с разным составом внешней координационной сферы. Электровосстановление этих комплексов на р.к.э. протекает необратимо. В том случае, когда степень заполнения поверхности электрода нейтрально заряженными внешнесферными комплексами, образующими конденсированные слои, достаточно велика, наблюдается автоингибиование электровосстановления Cd(dipy)₃²⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стациук В.Н., Майрановский С.Г., Рахметов Ж.М. Использование системы Eu (III)/ Eu (II) для полярографической оценки констант кислотной диссоциации 2,2'-дипиридилия в адсорбированном состоянии // Электрохимия. 1989. Т.25, №2. С.214-217.

2. Ахметов Н.К., Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б., Мамбетказиев Е.А. Влияние строения изомеров дипиридила на

их адсорбционное поведение // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 11. С. 1761-1765.

3. Майрановский С.Г. // Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 286с.

1. Стацик В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. Влияние эффективного заряда моно-дипиридильных комплексов ионов металлов на полярографические волны восстановления ионов европия(III) // Электрохимия. 1989. Т.25, №11. С.1498-1502.

2. Стацик В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. Особенности адсорбции на ртутном электроде три-дипиридильных комплексов переходных металлов и их влияние на разряд ионов европия (III) // Электрохимия. 1991. Т.27, №1. С.118-121.

3. Стацик В.Н., Кравцов В.И. О влиянии три-дипиридильных комплексов никеля (II) на кинетику электровосстановления Eu(III) на ртути в присутствии 2,2'-дипиридила и разных фоновых электролитов // Электрохимия. 1999. Т. 35, №1. С.110-118.

4. Неталиева С.В., Стацик В.Н., Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И. Влияние природы индифферентного электролита на электровосстановление дипиридильных комплексов кобальта (II) // Электрохимия. 1986. Т.22, №6. С.801-807.

5. Стацик В.Н., Сисенов Г.К., Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И. Влияние природы и концентрации водных и водно-этанольных электролитов на электровосстановление дипиридильных комплексов цинка (II) // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 11. С.1543-1547.

6. Миронов В.С., Исаев И.Д. // Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. Красноярск: КГУ, 1983.332с.

7. Laviron E. A critical study of the factors causing the appearance of Brdickas adsorption current influence of the interaction between the adsorbed molecules // J. Electroanalyt. Chem. 1975. V. 63, № 3. P. 245-261.

8. Neves E.A., Anson F.C. A comparison of anions which induce the absorption of 2,2'-bipyridine complexes of

cadmium (II) at mercury // Electroanalyt. Chem. 1976. V. 71, №2. P.181-189.

9. Кравцов В.И., Стацик В.Н. Исследование влияния три-дипиридильных комплексов Ni (II) на кинетику восстановления двупириофосфатных комплексов свинца (II) на ртутном электроде // Электрохимия. 1997. Т.33, №4. С.409-416.

10. Мамбетказиев Е.А., Шалдыбаева А.М., Жданов С.И. Учет влияния адсорбции лигандов и комплексов при исследовании комплексообразования полярографическим методом VII. Переменнотоковая полярография системы Cd²⁺ + 2,2'-дипиридил в водной среде // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 9. С. 1371-1375.

11. Борицак О.А., Лошкарев М.А., Усатенко Ю.Н. О влиянии галогенид-ионов на адсорбцию комплексов кадмия с 2,2'-дипиридилом // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 9. С. 1429-1434.

12. Шалдыбаева А.М. Разнолигандные комплексы некоторых d-металлов с комплексонами и 2,2'-дипиридилом. / / Тезисы докл. Республиканского семинара-совещания по аналитической химии. Алматы. 1992. С.26.

13. Стацик В.Н. Влияние адсорбции на электровосстановление дипиридильных и фенантролиновых комплексов свинца (II) и кадмия (II) на ртути // Докл. НАН РК. 2003, № 1. С. 61-66.

Резюме

Сыртқы сфералы нитрат иондары бар три-дипиридилді кадмий (II) кешендөрі мен 2,2 дипиридилдің потенциал аймағында белсенділік танытатын кадмий (II) дипиридилді кешендөрінің электродты реакцияларының ерекшеліктері қарастырылды.