

В. Н. СТАЦЮК

О ВЛИЯНИИ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ 2,2'-ДИПИРИДИЛА И КОМПЛЕКСОВ $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ И АНИОНОВ $\text{Te}(\text{IV})$

(Представлена академиком НАН РКМ. Ж. Журиновым)

Установлено влияние конкурентной адсорбции гетероциклических аминов 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина и их комплексов с ионами никеля (II), железа (II) на электровосстановление пиррофосфатных комплексов свинца (II) и анионов теллура (IV) на ртутном электроде.

На примере необратимой электрохимической реакции электровосстановления Eu^{3+} (2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин) и их комплексов с ионами металлов, обладающими разным составом внутренней и внешней координационных сфер, установлено, что специфическая адсорбция основных форм этих ароматических соединений не оказывает влияния на характер исследуемой электрохимической реакции. Тогда как адсорбция протонированных форм этих соединений и моно-дипиридилных комплексов ряда переходных металлов Me^{2+} в ряду: $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Zn}$ приводит к ингибированию этой реакции (Ψ' -эффект). Адсорбция координационно-насыщенных трис-дипиридилных комплексов $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+}$ исследуемых переходных металлов не зависит от природы иона комплексообразователя, а внешнесферные ассоциаты этих комплексов с анионами фонового электролита препятствуют переносу электронов от электрода на реагирующий ион [1–3].

Представляло интерес установить влияние конкурентной адсорбции гетероциклических аминов (2,2'-дипиридила, 1,10-фенантролина) и их комплексов с ионами металлов на электродных процессах с предшествующими химическими реакциями разной природы с участием комплексов $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ и анионов TeO_3^{2-} . Процесс электровосстановления дупиррофосфатных комплексов $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ включает предшествующую обратимую химическую реакцию с образованием моно-пиррофосфатных комплексов PbP_2O_7^2 , адсорбирующихся на ртутном электроде [4,5].

Методика проведения эксперимента приведена в работе [6]. Установлено, что адсорбция 2,2'-дипиридила ускоряет медленную электрохимическую стадию, в которой участвуют специфически адсорбированные через ионы свинца(II) электрохимически активные моно-пиррофосфат-

ные комплексы $\text{Pb}(\text{II})$. Адсорбция трис-дипиридилных комплексов $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$ вызывает уменьшение величины предельного диффузионного тока. Однако $E_{1/2}$ электровосстановления $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ практически не изменяется, что может быть связано с блокировкой поверхности ртутного электрода адсорбирующимися на ртути трис-дипиридилными комплексами никеля(II) в виде внешнесферных ассоциатов.

Показано, что Ψ' -эффект не оказывает заметного влияния на скорость электрохимической стадии при электровосстановлении пиррофосфатных комплексов свинца с увеличением степени заполнения поверхности ртутного электрода трис-дипиридилными комплексами. Это связано с тем, что процесс электровосстановления пиррофосфатных комплексов свинца (II) включает внутрисферную, немостиковую электрохимическую стадию, в отличие от внешнесферной электрохимической стадии электровосстановления $\text{Eu}(\text{III})$, на которую не влияет изменение Ψ' -потенциала при адсорбции $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+}$ [6].

Уменьшение скорости электровосстановления $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ на стационарном ртутном электроде, наблюдаемое при увеличении концентрации трис-дипиридилных комплексов на примере трис-дипиридилных комплексов никеля(II), определяется лишь блокировкой поверхности ртутного электрода адсорбированными комплексами $\text{Ni}(\text{II})$. По уравнению:

$$\Theta_{\text{Ni}(\text{II})} = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \quad (1)$$

рассчитаны значения степени заполнения поверхности ртутного электрода трис-дипиридилными комплексами никеля (II) $\Theta_{\text{Ni}(\text{II})}$, где I_0 и I токи, наблюдаемые на ртутном электроде при

постоянном потенциале E, соответственно в отсутствии и в присутствии трис-дипиридилных комплексов никеля (II).

На рис. 1 приведены зависимости $\Theta_{Ni(II)}$ от $C_{Ni(II)}$, полученные при разных потенциалах ртутного электрода представлены в координатах, отвечающих уравнению изотермы адсорбции Фрумкина [7]:

$$BC_{Ni(II)} = \frac{\Theta_{Ni(II)}}{1 - \Theta_{Ni(II)}} \exp(-2a\Theta_{Ni(II)}), \quad (5)$$

в котором (B) – константа адсорбционного равновесия, (a) – аттракционная постоянная.

Параметры (a) и (B), определенные из уравнения адсорбции Фрумкина, представлены в таблице.

Адсорбционные параметры, представленные в табл. 2, получены на основании зависимостей, приведенных на рис. 2.

Согласно данным таблицы 1 смещение потенциала ртутного электрода в область отрицательных значений (a) уменьшается, что свидетельствует о снижении притягательного взаимодействия между адсорбированными комплексами вида $Ni(dipy)_3^{2+} \cdot (NO_3)_2$. Причиной этого может быть уменьшение числа анионов NO_3^- (или пиррофосфат-ионов), находящихся в слое адсорби-

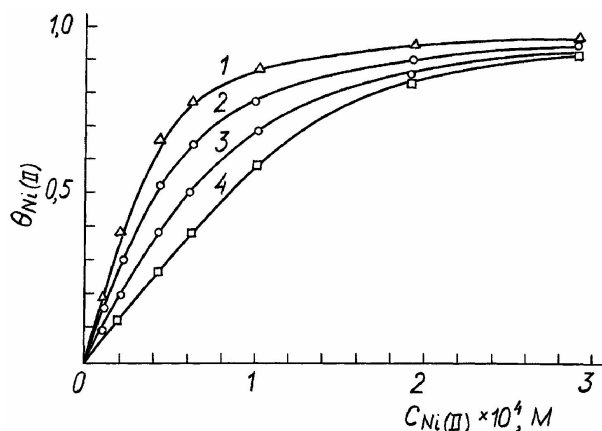


Рис. 1. Зависимость степени заполнения поверхности стационарного ртутного электрода комплексами

никеля (II) $\Theta_{Ni(II)}$ от концентрации трис-дипиридилных комплексов никеля (II) в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4}$ М $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, $1 \cdot 10^{-2}$ М $Na_4P_2O_7$, $1 \cdot 10^{-3}$ М 2,2'-дипиридила (2 М $NaNO_3$) при разных потенциалах электрода (В):
1 – -1,0; 2 – -0,9; 3 – -0,8; 4 – -0,7

Значения аттракционной постоянной (a) и константа адсорбционного равновесия (B) для адсорбции трис-дипиридилных комплексов никеля (II) из раствора, содержащего 10^{-4} М $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, 10^{-2} М $Na_4P_2O_7$ и разные концентрации 2,2'-дипиридила и никеля (II). (Фон 2 М $NaNO_3$, 25°C)

C_{dipy}, M	-E, В	a	$lg B (M^{-1})$
10^{-3}	0,7	1,04	3,63
	0,8	0,76	4,9
	0,9	0,74	4,09
	1,0	0,60	4,34
10^{-2}	0,7	1,35	2,38
	0,8	1,09	2,60
	0,9	0,58	3,05

рованных трис-дипиридилных комплексов никеля (II), с увеличением отрицательного значения E. Положительный заряд адсорбированных трис-дипиридилных комплексов никеля (II) обуславливает увеличение константы адсорбционного равновесия (B) при смещении E в отрицательном направлении.

Электровосстановлению анионов Те (IV) предшествует быстро протекающая химическая реакция протонирования при «квазидиффузионном» характере предельного тока. Наряду с реакциями протонирования следует учитывать роль

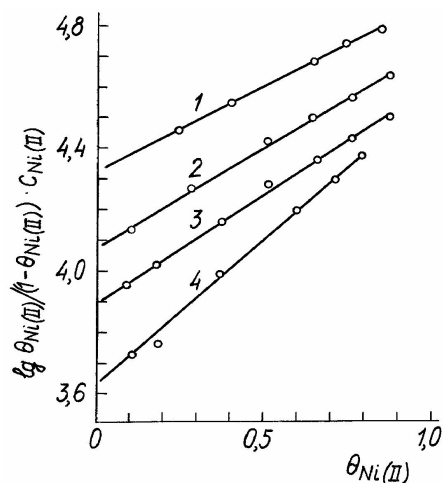


Рис. 2. Зависимости функции $lg \left[\frac{\Theta_{Ni(II)}}{1 - \Theta_{Ni(II)}} \cdot C_{Ni(II)} \right]$ от $\Theta_{Ni(II)}$,

полученные с растворами, содержащими 110^{-4} М $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, $1 \cdot 10^{-2}$ М $Na_4P_2O_7$, $1 \cdot 10^{-3}$ М 2,2'-дипиридила и разные концентрации трис-дипиридилных комплексов никеля (II) (2 М $NaNO_3$) при различных потенциалах стационарного ртутного электрода (В): 1 – -1,0; 2 – -0,9; 3 – -0,8; 4 – -0,7

катионов фонового электролита, которые оказывают влияние на равновесие и скорость протонирования.

В отличие от электрохимических реакций с катионами металлов Eu^{3+} и $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, на которые адсорбция 2,2'-дипиридила не оказывает влияния или приводит к ускорению электровосстановления, для катодных реакций с участием анионов $\text{Te}(\text{IV})$ адсорбция 2,2'-дипиридила ингибирует электродный процесс из-за уменьшения поверхностной активности протонодоноров (H_2O) или их вытеснения с поверхности электрода (рис. 3).

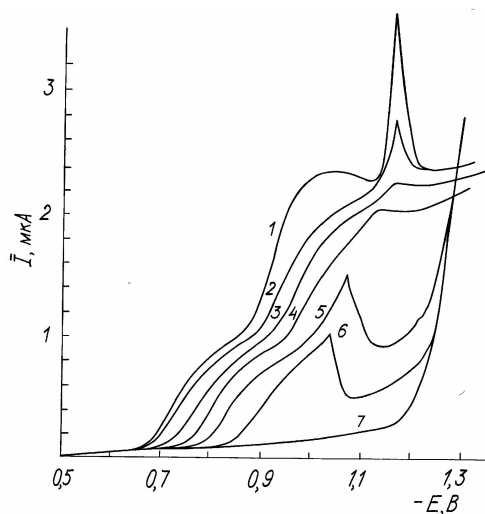


Рис. 3. Классические полярограммы электровосстановления $\text{Te}(\text{IV})$ $2 \cdot 10^{-4}$ М на р.к.э. в растворе 0,1 М NaF при разных концентрациях 2,2'-дипиридила (М): 1 – 0; 2 – $4 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2 \cdot 10^{-4}$; 4 – $7,4 \cdot 10^{-4}$; 5 – $2,8 \cdot 10^{-3}$; 6 – $4,4 \cdot 10^{-3}$; 7 – 10^{-2}

Это позволяет сделать вывод о том, что предшествующая химическая реакция протонирования протекает на поверхности электрода с участием специфически адсорбированных на электроде молекул воды [8].

Адсорбция трис-дипиридилных комплексов $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ при их небольших концентрациях в растворе 0,1 М NaF вызывает ускорение электровосстановления анионов $\text{Te}(\text{IV})$, которое обусловлено уменьшением абсолютной величины отрицательного Ψ' -потенциала. Однако при более высоких концентрациях $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ ($> 10^{-4}$ М), наблюдается торможение электровосстановления анионов $\text{Te}(\text{IV})$. Образование полислоистых структур из внешнесферных нейтрально заряженных комплексов $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$. (А) заметно усиливает ингибирующий эффект электровосстановления

$\text{Te}(\text{IV})$. Причиной наблюдаемого эффекта торможения может быть как удаление с поверхности протонодоноров, так и блокировка поверхности электрода конденсированными пленками из внешнесферных комплексов железа (II) [9].

Выводы

1. Установлено, что адсорбция 2,2'-дипиридила ускоряет медленную электрохимическую стадию, в которой участвуют специфически адсорбированные на ртути моно-пирофосфатные комплексы свинца (II), образующиеся в результате протекания предшествующей химической реакции.

2. Адсорбция трис-дипиридилных комплексов никеля (II) и его внешнесферных ассоциатов с анионами фонового электролита вызывает блокировку поверхности ртутного электрода без изменения $E_{1/2}$ электровосстановления комплексов свинца (II). Процесс электровосстановления пирофосфатных комплексов свинца (II) включает внутрисферную, немостиковую электрохимическую стадию, на которую не влияет изменение Ψ' -потенциала при адсорбции $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+}$.

3. Установлено, что адсорбция трис-дипиридилных комплексов подчиняется изотерме Фрумкина. Определены адсорбционные параметры: константа адсорбционного равновесия (В) и аттракционная постоянная (а).

4. Показано, что адсорбция 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина, а также внешнесферных ассоциатов $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ с анионами фонового электролита вызывает торможение электродного процесса с участием анионов $\text{Te}(\text{IV})$ из-за уменьшения поверхностной активности протонодоноров (H_2O), участвующих в поверхностной предшествующей химической реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стацюк В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25, №11. С. 1498-1502.
2. Стацюк В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1991. Т. 27, №1. С. 118-121.
3. Стацюк В.Н., Кравцов В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35, №1. С. 110-118.
4. Кондратьев В.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. 1982. Т. 18, №11. С. 1502-1509.
5. Кравцов В.И., Кондратьев В.В. // Электрохимия. 1992. Т. 28, №8. С. 1097-1108.
6. Кравцов В.И., Стацюк В.Н. // Электрохимия. 1997. Т. 33, №4. С. 409-416.
7. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. Москва: Наука, 1982. 260 с.

8. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. // Вестник НАН РК. 2001. №2. С. 25-34.

9. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. // J. New Mat. Electrochem.Systems. 2003. V. 1. P. 33-37.

Резюме

Гетероциклді аминдер 2,2'-пиридил, 1,10-фенантролин және олардың никель (II), темір (II) иондарымен кешендерінің сынап электродындағы қорғасын (II) және теллур (IV) аниондарының пирофосфатты кешендерінің электрлі тотықсыздануына бәсекелес адсорбциясының әсері анықталды.

Summary

Influence of competitive adsorption of heterocyclical amines 2,2'-dipyridil and 1,10-phenantrolyn and their complexes with ions of nickel (II) and iron (II) on electrodeposition of dipyrrophosphate complexes of lead (II) and tellurium (IV) anions at the mercury electrode was established.

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

Поступила 3.03.07г.