

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Е.А. МАМБЕТКАЗИЕВ

## ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Рассмотрены особенности потенциометрического и полярографического методов определения положения равновесия в объеме раствора в обратимых реакциях, осложненных специфической адсорбцией комплексов металлов.

Для установления механизма электродных реакций наряду с определением кинетических параметров важное место отводится получению надежных сведений о положении равновесия в объеме раствора в условиях проведения эксперимента. Среди электрохимических методов, позволяющих установить состав и устойчивость комплексов ионов металлов с органическими и неорганическими лигандами, особое место отводится полярографии и потенциометрии. Эти два метода имеют много общего при исследовании процессов комплексообразования в случае обратимых электродных реакций. При этом следует отметить, что использование полярографии и потенциометрии определяются конкретными целями и условиями эксперимента. Однако, несомненно то обстоятельство, что эти два метода во многом дополняют друг друга.

Использование потенциометрического метода позволяет определить с большей точностью значение равновесного потенциала, из которого можно получить независимую информацию о термодинамических параметрах положения равновесия для исследуемой системы. Потенциометрический метод в отличие от полярографии исключает использование коэффициентов диффузии для всех участвующих в процессе комплексообразования ионов и заряженных частиц. В том случае, когда в исследуемой системе значения констант устойчивости близки, а их равновесные концентрации сопоставимы, определение коэффициентов диффузии вызывает затруднения. Использование сведений, в которых представлены коэффициенты диффузии для исследуемых комплексных соединений, предполагает наличие адекватных экспериментальных условий, что не всегда выполняется.

Преимущество полярографического метода заключается в том, что этот метод может быть применен при использовании достаточно низких

концентраций иона комплексообразователя и широкого интервала концентрации лиганда, не изменяющего природу и ионную силу фонового электролита, обеспечивающего постоянство коэффициентов активности. Использование потенциометрии при столь низких концентрациях иона комплексообразователя, как правило, приводит к тому, что нернстовская зависимость в выбранных условиях может быть нарушена.

Важным условием использования полярографического и потенциометрического методов является обратимость электродной реакции. При использовании полярографии скорость обратимых электродных процессов определяется скоростью массопереноса участвующих в электродной реакции частиц, а зависимость между поверхностными концентрациями этих частиц и потенциалом электрода подчиняется уравнению Нернста. Следует отметить, что обратимые электродные процессы металл (амальгама металла) – комплексы металла, как правило, характерны для комплексов с определенными кинетическими характеристиками – эти комплексы должны быть лабильными с большими скоростями электрохимических и химических стадий, в отличие от инертных комплексов, при прохождении поляризующего тока не нарушаются.

При использовании полярографического метода наряду с массопереносом комплексов и атомов металла в ртуть, в общем случае, необходимо учитывать массоперенос частиц лиганда, которые могут освобождаться из координационной сферы разряжающегося на электроде комплекса. В том случае, когда концентрация свободного лиганда намного превосходит концентрацию комплексов металла в растворе и атомов металла в амальгаме, массоперенос лиганда можно не учитывать, поскольку его концентрация у поверхности электрода в указанных условиях при про-

хождении поляризующего тока практически не изменяется.

Наиболее существенным преимуществом потенциометрии над полярографией при исследовании комплексообразования – это отсутствие погрешностей, вызванных специфической адсорбцией комплексных соединений и реагирующих компонентов на поверхности электрода. Наличие специфической адсорбции компонентов раствора (лигандов и комплексов), поверхностная концентрация которых может существенно отличаться от концентрации в объеме раствора, заведомо приводит к ошибочным значениям констант устойчивости, которые по своему физическому смыслу не отражают положение равновесия в объеме раствора.

При условии, что катодная волна в отсутствии лиганда и в его присутствии в используемом индифферентном электролите остается обратимой с линейной зависимостью  $E - \lg I / (I_{d,k} - I)$ , отвечающей нернштковскому наклону  $2,3RT / zF$ . Для аква-комплексов  $Me_{aq}^{z+}$  и исследуемых комплексов  $MX_i$   $E_{1/2}$  может быть представлена уравнениями:

$$E_{1/2,eq} = E_{Me^{z+}/Me(Hg)}^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \left( \frac{D_{Me^{z+}}}{D_{Me}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$E_{1/2 MX_i} = E_{Me^{z+}/Me(Hg)}^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \sum_{i=0}^n \left( \frac{D_{MeX_i}}{D_{Me}} \right)^{1/2} \beta_i [X]^i \quad (2)$$

где  $D_{MX_i}$ ;  $D_{Me^{z+}}$ ;  $D_{Me}$  – коэффициенты диффузии соответственно комплексов металлов, аква-комплексов, атомов металла в ртути;  $\beta_i$  – суммарная константа устойчивости;  $[X]$  – концентрация свободного лиганда;  $I$  – средняя величина катодного фарадеевского тока р.к.э.;  $I_{d,k}$  – средняя величина предельного диффузионного тока.

Для комплексов  $MX_i$  величина  $I_{d,k}$  представлена уравнением Ильковича:

$$I_{d,k} = -0627zFm^{2/3}t^{1/2} \sum_{i=0}^n D^{1/2}_{MX_i} [MX_i] \quad (3)$$

Из уравнений (1,2) получаем значение для  $\Delta E_{1/2}$ :

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E_{1/2,eq} = -\frac{2,3RT}{zF} \lg \sum_{i=0}^n \left( \frac{D_{MeX_i}}{D_{Me^{z+}}} \right)^{1/2} \cdot \beta_i [X]^i \quad (4)$$

или уравнение:

$$\exp \left( -\frac{zF\Delta E_{1/2}}{RT} \right) = 1 + \left( \frac{D_{MeX}}{D_{Me^{z+}}} \right)^{1/2} \beta_1 [X] + \dots + \left( \frac{D_{MeX_n}}{D_{Me^{z+}}} \right)^{1/2} \beta_n [X]^n \quad (5)$$

Из уравнений 4,5 следует, что в процессе комплексообразования сдвиг  $E_{1/2}$  обратимой катодной волны, наблюдавшейся при введении в раствор лиганда X, определяется концентрацией лиганда, общей константой устойчивости  $\beta_i$  и значениями коэффициентов диффузии  $D_{MeX_i}$  и  $D_{Me^{z+}}$ . Константа устойчивости комплексов, полученных из зависимости  $E_{1/2}$  от  $[X]$  по уравнениям (4,5) согласуется с константами, полученными другими методами при условии, что образующие комплексы лиганды не склонны к сильно выраженной специфической адсорбции на поверхности ртутного электрода. Об этом свидетельствуют приведенные в таблице 1 значения констант устойчивости галогенидных комплексов свинца (II), которые определены полярографическим и другими методами.

Из таблицы 1 следует, что в случае сильной адсорбции лигандов, входящих в состав координационной сферы комплекса, из наблюдавшихся обратимых волн с использованием уравнений (4,5) получаются «кажущиеся» константы устойчивости [1-6], значения которых завышено по сравнению с константами, определенными потенциометрическим или другими методами. Аналогичные результаты были получены при анализе зависимостей потенциала полуволны и потенциала пика от концентрации свободного лиганда методом классической и переменнотоковой полярографии для обратимых катодных волн ионов Cd(II) и Tl(I) [7,8].

Влияние специфической адсорбции реагентов и продуктов электродной реакции впервые рассматривалось Брдичкой [9]. Специфическая адсорбция окисленной (O) или восстановленной (R) форм при осуществлении между ними электрохимической реакции приводит к изменению стадии массопереноса по сравнению с условием, когда специфическая адсорбция отсутствует.

В случае специфической адсорбции баланс массы для окисленной и восстановленной форм описывается уравнением [10]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0}{dt} &= -AD_0 \left( \frac{dC_0}{dx} \right)_{x=0} + \\ &+ d(A\Gamma_0)/dt = AD_R \left( \frac{dC_R}{dx} \right)_{x=0} + d(A\Gamma_K)/dt \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 1. Общие константы устойчивости галогенидных комплексов Pb(II)  $\beta_i(M^{-i})$ , определенные полярографическим и другими методами при 25°C

Лиганд	Метод	Фоновый электролит	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	Литература
$F^-$	Полярография	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,4	2,54	-	-	1
	Полярография	2,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,26	2,55	-	-	2
	Потенциометрия с Pb(Hg)	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,48	-	-	-	3
	Фторидный электрод	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,40	-	-	-	4
$Cl^-$	Полярография	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,18	1,18	1,90	-	4
	Полярография	2,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,18	1,15	1,49	-	1
	Потенциометрия с Pb(Hg)	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	0,90	1,36	1,45	-	5
$Br^-$	Полярография	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,40	2,30	3,30	-	4
	Потенциометрия с Pb(Hg)	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,04	1,45	2,23	1,54	5
$I^-$	Полярография	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	4	7,3	-	-	4
	Потенциометрия с Pb(Hg)	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,26	2,80	3,42	3,92	5
	Растворимость	1,0M(NaClO <sub>4</sub> )	1,5	2,68	-	-	6

Вместо уравнения, которое справедливо в отсутствие адсорбции:

$$inF = -AD_0 \left( \frac{dC_0}{dx} \right)_{x=0} = AD_R \left( \frac{dC_R}{dx} \right)_{x=0} \quad (7)$$

Адсорбционные величины в уравнении (6), которые содержат как поверхность (A), так и поверхностные концентрации ( $\Gamma$ ) могут быть представлены в виде:

$$d(A\Gamma_0)/dt = Ad\Gamma_0/dt + \Gamma_0 dA/dt \quad (8)$$

$$d(A\Gamma_R)/dt = Ad\Gamma_R/dt + \Gamma_R dA/dt \quad (9)$$

Из уравнений (8,9) следует, что первый член в правой части уравнений важен при использовании нестационарных методов, а второй отличается от нуля на электродах с зависящей от времени поверхности (нестационарные электроды).

Для нестационарных методов с линейной разверткой потенциала было показано, что слабая адсорбция исходного вещества (0) приводит к увеличению катодного тока и смещению его потенциала в область более отрицательных значений, тогда как сильная адсорбция вызывает появление послепика и увеличение его тока. Слабая адсорбция продуктов реакции (R) оказывает незначительное влияние на катодный ток, однако сильная адсорбция (R) приводит к появлению предпика на вольтамперных кривых.

Наиболее общая трактовка электрохимических реакций, осложненных адсорбцией окисленной и восстановленной форм в потенциостатических условиях дана в работах [11,12]. Авторы сделали важный вывод, что в уравнениях (8,9) член  $d\Gamma_i/dt$  является значительным в течение короткого времени, а не мгновенно, как отмечалось в работах [13].

Нестационарный характер диффузии при использовании капающего ртутного электрода обуславливает зависимость количества адсорбированного реагента от времени. Таким образом, согласно реакциям (6,7) при протекании обратимой электрохимической реакции на ртутном капающем электроде реагирующее вещество (0) расходуется тремя различными путями: в процессе диффузии в объеме раствора в виде продукта (R) и в процессах адсорбции в виде исходного вещества (0) и продукта (R). Изменение компонентов реакции у поверхности, ввиду появления новых способов расхода вещества, вызывает изменение величины тока обратимой волны и изменяет энергетику процесса, которая выражается в появлении предволн и послеволн.

Поскольку процесс электровосстановления является обратимым, то равновесие между адсорбированными компонентами  $O_{адс.}$  и  $R_{адс.}$  и не

адсорбированными О и R можно описать «стандартным поверхностным окислительно-восстановительным потенциалом  $E_2^0$ » и «стандартным объёмным окислительно-восстановительным потенциалом  $E_1^0$ » [14]. В равновесных условиях будут протекать обе реакции, которые могут быть представлены в виде двух уравнений Нернста:

$$E = E_1^0 + 2,3RT / zF \lg C_0 / C_R \quad (10)$$

$$\begin{aligned} E = E_2^0 + 2,3RT / zF \lg C_{0,\text{адс.}} / C_{R,\text{адс.}} = \\ = E_2^0 + 2,3RT / zF \lg \Gamma_0 / \Gamma_R \end{aligned} \quad (11)$$

Если адсорбция О и R подчиняется уравнению Ленгмюра, то величина поверхностного избытка  $\Gamma_0$  и  $\Gamma_R$  могут быть представлена следующими уравнениями [14]:

$$\Gamma_0 = B_0 C_0 \Gamma_s / (1 + B_0 C_0 + B_R C_R) \quad (12)$$

$$\Gamma_R = B_R C_R \Gamma_s / (1 + B_0 C_0 + B_R C_R), \quad (13)$$

где  $\Gamma_s$  – максимальная величина поверхностного избытка;  $C_0$  и  $C_R$  – объёмные концентрации. С учетом уравнений (12,13) уравнение (11) может быть представлено в виде:

$$E_2^0 = E_1^0 - 2,3RT / zF \lg B_0 / B_R, \quad (14)$$

Поскольку константа адсорбционного равновесия ( $B$ ) определяется величиной свободной энергии  $\Delta G^0$ , то уравнение (14) может быть записано следующим образом:

$$E_2^0 = E_1^0 - (\Delta G_0^0 - \Delta G_R^0) / zF \quad (15)$$

где  $\Delta G_0^0$  и  $\Delta G_R^0$  – стандартные величины свободной энергии адсорбции окисленной (О) и восстановленной (R) форм. Дальнейшее развитие представлений Брдички [1] нашло продолжение в работах Лавирона [15] и Гуиделли [16]. При описании совместной адсорбции (O) и (R) Гуиделли [16] использовал изотермы, в которых учитывалось взаимодействие реагента и продукта в адсорбированном слое:

$$B_0 C_0^S = \Theta_0 \exp(-2a_0 \Theta_0 - 2a_{0R} \Theta_R) / (1 - \Theta_0 - \Theta_R) \quad (16)$$

$$B_R C_R^S = \Theta_R \exp(-2a_R \Theta_R - 2a_{0R} \Theta_0) / (1 - \Theta_0 - \Theta_R), \quad (17)$$

где  $a_0$ ,  $a_R$ ,  $a_{0R}$  – аттракционные постоянные, характеризующие взаимодействие окисленной, восстановленной, окисленной и восстановленной форм друг с другом;  $\Theta_0 = \Gamma_0 / \Gamma^\infty$ ;  $\Theta_R = \Gamma_R / \Gamma^\infty$ ;  $C_0^S$  и  $C_R^S$  – концентрации реагентов и продуктов на внешней границе двойного электрического слоя.

Уравнение для сдвига потенциала полуволны адсорбционной волны имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{2,3RT}{zF} \left[ \lg \frac{B_R \Theta_0}{B_0 \Theta_R} + (-2a_0 R + 2a_0) \Theta_0 + \right. \\ \left. + (-2a_R + 2a_{0R}) \Theta_R \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Появление адсорбционных предволн и послеволн [16] зависит от состояния констант адсорбционного равновесия  $B_0$  и  $B_R$ . В случае сильной адсорбции продукта и реагента адсорбционная предволн может наблюдаться при условии, что  $B_R$  на два порядка превышает  $B_0$ . Аналогичным образом появление адсорбционной послеволны становится возможным, если  $B_0$  на два порядка больше, чем  $B_R$ . По мере сближения величин  $B_0$  и  $B_R$  адсорбционные волны стремятся сблизиться с основной волной и, наконец, когда  $B_0 = B_R$  полярографическая волна становится идентичной обратимой волне в отсутствии адсорбции, на которой отсутствуют предволны и послеволны.

Если величина свободной энергии исходного вещества превосходит лишь на порядок или меньше величину свободной энергии адсорбированного продукта реакции, то после волна размыта и проявляется нечетко. Это обстоятельство приводит к тому, что верхняя часть искажена, а криволинейная зависимость  $E - \lg I / I_{d,k} - I$  используемая для анализа на предмет определения параметров электрохимической реакции, не может служить однозначным критерием протекания квазиобратимой электрохимической реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bond A.M. Use of rapid a.c. polarography for the evaluation of complexes of sparingly soluble salts. Application to lead (II)-fluoride and lead (II) chloride systems // Anal. Chem Acta. 1971. V. 53. №1. P. 159-167.
2. Ahrland S. Enthalpy and entropy changes by formation of different types of complexes // Helv. Chem. Acta. 1967. V. 50. № 1. P. 306-318.
3. Bottari E. Ciavatta L. On the complex formation between lead (II) and fluoride ions // J. Nucl. Chem. 1965. V. 27. № 1. 133-141.
4. Bond A. M., Hester G. The validity of the polarographic determination of stability constants of metal ions with adsorbed ligands // J. Electroanalyst. Chem. 1971. V. 31. № 2. P. 417-485.
5. Федоров В.А., Шишин Л.П., Миронов В.Е. О влиянии ионной силы раствора на образование хлоридно-иодидных и бромидно-иодидных комплексов свинца (II) // Ж. неорг. химии 1972. Т. 17. № 6. С. 1616-1621.

6. Турьян Я. И. Состав и константы устойчивости иодистых комплексов свинца в водных растворах по данным растворимости // Ж. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 1. С. 162-168.
7. Bond A.M., Hefter G.J. Influence of anion-induced adsorption on half-wave potentials and other polarographic characteristics // J. Electroanalyt. Chem. 1973. V. 42. № 1. P. 1-23.
8. Bond A. M., Hefter G. The inequivalence of apparent polarographic and potentiometric stability constants for cadmium (II), bromide and iodide systems // J. Electroanalyt. Chem. 1976. V. 68. № 2. P. 203-216.
9. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Москва: Мир, 1965. 560 с.
10. Delahay D. Electrode processes without a priori separation of double-layer charging // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 7. P. 2373-2379.
11. Reinmuth W.H., Balasubramanian K. Effect of langmurian adsorption on potentiostatic relaxation of diffusion-limited reversible electrode reactions // J. Electroanalyt. Chem. 1972. V. 38. № 1. P. 79-94.
12. Reinmuth W.H., Balasubramanian K. Unified theory of reversible diffusion- limited electrode reactions with adsorption under potentiostatic conditions // J. Electroanalyt. Chem. 1972. V. 38. № 2. P. 271-281.
13. Delahay P., Holub K. Coupling of charging and faradic processes electrode admittange for reversible processes // J. Electroanalyt. Chem. 1968. V. 16. № 1. P. 131-136.
14. Heyrovsky M., Heyrovská R. Surface and volume redox processes difference between potentiometry and polarography // J. Electroanalyt. Chem. 1974. V. 51. № 1. P. 141-143.
15. Laviron E. A critical study of the factors causing the appearance of Brdichkas adsorption current influence of the interaction between the adsorbed molecules // J. Electroanalyt. Chem. 1975. V. 63. № 3. P. 245-261.
16. Guidelli R., Pergola F. Mathematical treatment of polarographic reversible adsorption waves and consideration on their origin // J. Electroanalyt. Chem. 1974. V. 84. № 2. P. 255-270.

### Резюме

Металл комплекстерінің өзіне тән адсорбциясымен күрделенген қайтымды реакцияларда ерітінді көлемінде потенциометрия және полярография әдістерімен анықталған тепе-тәндік жағдайының ерекшеліктері қарастырылды.

### Summary

Features of potentiometric and polarographic methods of equilibrium position determination of the convertible reactions in a solution volume complicated with the metals complexes specific adsorption have been considered.

Институт органического  
катализа и электрохимии  
им. Д.В. Сокольского,

Казахстанско-Американский  
Свободный университет  
г. Усть-Каменогорск

Поступила 25.01.10 г.