

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методом классической полярографии исследованы процессы ионизации ртутного капающего электрода на фонах 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  и 0,1 M  $\text{NaF}$  в присутствии 2,2'-дипиридила. Показано, что в интервале концентраций 2,2'-дипиридила от  $1,45 \cdot 10^{-3}$  M до  $1,00 \cdot 10^{-2}$  M процесс ионизации ртути протекает обратимо с образованием трисдипиридильных комплексов ртути (II). Константа устойчивости этого комплекса  $\lg \beta_3 = 19,1$ .

Наряду с катодными процессами электровосстановления дипиридильных комплексов ионов металлов, протекающих на ртутном капающем электроде, определенный интерес представляют анодные процессы ионизации материала электрода в присутствии 2,2'-дипиридила. В настоящем сообщении рассматриваются процессы ионизации ртутного капающего электрода в присутствии 2,2'-дипиридила.

Анодные полярограммы ионизации ртутного капающего электрода регистрировали полярографом ПУ-1 в термостатированной трёхэлектродной ячейке с ртутным дном, в качестве вспомогательного электрода, при  $20^\circ\text{C}$ . Индикаторным электродом служил ртутный капающий электрод (р.к.э.). Период капания регулировали с помощью электромагнитного реле при постоянной скорости истечения ртути. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида натрия.

Ионизацию ртутного капающего электрода исследовали на фонах 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  и 0,1 M  $\text{NaF}$ , в которых образуются практически только ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ , т.к. в таких растворах в присутствии металлической ртути выполняется соотношение [1]:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] : [\text{Hg}^{2+}] = 120:1 \quad (1)$$

В этом случае в отсутствии 2,2'-дипиридила при потенциалах более положительных, чем  $+0,4$  В наблюдается экспоненциальное увеличение анодного тока, соответствующее анодному растворению ртути с образованием ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ . На рис. 1 представлены классические полярограммы анодного растворения ртути в присутствии изменяющейся концентрации 2,2'-дипиридила на фоне 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ .

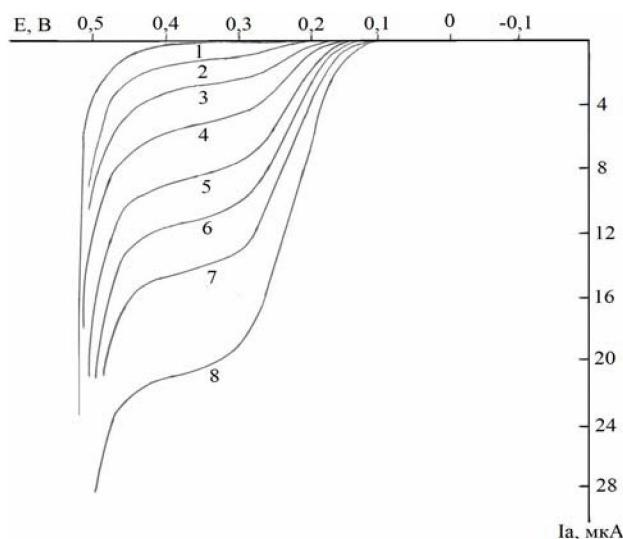


Рис. 1. Классические полярограммы анодного растворения ртути на фоне 0,1 M  $\text{NaNO}_3$   
при разных концентрациях  
2,2'-дипиридила (M): 1-0; 2- $4,7 \cdot 10^{-4}$ ; 3- $1,3 \cdot 10^{-3}$ ; 4- $2,6 \cdot 10^{-3}$ ; 5- $3,7 \cdot 10^{-3}$ ; 6- $5,7 \cdot 10^{-3}$ ; 7- $7,0 \cdot 10^{-3}$ ; 8- $1 \cdot 10^{-2}$

При введении в раствор рассматриваемых фоновых электролитов уже небольших концентраций 2,2'-дипиридила на классических полярограммах появляются анодные волны при менее положительных потенциалах (рис.1, кривые 2-6). Наличие в растворе 2,2'-дипиридила приводит к тому, что реакция:



сдвигается вправо вследствие образования более устойчивых комплексов двухвалентной ртути по сравнению с ионами одновалентной ртути. Согласно рис. 1 величина предельного тока анодной волны пропорциональна содержанию 2,2'-дипиридила в объеме раствора. Такая же зависимость величины предельного тока от концентрации 2,2'-дипиридила характерна и для фонового электролита 0,1 M NaF. Для всех исследуемых растворов зависимости  $\lg I_{\text{пр.}}$  от  $\lg t$  (рис.2), где  $t$  – период капания, регулируемый с помощью электромагнитного реле с точностью до 0,1 с., в интервале 1,1 ÷ 5,5 с, соответствует диффузионному процессу ( $\Delta \lg I_{\text{пр.}} / \Delta \lg t = 1/6$ ).

Потенциал полуволны для всех исследуемых концентраций 2,2'-дипиридила не зависит от периода капания. Отсюда следует, что окисление ртути в присутствии 2,2'-дипиридила протекает обратимо.

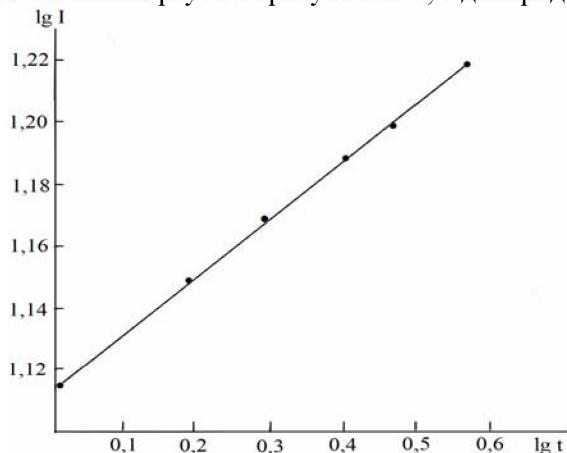


Рис.2. Зависимость величины логарифма предельного тока ионизации ртути от логарифма периода капания р.к.э. в растворе 0,1 M  $\text{NaNO}_3 + 10^{-2}$  M dipy

Смещение потенциала начала ионизации ртути в присутствии 2,2'-дипиридила в область менее положительных потенциалов связано с тем, что у поверхности ртутного капающего электрода образуются дипиридильные комплексы ртути. Координационная сфера по 2,2'-дипиридилу (p) вокруг иона  $\text{Hg}^{2+}$  комплексообразователя в общем может быть различной:



В этом случае суммарная константа устойчивости p – комплекса определяется уравнением:

$$\beta_p = \frac{[\text{Hg}(\text{dipy})_p^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{dipy}]^p} \quad (4)$$

Концентрация ионов  $\text{Hg}^{2+}$  на поверхности электрода определяется уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg [\text{Hg}^{2+}] \quad (5)$$

Подставив в уравнение (3) выражение для концентрации  $[\text{Hg}^{2+}]$  из уравнения (2) получим:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{[\text{Hg}(\text{dipy})_p^{2+}]_0}{\beta_p \cdot [\text{dipy}]_0^p} \quad (6)$$

Индекс «0» означает приэлектродную концентрацию. Величина полярографического тока при окислении ртути в присутствии 2,2'-дипиридила определяется диффузией 2,2'-дипиридила к поверхности электрода:

$$-I_d = 607_p^n D_{\text{dipy}}^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} ([\text{dipy}] - [\text{dipy}]_0) = -I_d - 607_p^n D_{\text{dipy}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [\text{dipy}]_0 \quad (7)$$

и диффузией дипиридильных комплексов от электрода:

$$-I = 607nD_{Hg(dipy)}^{1/2} t^{1/6} [Hg(dipy)]_p^{2+} \quad (8)$$

Подставив в уравнение (6) концентрации  $[dipy]$  и  $[Hg(dipy)]_0^{2+}$  из уравнений (7) и (8) получим:

$$E = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{[(607n/p)D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}]^p}{(607nD_{Hg(dipy)}^{1/2})^{2+} m^{2/3} t^{1/6}} \cdot \frac{-I}{(I_d - I)\beta_2} \quad (9)$$

при  $I=1/2$  потенциал полуволны диффузионного тока  $I_d - E_{1/2}$  равен

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{[(607n/p)D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}]^p}{(607nD_{Hg(dipy)}^{1/2})^{2+} m^{2/3} t^{1/6}} \cdot \frac{-1}{(-I_d/2)(-I_d/2)^p \beta_p} \quad (10)$$

Подставим в уравнение (10) значение для величины предельного тока

$$-I_d = (607n/p)D_{dipy}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [dipy] \quad (11)$$

и получим уравнение:

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{D_{dipy}^{1/2}}{D_{Hg(dipy)}^{1/2}} \cdot \frac{2^{(p-1)}}{\beta_p D_{dipy}^{p-1} p} \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что при наличии комплексообразования между образующимися в анодном процессе ионами ртути и 2,2'-дипиридилом потенциал полуволны будет сдвигаться в область менее положительных потенциалов, если  $p \geq 2$ . Исходя из уравнения (9) по зависимости  $E$  от  $\lg \frac{I}{(I_d - I)^p}$  можно установить состав комплексных частиц. Если принять, что образуются комплексы  $Hg(dipy)_2^{2+}$ , то отношение  $dE/d\lg \frac{I}{(I_d - I)^2}$  должно быть равно 29 мВ. Однако, полученные нами

данные не удовлетворяют условию обратимости:

$$dE/d\lg \frac{I}{(I_d - I)^2} = 44 \text{ мВ (p=2)} \quad (13)$$

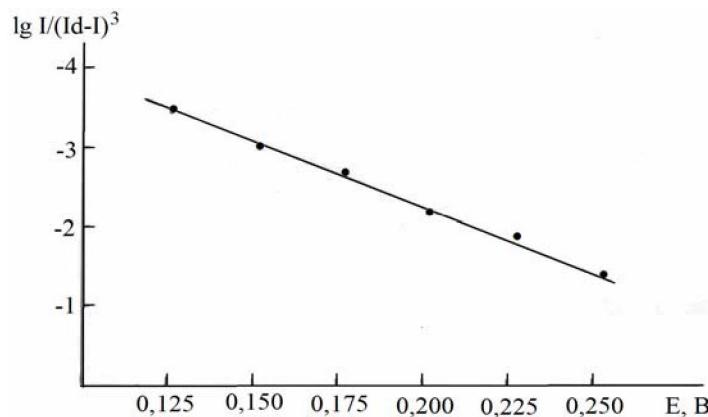


Рис. 3. Зависимость  $dE/d\lg \frac{I}{(I_d - I)^3}$  от потенциала (E) для анодного растворения ртути на фоне 0,1 M NaF

Следует отметить, что подобные зависимости с наклоном, превышающим теоретический, характерны для всех концентраций 2,2'-дипиридила на фоновых электролитах 0,1 М NaNO<sub>3</sub>, 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Однако наиболее подходящим фоновым электролитом для изучения внутрисферных дипиридильных комплексов является 0,1 М NaF. Остается предположить, что комплекс ионов ртути с молекулами 2,2'-дипиридила имеет состав  $Hg(dipy)_3^{2+}$ , т.е.  $p = 3$ . В этом случае экспериментальная зависимость  $E - lg \frac{I}{(I_d - I)^2}$  имеет наклон 30 мВ (рис.3), что удовлетворяет условию обратимости процесса ионизации ртути с образованием трисдипиридильных комплексов ртути (II).

Используя значение  $E_{Hg^{2+}}^0 = 0,642$  В (относительно нас. электрода AgCl) [2] и определив из экспериментальных классических полярограмм коэффициенты диффузии  $D_{dipy}^{1/2} = 2,84 \cdot 10^{-3}$  см·с<sup>-1</sup> и  $D_{Hg(dipy)_3^{2+}}^{1/2} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  см·с<sup>-1</sup> по уравнению (12) находим значение для константы  $lg \beta_3 = 19,1$ . Полученные константы согласуются с данными, представленными в работе [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир. 1965. 560 с.
- Козлов Ю.М., Бабич В.А. Синтез и комплексообразующие свойства комплексонов, производных диаминовых кислот // Ж. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1116-1121.
- Anderegg G. Pyridinderivate als komplexbildner V. Die metallkomplexe von 1,10-phenanthroline und 2, 2'-dipyridil // Helv. Chem Acta. 1963. V. 46, № 236. P. 2397-2401.

*Стациук В.Н., Фогель Л.А.*

#### ПОЛЯРОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ 2,2'-ДИПИРИДИЛМЕН СЫНАП (II) ИОНДАРЫНЫҢ КЕШЕН ТҮЗІЛУІН ЗЕРТТЕУ

2,2'-дипиридил қатысында 0,1 М NaNO<sub>3</sub> және 0,1 М NaF фондында сынап тамшылы электродының иондану үдерісі классикалық полярография әдісімен зерттелді. 2,2'-дипиридил концентрациясы  $1,45 \cdot 10^{-3}$  М бастап  $1,00 \cdot 10^{-2}$  М дейінгі аралықта сынап (II) үшдипирильді кешен түзілуіне байланысты сынаптың иондану үдерісі қайтымды болатыны анықталды. Бұл кешеннің тұрақтылық константасы –  $lg\beta_3=19,1$ .

*Statsjuk V. N, Fogel L.A.*

#### RESEARCH OF MERCURY (II) IONS COMPLEXATION WITH 2,2'-DIPYRIDIL BY THE METHOD OF POLAROGRAPHY

The mercury electrode ionisation in 0,1 M NaNO<sub>3</sub> and 0,1 M NaF supporting electrolytes at presence of 2,2'-dipyridil by the method of classical polarography was investigated. It is shown, that in the range of 2,2'-dipyridil concentration from 1,45 M to 1,00 M the process of mercury ionisation are reversible with formation of mercury (II) trisdipyridil complexes. The stability constant of this complex  $lg\beta_3 = 19,1$ .