

УДК 541.13:621.383

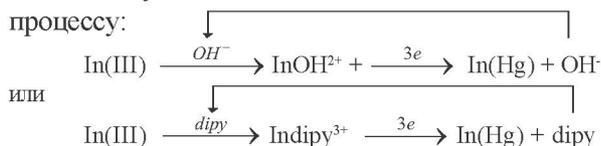
В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ

ВЛИЯНИЕ 2,2'-ДИПИРИДИЛА И ЭТИЛЕНДИАМИНА НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИНДИЯ (III) ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Исследовано влияние 2,2'-дипиридила и этилендиамина на электровосстановление ионов In(III) в цитратных растворах с рН от 2,2 до 4,5. Обнаружен каталитический эффект 2,2'-дипиридила на электровосстановление In(III) из цитратных растворов, обусловленное высокой адсорбционной способностью 2,2'-дипиридила и его комплексов на ртутном электроде.

Из литературных данных по полярографии In(III) известно, что скорость катодных процессов с участием ионов индия резко увеличивается в результате первой стадии комплексообразования с рядом неорганических анионов, в том числе гидроксил-ионами. Из экспериментальных данных, полученных Лосевым и Молодовым методами вольтамперометрии и меченных атомов [1], следует, что в слабокислых растворах в области потенциалов $-0,5 \div -0,6$ В (нас. к.э.) процессу разряда ионов индия на ртутном электроде предшествуют две химические реакции – образование гидроксокомплексов индия $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ с частичной их дегидратацией: $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{In}(\text{H}_2\text{O})_{5-x} + x\text{H}_2\text{O}$. Лосев и Молодов [1] предположили, что ускорение процесса дегидратации при переходе от иона $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ к иону $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ происходит вследствие ослабления связи ионов индия с молекулами воды из-за частичной нейтрализации заряда центрального иона и лабильности гидратной оболочки.

Ранее нами было установлено [2], что комплексообразование ионов индия с нейтральными молекулами 2,2'-дипиридила резко ускоряет процесс разряда ионов индия на ртутном каплюющем электроде с образованием амальгамы. Эти реакции могут соответствовать каталитическому процессу:



В работах [3,4] показано, что в кислых цитратных растворах ($\text{pH} \leq 2,0$) наблюдается электрокаталитическое восстановление ионов In(III) на ртутном катоде с участием комплексов $\text{InC}_6\text{H}_7\text{O}_7^{2+}$

и $\text{InC}_6\text{H}_6\text{O}_7^+$, которые образуются в результате поверхностных электродных реакций In^{3+} с адсорбированными анионами лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$. Образующийся в растворе комплекс $\text{InC}_6\text{H}_6\text{O}_7^+$ непосредственно не восстанавливается и его образование тормозит процесс. Дополнительное ингибирование возникает с ростом концентрации лимонной кислоты и ионов водорода, что может быть связано с конкурентной адсорбцией молекул лимонной кислоты.

Представляло интерес выяснить влияние 2,2'-дипиридила, который образует моно- и бисдипиридилные комплексы с ионами In(III) [5], на электровосстановление цитратных комплексов ионов In(III). Ранее было установлено, что 2,2'-дипиридил обладает способностью специфически адсорбироваться на поверхности электрода [6], индуцируя адсорбцию ионов In(III). На рис. 1 приведены классические полярограммы электровосстановления ионов In(III) на р.к.э. в растворе 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ при разных концентрациях 2,2'-дипиридила.

Согласно рис. 1 с увеличением концентрации 2,2'-дипиридила величина предельного тока волны электровосстановления ионов In(III) растет. Это хорошо видно из зависимости изменения величины предельного тока электровосстановления In(III) на фоне 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ от концентрации 2,2'-дипиридила (рис.2а). Согласно рис.2а в интервале концентраций от $3,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$ М величина предельного тока In(III) растет, а при более высоких концентрациях достигает практически постоянного значения. Анализ наблюдаемой волны в координатах \bar{I} от \sqrt{H} (высота ртутного столба) свидетельствует о диффузионной природе предельного тока ($\lg \bar{I}_{np} \lg H \approx 0,5$). Ана-

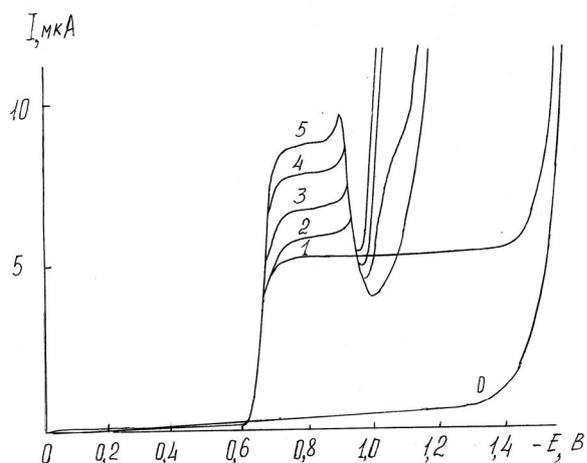


Рис. 1. Классические полярограммы электровосстановления In(III) $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ на р.к.э. в растворе $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ (кривая 0) при разных концентрация 2,2'-дипиридила (M): 1- 0 ; 2- $3,9 \cdot 10^{-4}$; 3- $9,5 \cdot 10^{-4}$; 4- $1,8 \cdot 10^{-3}$; 5- $3,3 \cdot 10^{-3}$; 6- $5,7 \cdot 10^{-3}$

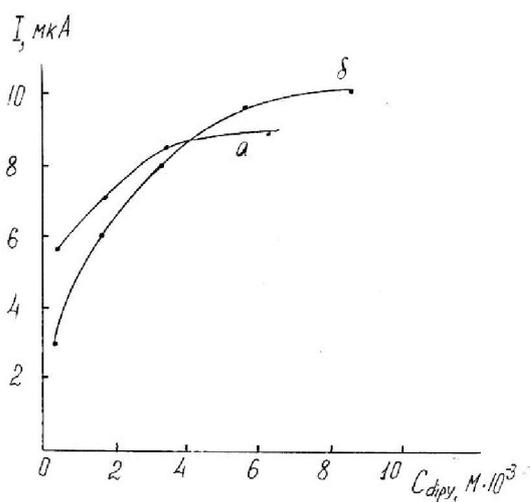


Рис. 2. Изменение величины тока электровосстановления In(III) от концентрации 2,2'-дипиридила в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ с разной концентрацией (M): а - $0,5$; б - $0,1$

логичный вывод сделан из зависимости $\lg \bar{I}$ от $1/T$, где T – температура в К), из которой определена энергия активации (Q) $\approx 7,2$ кДж. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что $E_{1/2}$ электровосстановления In(III) в $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ в присутствии 2,2'-дипиридила не зависит от периода капания ртутного электрода от 1,1 до 3,0 с. при изменении высоты ртутного столба от 82,5 до 44,5 см.

Полярографический анализ наблюдаемых волн в координатах $E - \lg \frac{\bar{I}}{I_{np} - \bar{I}}$ позволил сде-

лать вывод, что процесс электровосстановления на р.к.э. в растворе $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ в присутствии 2,2'-дипиридила протекает обратимо с участием трех электронов $(dE / d \lg \frac{\bar{I}}{I_{np} - \bar{I}}) = 20 \text{ мВ}$.

Аналогичный вывод сделан из переменноточковых полярограмм, ширина полупика которого равна $\approx 30 \text{ мВ}$. Следует отметить, что с увеличением концентрации 2,2'-дипиридила наряду с увеличением величины предельного тока наблюдается смещение $E_{1/2}$ электровосстановления In(III) в область более отрицательных потенциалов. Так, с увеличением концентрации от $4,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $E_{1/2}$ смещается на $\sim 20 \text{ мВ}$. Такое смещение $E_{1/2}$ может быть вызвано образованием в растворе комплексов In(III), содержащих во внутренней координационной сфере 2,2'-дипиридил.

Аналогичные кривые были получены в растворе $0,1 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ в присутствии 2,2'-дипиридила. Изменение величины предельного тока In(III) от концентрации 2,2'-дипиридила в этом растворе приведено на рис. 2б. Согласно рис. 2б увеличение величины тока In(III) от концентрации 2,2'-дипиридила в растворе $0,1 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ происходит в большей степени, чем это имеет место в растворе $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ (рис. 2а). Следует отметить, что величина предельного тока In(III) достигает постоянного значения на фоне $0,1 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ при концентрации $C_{\text{dipy}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, а в растворе $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ - $C_{\text{dipy}} \approx 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Полученные экспериментальные данные (рис. 2 а,б) свидетельствуют о влиянии концентрации цитрат-ионов на величину предельного тока электровосстановления In(III), что подтверждается изменением величины предельного тока In(III) от его концентрации в растворах $0,1 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ и $0,5 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ (рис. 3 а,б, кривые 1,2).

В отличие от цитратных растворов аммония с $\text{pH} = 4,5$ в $0,1 \text{ M}$ лимонной кислоте ($\text{pH} = 2,2$), величина предельного тока электровосстановления In(III) в присутствии 2,2'-дипиридила уменьшается (рис.4).

Наблюдаемое изменение величины предельного тока электровосстановления In(III) очевидно связано с уменьшением адсорбционной способности протонированной формы 2,2'-дипиридила (H_{dipy}^+) по сравнению с основной непротонированной формой (dipy). В растворе $0,1 \text{ M}$ лимонной

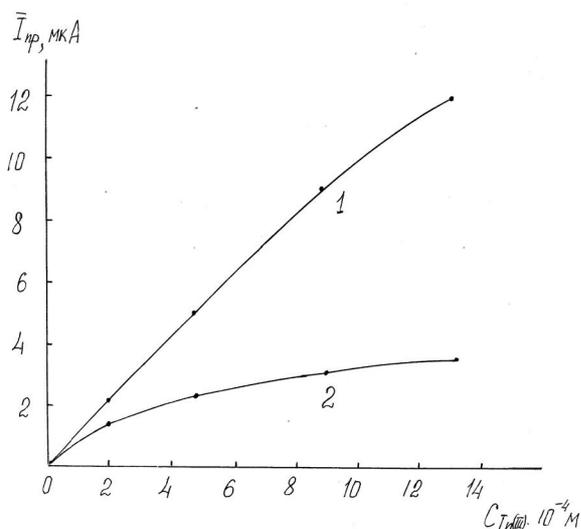


Рис. 3. Изменение величины предельного тока электровосстановления $\text{In}(\text{III})$ от концентрации в цитратных растворах: 1 – 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$; 2 – 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$

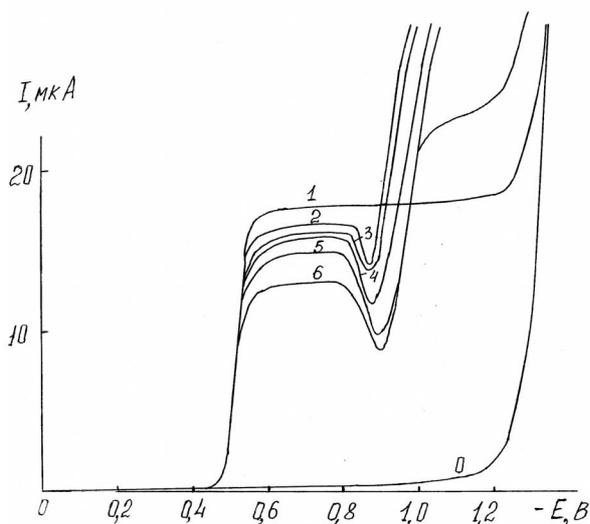


Рис. 4. Классические полярограммы электровосстановления $\text{In}(\text{III})$ $1 \cdot 10^{-3}$ М на р.к.э. в растворе 0,1 М лимонной кислоты (кривая 0) при разных концентрация 2,2'-дипиридила (М): 1-0; 2- $3,9 \cdot 10^{-4}$; 3- $9,5 \cdot 10^{-4}$; 4- $1,8 \cdot 10^{-3}$; 5- $3,3 \cdot 10^{-3}$; 6- $5,7 \cdot 10^{-3}$

кислоты превалирует протонированная форма 2,2'-дипиридила (H_{dipy}^+) ($pK_{\text{Hdipy}^+} = 4,4$).

Наряду с уменьшением адсорбционной способности 2,2'-дипиридила в кислой среде снижается его способность образовывать комплексные соединения с ионами $\text{In}(\text{III})$. Ранее нами было изучено комплексообразование ионов $\text{In}(\text{III})$ в 0,1 М NaNO_3 в интервале рН от 2,5 до 4,5 потенцио-

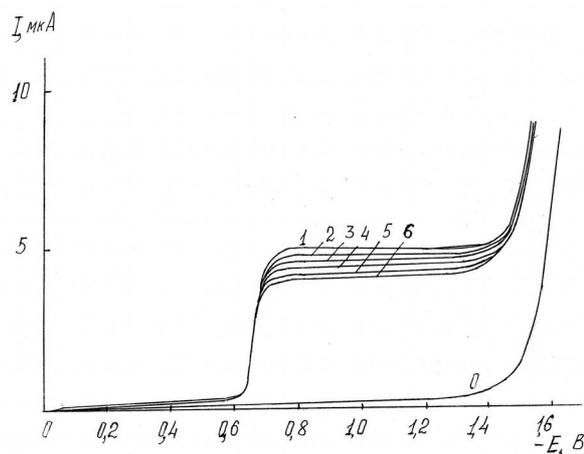


Рис. 5. Классические полярограммы электровосстановления $\text{In}(\text{III})$ $2 \cdot 10^{-3}$ М (кривая 1) на р.к.э. в растворе 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ (кривая 0) при разных концентрациях этилендиамина (М): 2- $3,9 \cdot 10^{-4}$; 3- $9,5 \cdot 10^{-4}$; 4- $1,8 \cdot 10^{-3}$; 5- $3,3 \cdot 10^{-3}$; 6- $5 \cdot 10^{-3}$

метрическим методом [5]. Из полученных данных следует, что ионы $\text{In}(\text{III})$ в интервале рН от 2,5 до 4,0 образуют преимущественно моно- и бисдипиридные комплексы с константами $\lg K_1 = 10^5 \text{ M}^{-1}$ и $\lg K_2 = 10^9 \text{ M}^{-2}$, а при более высоких значениях рН смешанные гидроксодипиридные комплексы $\text{In}(\text{OH})_2\text{dipy}$ и $\text{In}(\text{OH})_2(\text{dipy})_2$.

Для установления природы адсорбированных лигандов и комплексов на процесс электровосстановления смешанных цитратно-дипиридных комплексов $\text{In}(\text{III})$ на р.к.э. нами получены полярограммы $\text{In}(\text{III})$ в растворе 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ в присутствии этилендиамина. В отличие от 2,2'-дипиридила этилендиамин не обладает явно выраженной поверхностной активностью. Однако, также как и 2,2'-дипиридил, этилендиамин является бидентатным лигандом, образующим комплексные соединения с ионами индия (III), константы устойчивости которых сопоставимы с дипиридными комплексами индия (III) [7].

На рис. 5 приведены полярограммы электровосстановления индия (III) на р.к.э. в цитратном растворе для разных концентраций этилендиамина.

Согласно рис. 5 в отличие от 2,2'-дипиридила (рис. 2 а,б) величина предельного тока индия (III) уменьшается с увеличением концентрации этилендиамина.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что характер электродного процесса индия (III) зависит от способ-

ности лиганда адсорбироваться на электроде. Подобный эффект имеет место в случае анион-индуцированной адсорбции при электровосстановлении галогенидных комплексов индия (III), которые адсорбируются на поверхности ртутного электрода посредством специфически адсорбированных галогенид-ионов [7,8]. Однако в условиях, когда лиганд специфически не адсорбируется на р.к.э. несмотря на образование комплексов с ионами металлов в объеме раствора, адсорбция этих комплексов не происходит [9]. Сходные явления, по-видимому, имеют место при электровосстановлении смешанных этилендиаминных комплексов индия (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев В.В., Молодов А.И. Кинетика и механизм процессов разряда-ионизации индия // В. сб. Итоги науки и техники. 1972. Т.8. С.25-84.
2. Стацюк В.Н., Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И. Потенциометрическое исследование комплексов индия III на ртутном каплюющем электроде в присутствии 2,2'-дипиридила // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 3, С. 410-412.
3. Стрижов Н.К., Турьян Я.И., Кардашова К.М., Мадука Л.М. Исследование механизма возникновения полярографических каталитических токов в кислых растворах // Ж., общ. химии. 1978. Т. 48, № 3. С. 481-486.
4. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. Москва: Химия, 1980. 332 с.
5. Стацюк В.Н., Кравцов В.И., Мамбетказиев Е.А. Потенциометрическое исследование комплексов индия (III) с 2,2'-дипиридилом // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 8. С. 1195-1199.

6. Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И., Дамаскин Б.Б. Учет влияния адсорбции лигандов и комплексов при исследовании комплексообразования полярографическим методом I. Исследование адсорбции 2,2'-дипиридила на ртути из водных растворов KNO_3 // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 11. С. 1650-1654.

7. Perrin D.D. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Organic Ligands N.Y. Oxford: Pergamon Press, 1979. 807 с.

8. O'Dom G.W., Murray R.W. Chronopotentiometric measurement of indium (III) adsorption from thiocyanate medium // J. Electroanal. Chem. 1968. V. 16, № 3. P. 327-333.

9. Barclay D.J., Anson F.C. Some aspects of anion-induced adsorption of white metal cations on mercury // J. Electroanal. Chem. 1970. V. 28, № 1. P. 71-79.

Резюме

pH 2,2-4,5 аралығында цитрат ерітінділерінде In (III) иондарының электр тотықсыздануына 2,2' – дипиридил және этилендиаминнің әсері зерттелді. Сынап электродында 2,2' – дипиридилдің және оның комплекстерінің жоғары адсорбциялық қабілеттілігімен анықталатын цитрат ерітінділерінен In (III)-тің электр тотықсыздануына 2,2' – дипиридилдің каталитикалық әсері табылды.

Summary

Influence of 2,2'-dipyridil and ethylenediamin on electrodeposition of In(III) ions from citrate solutions with pH 2,2 - 4,5 is investigated. It is found out of 2,2'-dipyridil catalytic effect on electrodeposition of In(III) ions from citrate solutions, caused by high adsorbtion ability of 2,2'-dipyridil and its complexes on a mercury electrode.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г. Алматы
Поступила 05.06.2011 г.