

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Е.А. МАМБЕТКАЗИЕВ

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ВНЕШНЕСФЕРНОЙ АССОЦИАЦИИ НА АНИОН-ИНДУЦИРОВАННУЮ АДСОРБЦИЮ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Установлено, что адсорбционные эффекты, наблюдаемые при анион-индуцированной адсорбции галогенидных комплексов свинца (II) и кадмия (II) зависят от протекания гетерогенных химических реакций диспропорционирования нейтрально заряженных комплексов. Увеличение склонности катионов фонового электролита в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ к образованию внешнесферных ассоциатов способствует адсорбции отрицательно и положительно заряженных галогенидных катионов. Полученные экспериментальные данные находятся в согласии с статистико-термодинамическим методом определения состава адсорбционных слоев.

Многообразие и различная реакционная способность комплексов металлов в объёме раствора, у поверхности электрода в рамках проявления двойного электрического слоя и специфически адсорбированных на электроде, определяют сложный характер электродных реакций.

Среди наиболее интересных явлений, приводящих к глубокому изменению кинетики и механизма электродных реакций, является адсорбция лабильных галогенидных и псевдогалогенидных комплексов металлов [1-15]. Образование координационной связи $M-L_{\text{адс}}$ приводит к лабилизации координационной оболочки в адсорбированном комплексе и увеличивает вероятность мостикового переноса электронов. Принципиальным вопросом в этой связи является идентификация адсорбированных комплексов $ML_{\text{адс}}$, $ML(L_{\text{адс}})$, $ML_i(L_{\text{адс}})$, и комплексов с одинаковой координационной сферой в объёме ML , ML_2 , ML_i , проявляющими электрохимическую активность.

Наиболее интересные закономерности были установлены Ансоном [2,6,7,11] при, так называемой, анион-индуцированной адсорбции. Это явление состоит в резком повышении адсорбции комплексных частиц, которые могут находиться в растворе в ионной или в молекулярной форме в присутствии поверхностно-активных ионов. Важным следствием анион-индуцированной адсорбции является значительное ускорение (несколько порядков) электродных процессов с участием галогенидных комплексов. Анион-индуцированная адсорбция имеет место, как правило, в системах с ионами металлов с электронной конфигурацией d^{10} (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+}), присутствующих в растворе в виде комплексов, в координационной сфере которых содержится один или не-

сколько анионов (I^- , Br^- , SCN^- и др.). Эти анионы обладают ярко выраженными поверхностно активными свойствами.

Анион-индуцированная адсорбция по Ансону [6,7] представлена в виде координационного механизма, когда лиганд, специфически адсорбированный на электроде, способен входить в координационную сферу внутрисферного комплекса. Изложенное выше находится в согласии с суждениями Маркуса [16], который впервые показал, что сильно адсорбированные на поверхности электрода молекулы воды и ионы следует рассматривать как «внутреннюю координационную сферу» электрода. Сходная модель характерна внутрисферным активированным мостиковым комплексам, возникающим при протекании гомогенных реакций электронного переноса [17, 18].

Ансон [11] сделал вывод, что для бромидном и иодидных свинца (II) и кадмия (II) преимущественно адсорбированными являются нейтральные комплексы ML_2 , объёмная концентрация которых максимальна в точке максимальной адсорбции комплекса. Анион-индуцированная адсорбция нейтральных частиц ML_2 , связанных с адсорбированными лигандами, согласно «координационному» механизму может быть представлена в общем виде:



где $L = \text{Br}^-$, I^- ; $\text{Me} = \text{Cd}^{2+}$ и Pb^{2+}

Следует отметить, что представления Ансона [11] находятся в согласии с гомогенными реакциями комплексообразования ионов Cd^{2+} с галогенид-ионами [19-21]. С помощью прецизионных калориметрических измерений было ус-

Таблица 1. Термодинамические параметры процессов комплексообразования ионов Cd²⁺ с галогенид-ионами [19]

Лиганд		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
β_i	i=1	3,7±0,1	38,5±1	57,2±2	121±2
	2		170±10	220±20	600±200
	3		260±10	2100±200	(8,2±0,5)10 ⁴
	4			5000±500	(3,3±0,2)10 ⁶
$\Delta G \times 10^3$ (кал · моль ⁻¹)	1	0,78±0,02	2,16±0,02	2,40±0,02	2,84±0,01
	2		0,88±0,05	0,80±0,08	0,95±0,25
	3		0,25±0,06	1,34±0,11	2,91±0,30
	4			0,51±0,12	2,19±0,08
$\Delta H \times 10^3$ (кал · моль ⁻¹)	1	-1,02±0,05	-0,10±0,01	0,98±0,01	2,26±0,01
	2		-0,02±0,02	0,57±0,02	0,2±0,12
	3		-1,85±0,05	-1,72±0,03	0,73±0,14
	4		-	-0,30±0,03	3,81±0,03
ΔS^* (кал · моль ⁻¹ · град.)	1	6,0±0,2	6,90,1	4,7±0,1	2,0±0,1
	2		3,0±0,2	0,8±0,3	2,5±1,2
	3		7,0±0,3	10,2±0,5	7,3±1,5
	4		-	2,7±0,5	-5,5±0,4

становлено [19-21], что ступенчатые константы образования комплексов Cd²⁺ с Br⁻ и I⁻ аномально изменяются в следующем порядке: K₁>K₂<K₃>K₄. Из представленных в таблице 1 термодинамических параметров комплексообразования ионов Cd²⁺ с галогенид-ионами и в соответствии с зависимостью величины свободной энергии

от числа лигантов при ступенчатом комплексообразовании ионов Cd²⁺ с галогенид-ионами [19-21] можно сделать вывод, что «координационный» механизм [6,7] для анион-индукционной адсорбции в системе Cd(II)-бромид и Cd(II)-иодид является термодинамически обоснованным.

Согласно установленным в работе [19] закономерностям, приведенным в таблице 1 и на рис. 1, можно сделать вывод о протекании реакций диспропорционирования:



которые могут иметь место не только в объеме раствора, но и на поверхности электрода.

Мироновым [22] было установлено, что протекание реакции диспропорционирования для заряженных комплексов соединений кадмия (II) и свинца (II) с бромидами и роданидами зависит от природы катионов фонового электролита, которые образуют внешнесферные комплексы с внутрисферными отрицательно заряженными га-

логенидными комплексами. Увеличение склонности катионов фонового электролита в ряду: Li⁺, Na⁺, K⁺, Pb⁺, Cs⁺ к образованию внешнесферных ассоциатов способствует протеканию реакции диспропорционирования и, таким образом, приводит к уменьшению концентрации нейтральных комплексов CdI₂, CdBr₂, PbBr₂ и PbI₂.

Нельзя исключить, что изменение природы катионов фонового электролита в ряду Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ может оказаться на изменении координационной сферы адсорбированных комплексов. При этом уменьшается доля слабогидратированных, нейтрально заряженных комплексов ML₂ и увеличивается степень заполнения поверхности электрода положительно ML⁺ и отрицательно заряженными ML₃⁻ комплексами.

Изложенные выше суждения могут быть использованы при обсуждении классических полярограмм свинца (II) в растворах с разной природой катионов фонового электролита (рис. 2). Согласно рис. 2 на фоне KBr (кривая 2) зависимость $E - \lg I/I_d - I$ соответствует наклону 29 мВ, характерному для обратимых волн, тогда как аналогичная зависимость, полученная для полярограмм свинца (II) в растворе LiBr (кривая 1), заметно искажена и существенно отличается от кривой 2.

Отсюда следует, что вывод Ансона [11] о преимущественной адсорбции нейтрально заря-

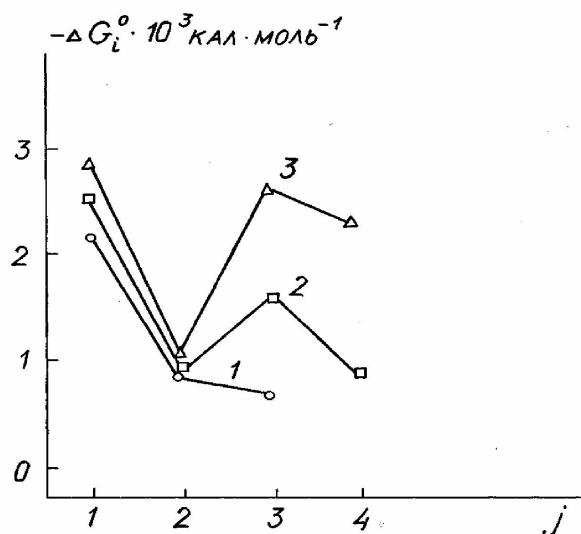


Рис. 1. Изменение величины свободной энергии образования галогенидных комплексов Cd(II) при ступенчатом комплексообразовании в электролитах, содержащих: 1 – хлорид-ионы; 2 – бромид-ионы; 3 – иодид-ионы

женных катионов типа ML_2 не является достаточно корректным, поскольку не позволяет объяснить тот факт, что на адсорбцию бромидов свинца (II) оказывает большое влияние природа катионов фонового электролита (рис.2).

Изложенные выше представления о влиянии процессов внешнесферной ассоциации на адсорбцию галогенидных комплексов свинца (II) и кадмия (II) в случае анион-индуцированной адсорбции находятся в согласии с представлениями о дискретном строении двойного электрического слоя и локальном изменении Ψ' - потенциала согласно статистико-термодинамическому методу [23, 24] определения состава адсорбированных комплексов. Так различие в условиях протекания электрохимической реакции при наличии и в отсутствии адсорбионных комплексов нельзя интерпретировать лишь изменением Ψ' - потенциала. Ионные комплексы, проникая внутрь гель-мольцевского слоя, изменяют, прежде всего, локальное значение потенциала в месте расположения центров реагирующих частиц. Это значение, как правило, существенно отличается от Ψ' – потенциала (по теории Гуи-Чепмена) и зависит не только от заряда адсорбированных ионов, но и от локальных диэлектрических свойств гель-мольцевского слоя [24].

Авторами [24] предложен экспериментальный метод оценки вероятности присутствия ион-

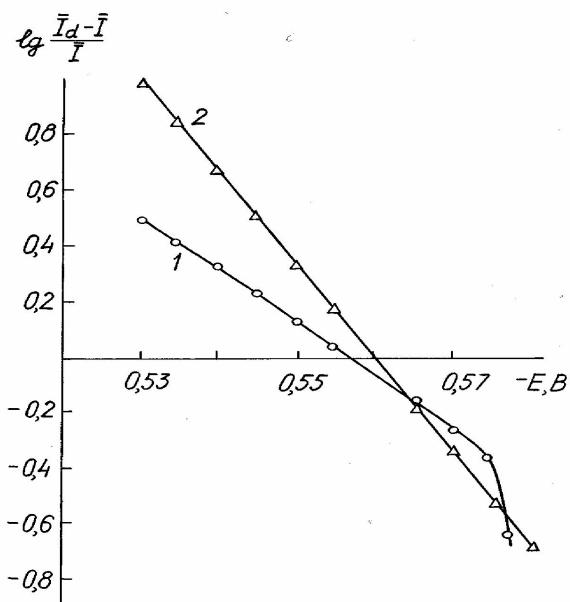


Рис. 2. Зависимость $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ для комплексов Pb(II) с Br⁻-ионами в растворе KBr (кривая 2) и LiBr (кривая 1)

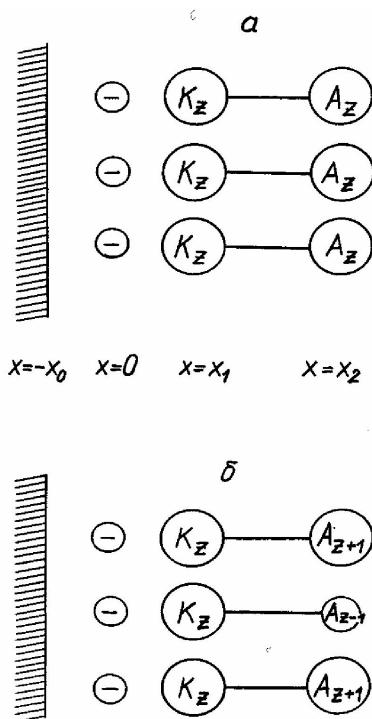


Рис. 3. Модельные структуры для адсорбированных комплексов на электроде
а – при адсорбции незаряженных комплексов
б – при адсорбции заряженных комплексов

ных комплексов заданного состава в адсорбированном слое. Две модельные структуры гель-мольцевского слоя с использованием этого метода приведены на рис. 3(а,б).

Плоскости $x = -x_0$ и $x = 0$ в обеих структурах соответствуют поверхности металла и адсорбционному слою анионов. Плоскость $x = x$ моделирует область локализации центров комплексов металла K_z в адсорбированном состоянии.

В плоскости $x = x_2$ предполагается нахождение центров анионов, которые входят в состав адсорбированных комплексов. Согласно рис.3 (конфигурация 3а) с каждым катионом K_z ассоциирован один анион A_z^- (заряд $-ez$), поэтому частицы, адсорбция которых индуцирована слоем анионов ($x = 0$), являются электрически нейтральными. Конфигурация (3б) отвечает смешанной адсорбции комплексов $K_z A_{z-1}^+$ и $K_z A_{z+1}^-$. Количество анионов A_{z-1}^- и A_{z+1}^- , которые присутствуют в адсорбированном слое, одинаково, поэтому средний заряд адсорбированных комплексных частиц, как и в конфигурации 3а, равен нулю. Предложенная конфигурация адсорбированных слоев позволяет сделать вывод о том, что в случае двухзарядных катионов металлов равный нулю средний заряд комплексных частиц в гель-мольцевском слое обеспечивается преимущественно равномерной адсорбцией однозарядных положительно и отрицательно заряженных комплексов. Что касается адсорбции нейтральных комплексов, то их адсорбция энергетически менее выгодна.

Образование комплексов металлов с галогенид-ионами и их адсорбция приводит к глубокому изменению кинетики и механизма электрохимических процессов [25-28]. При этом следует иметь в виду, что характер связи с электродом, его ориентация на поверхности электрода электрохимически активного комплекса различных электрохимических стадий одной и той многоэлектронной реакции может существенно отличаться [17]. В случае начальных электрохимических стадий процесса электроосаждения, при которых образуются промежуточные переходные комплексы, может иметь место внешнесферный или мостиковый внутрисферный механизм, тогда как для последней стадии катодного процесса осаждения, в результате которой образуются атомы металла, характерен непосредственный внутрисферный механизм.

Наличие мостиковых лигандов, входящих в состав адсорбированных на ртутном электроде комплексов Cd(II), Pb(II) [17] не исключает не мостиковый внутрисферный механизм переноса

электронов. Преобладающие на поверхности электрода, адсорбированные через лиганд комплексы, могут превращаться в электрохимические активные комплексы в результате быстрых предшествующих химических реакций, не исключающих протекания гетерогенных реакций диспропорционирования, с образованием связи металл-металл. Важная роль при этом отводится природе катионов фонового электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Myrray R.W., Gross D.J. Chronopotentiometric and chronocoulometric measurements of adsorption of lead and mercury (II) at mercury electrodes // *Analyt. Chem.* 1966. V. 38. № 3. P. 392-404.
2. Anson F.C., Christie J.H., Osteryoung R.A. A study of the adsorption of cadmium (II) on mercury from thiocyanate solutions by double potential-step chronocoulometry // *J. Electroanalyst. Chem.* 1967. V. 13. № 4. P. 343-353.
3. O'Dom G.W., Murray R.W. Instrument for functional readout of chronocoulometric data application to cadmium adsorption from iodide medium // *Analyt. Chem.* 1967. V. 39. № 1. P. 51-54.
4. O'Dom G.W., Murray R.W. Chronopotentiometric measurement of indium (III) adsorption from thiocyanate medium // *J. Electroanalyst. Chem.* 1968. V. 16. № 3. P. 327-333.
5. Timmer B., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells. Electrode reactions with specific adsorption of the electroactive species in the $Pb^{2+}/Pb(Hg)$ electrode // *J. Electroanalyst. Chem.* 1968. V. 16. № 1/2. P. 93-106.
6. Anson F.C., Barclay D.J. Anion induced adsorption cadmium (II) on mercury from iodide and bromide media // *Analyt. Chem.* 1968. V. 40. № 12. P. 1791-1798.
7. Barclay D.J., Anson F.C. The combined adsorption of cadmium (II) and thiosulfate on mercury // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 2. P. 438-442.
8. Kowalski Z., Anson F.C. Adsorption of cadmium (II) and Zn (II) on mercury induced by azide anions // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 9. P. 1208-1212.
9. Lauer G., Osteryoung R.A. Thiocyanate induced adsorption of zinc ion at the mercury electrode // *Analyt. Chem.* 1969. V. 41. № 13. P. 1882-1886.
10. Casselli M., Papoff P. Adsorption of lead (II) chloride by chronoamperometric measurements // *J. Electroanalyst. Chem.* 1969. V. 23. № 1. P. 41-53.
11. Barclay D.J., Anson F.C. Some aspects of anion-induced adsorption of white metal cations on mercury // *J. Electroanalyst. Chem.* 1970. V. 28. № 1. P. 71-79.
12. Турьян Я. Н., Стрижов И.К., Хосроева Д.А. Ли-ганд-индуцированная адсорбция в полярографии роданидных комплексов // Ж. общей химии. 1988. Т. 58. № 12. С. 2715-2718.
13. Bond A.M. Speculation on some effects of complexation and anion-induced adsorption on the polarography of indium in acidic halide and thiocyanate media // *J. Electrochem. Soc.* 1972. V. 119. № 11. P. 1503-1510.

14. Bond A.M., Hefter G.J. Influence of anion-induced adsorption on half-wave potentials and other polarographic characteristics // J. Electroanalyst. Chem. 1973. V. 42. № 1. P. 1-23.
15. Турьян Я.И., Рувинский О.Е., Стриженов Н.К., Хосроева Д.А. Идентификация прямой и лиганд-индущированной адсорбции комплексов металлов в ядре каталитических систем // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 919-924.
16. Маркус Р.А. Теория электронных переносов в электродных процессах / Основные вопросы современной и теоретической электрохимии. М: Мир, 1965. С. 1-20.
17. Кравцов В.И. Кинетика и механизм электродных реакций комплексов металлов в водных растворах электролитов // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 579-603.
18. Kravtsov V.I. Outer and inter sphere mechanisms of electrochemical steps of the metal complexes electrode reactions // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 69. № 2. P.125-131.
19. Gerding P. Thermochemical studies on metal complexes I. Free energy enthalpy and entropy changes for stepwise formation of cadmium (II) halide complexes in aqueous solutions at 25°C // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 1. P. 79-94.
20. Gerding P. Thermodynamical studios on metal complexes VI. The formation of some cadmium (II) complex systems at different ionic strengths // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 4. P. 1283-1296.
21. Gerding P., Jonson I. Thermochemical studies on metal complexes VII. Free energy, enthalpy and entropy changes for stepwise formation of cadmium (II) chloride and iodide complexes at different ionic strengths // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. № 7. P. 2247-2254.
22. Миронов В.Е. Внешнесферное взаимодействие в водных растворах комплексных соединений // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 6. С. 1110-1128.
23. Стацик В.Н., Крылов В.С., Мамбетказиев Е.А. К вопросу об электрохимическом определении механизма комплексообразования в растворах электролитов // Электрохимия. 1985. Т.21. № 3. С. 387-389.
24. Фиштик И.Ф., Крылов В.С. Электростатическая свободная энергия адсорбированных слоев, образованных комплексными ионами // Электрохимия. 1978. Т.14. № 11. С. 1625-1629.
25. Вагранюк В.Ф., Лошкарев Ю.М. Об идентификации механизма индуцированной ионом адсорбции при электровосстановлении ионов металлов // Электрохимия. 1978. Т.14. № 7. С. 1421 – 1424.
26. Лошкарев Ю.М., Вагранюк В.Ф. Эффект адсорбции комплекса при электровосстановлении катионов металлов / Полярография: Проблемы и перспективы. Рига, 1977. С.176-188.
27. Лошкарев М.А., Крюкова А.А., Лошкарев Ю.М., Дьяченко Т.Ф. Влияние ионов хлора на скорость электродных процессов в условиях адсорбции добавок на электродах / Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: МГУ, 1965. С. 380-389.
28. Лошкарев Ю.М., Вагранюк В.Ф. О роли адсорбированных комплексов металлов с органическими и неорганическими лигандами в электродных реакциях // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту, 1975. Т.4. С. 158-167.

Резюме

Корғасын (П) және кадмий (П) галогенидті комплекстерінің анион-индуцирленген адсорбциясы кезінде байқалған адсорбиялық эффектілердің нейтралды зарядталған комплекстердің диспропорциялануы тетерогенді химиялық реакцияларының жүруіне төуелді екендігі анықталды. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ қатарында фондық электролиттер катиондарының сыртында сфералық ассоциаттар түзуге бейімділігінің артуы теріс және он зарядталған галогенидті катиондардың адсорбциясына ықпалын тигіздеді. Алынған тәжірибелік нәтижелер статистика-термодинамикалық әдістермен анықталған адсорбциялық қабаттардың құрамымен сәйкестік тапқан.

Summary

It is established, that adsorption effects observable at anion-induced adsorption of lead (II) and cadmium (II) halogenide complexes depend on proceed of heterogeneous chemical reactions of disproportionation by neutrally charged complexes. The increase in propensity of the cations of supporting electrolyte in line: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ to formation of outer-sphere associations promotes adsorption negatively and positively charged halogenide cations. The received experimental data are in the consent with a statistical-thermodynamic method of determination of structure adsorption layers.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы
Казахстанско-Американский Свободный
университет,
г. Усть-Каменогорск*

Поступила 25.01.2010 г.