

УДК 541.13:621.383

В. Н. СТАЦЮК

КОСВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНКУРЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлена академиком НАН РК М. Ж. Журиновым)

Для нахождения и дифференцирования конкурентной специфической адсорбции гетероциклических аминов и их комплексов с ионами переходных металлов с разным составом внутренней и внешней координационных сфер предложена «индикаторная» реакция $\text{Eu}^3 \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ с внешнесферным механизмом переноса электронов.

Выяснение механизма влияния органических поверхностно-активных веществ (ОПАВ) на электродные процессы является приоритетной задачей современной электрохимии. Наряду с теоретической значимостью актуальность этой проблемы определяется широким применением ОПАВ в гидрометаллургии, гальванотехнике, химических источниках тока, в защите металлов от коррозии, составной частью ряда электрохимических методов.

Для успешного развития работ этого направления необходимы независимые, всесторонние исследования кинетики электроосаждения металлов и закономерностей адсорбции как участвующих, так и не участвующих в суммарной электродной реакции частиц с привлечением разнообразных электрохимических и неэлектрохимических методов. Специальное внимание должно быть уделено установлению состава и строения присутствующих в объеме и на поверхности электрода комплексов металлов с ОПАВ с разным составом внутренней и внешней координационных сфер, их роли в формировании адсорбционных структур разной природы и ориентации.

Однако решение этих проблемных вопросов становится возможным при дифференциации вклада каждого из компонентов раствора, в том числе потенциальных лигандов – ОПАВ и их комплексов с ионами металла в условиях конкурентной адсорбции на поверхности электрода.

Удобным объектом для определения вклада ОПАВ и их комплексов с ионами металлов на кинетику и механизм электродной реакции могут служить гидрофобные гетероциклические амины (2,2'-дипиридилил, 1,10-фenantролин, их изомеры) и комплексы ионов металлов с ними. Наличие сопряженных π -электронных связей в

этих соединениях приводит к тому, что адсорбция 2,2'-дипиридила происходит в двух различных положениях: плоско при положительных зарядах электрода и наклонном или вертикальном при отрицательных зарядах. При плоской ориентации адсорбированных молекул 2,2'-дипиридила становится возможным донорно-акцепторное взаимодействие, обусловленное переходом π -электронов на уровни зоны проводимости металла, названное π -электронным взаимодействием [1–3].

Максимальное разделение атомов азота в молекуле 2,2'-дипиридила благоприятствует взаимодействию π -электронов кольца с поверхностью электрода в ряду: $4,4' > 3,3' > 2,2'$ -дипиридила [3]. Сходные электронные взаимодействия с металлической поверхностью имеют место для 1,10-фenantролина. Однако, в отличии от 2,2'-дипиридила для адсорбции 1,10-фenantролина характерна полислойная адсорбция (конденсированные слои) [4]. При образовании комплексов с этими соединениями участвуют π -электронные дативные связи. Благодаря электроноакцепторным свойствам гетероциклических аминов, наличие обратных дативных связей $\pi(M \rightarrow L)$ с ионами металлов обеспечивает высокий эффективный заряд и приводит к стабилизации низших валентных состояний на ионе комплексообразователе [5]. Традиционно используемые электрохимические методы (ёмкостные, электрокапиллярные, хронокулонометрические и др.) не позволяют получить однозначной информации о вкладе гетероциклических аминов и их комплексов с ионами металлов при исследовании адсорбционных процессов из-за их сходного влияния на измеряемые параметры.

Наиболее информативной может быть необратимая электрохимическая реакция, скорость протекания которой определяется строением

двойного электрического слоя и величиной Ψ' -потенциала, исходные и конечные продукты которой не вступают в реакции комплексообразования с компонентами исследуемого раствора. Экспериментально установлено, что для исследуемых растворов, содержащих гетероциклические амины, этим условиям удовлетворяет необратимая электрохимическая реакция $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ [6]. Наличие в растворе основной формы 2,2'-дипиридила не изменяет $E_{1/2}$ волны восстановления Eu^{3+} и наклон волны b_k . Однако при уменьшении pH раствора с увеличением концентрации протонированной формы дипиридила Hdipy^+ $E_{1/2}$ волны электровосстановления Eu^{3+} смещается в область отрицательных потенциалов, что обусловлено адсорбцией протонированной формы Hdipy^+ , приводящей к уменьшению абсолютной величины отрицательного Ψ' -потенциала. Зависимость $E_{1/2}$ электровосстановления Eu^{3+} в присутствии 2,2'-дипиридила от pH приведена на рис. 1.

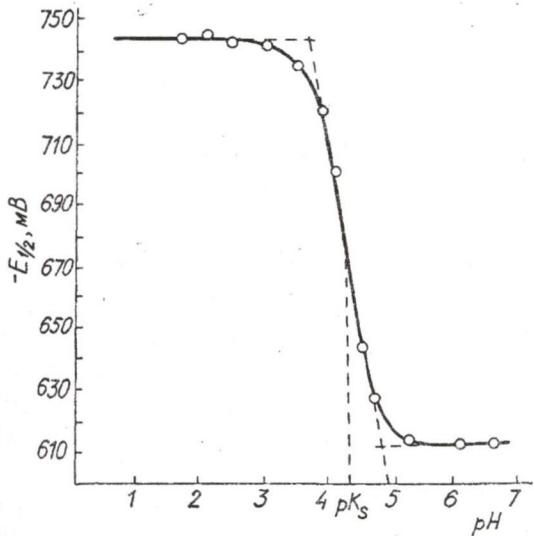


Рис. 1. Изменение $E_{1/2}$ электровосстановления $\text{Eu}^{3+} 10^{-4} \text{M}$ на р.к.э. в растворе $0,1 \text{ M NaCl} + 5 \cdot 10^{-5} \text{ M } 2,2'\text{-dipy}$ при разных pH

Значение $\text{pH}_{1/2}$ соответствует поверхностной константе протонирования дипиридила pK^S [6]. Установлено, что значения pK^S зависят от концентрации и природы фонового электролита. Полученные значения pK^S находятся в согласии с константами протонирования 2,2'-дипиридила, полученными по методу Майрановского-Галюса [7-9].

Подобно протонированной форме Hdipy^+ положительно заряженные моно-дипиридиильные и моно-фенантролиновые комплексы переходных

металлов Zn(II) , Ni(II) , Co(II) , Fe(II) и Mn(II) , которые образуются в объеме раствора при недостатке лиганда $C_L < C_{\text{Me(II)}}$, тормозят электровосстановление Eu^{3+} , смещающая $E_{1/2}$ в область более отрицательных значений с увеличением b_k . Величина предельного тока волны Eu^{3+} в этих условиях практически не изменяется. Как для моно-дипиридиильных, так и для моно-фенантролиновых комплексов наблюдается линейная зависимость $E_{1/2}$ от концентрации комплекса (рис. 2).

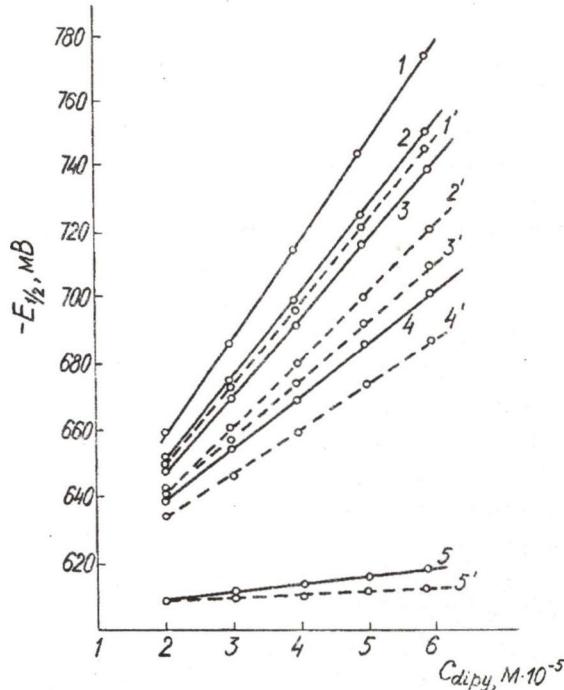


Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ волны разряда ионов $\text{Eu}^{3+} 10^{-4} \text{M}$ на р.к.э. в растворе $0,1 \text{ M NaCl}$ от концентрации 1,10-фенантролина (сплошные кривые 1-5) и 2,2'-дипиридила (пунктирные кривые 1'-5') в присутствии двухзарядных ионов металлов: 1,1' – Zn ; 2,2' – Ni ; 3,3' – Co ; 4,4' – Fe ; 5,5' – Mn

Величина этого эффекта для моно-дипиридиильных и моно-фенантролиновых комплексов возрастает в последовательности: $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)}$, что указывает на одну и ту же природу наблюдаемого явления, тогда как устойчивость ($\lg K_i$) моно-дипиридиильных и моно-фенантролиновых комплексов изменяется в ряду: $\text{Mn} < \text{Fe(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)}$. Отсюда следует, что торможение восстановления Eu^{3+} обусловлено не только увеличением концентрации комплексов и соответственно степени заполнения ими поверхности электрода, но и изменением эффективного положительного заряда

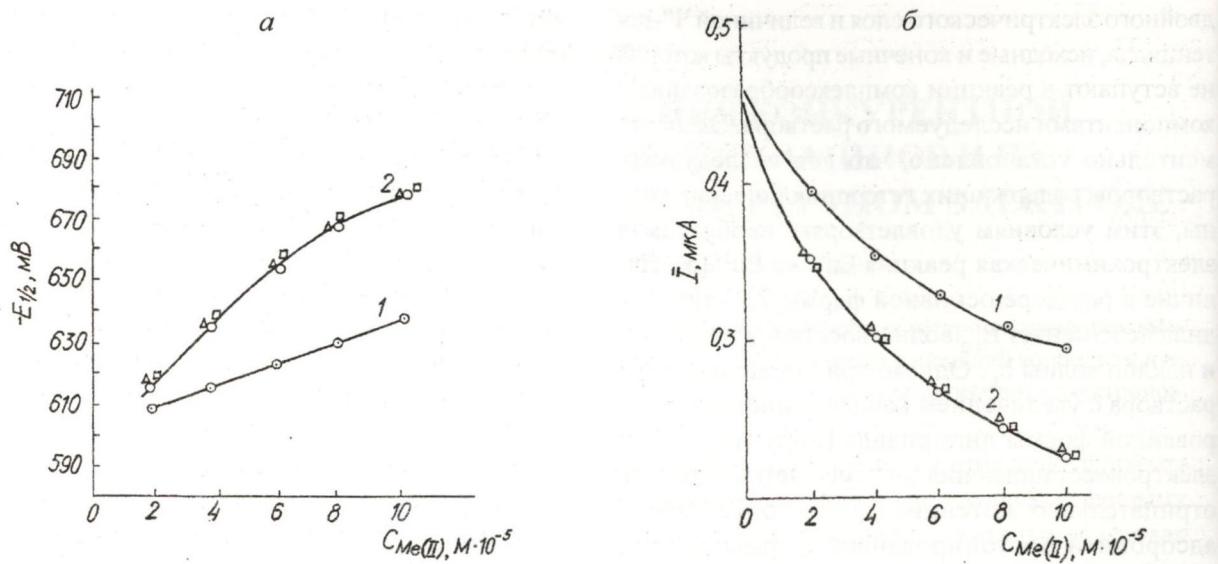


Рис. 3. Изменение $E_{1/2}$ (а) и предельного тока (б) волны электровосстановления $\text{Eu}^{3+} 10^{-4}\text{M}$ на р.к.э. в растворе 0,1 М NaCl + 10^{-2} М 2,2'-dipy для ионов Mn(II) (кривая 1) и Ni(II), Fe(II), Co(II), Zn(II) (кривая 2) от их концентрации (M)

иона комплексообразователя вследствие переноса π -электронов от адсорбированного лиганда к иону металла. В отличие от исследуемых ионов переходных металлов у ионов Zn(II), имеющих полностью заполненную d-оболочку, такой перенос отсутствует [10].

При адсорбции комплексов $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+}$ (Me^{2+} : Zn, Fe, Co, Ni), которые образуются в растворе при избытке 2,2'-дипиридила $C_L > C_{\text{Me}(\text{II})}$, смещение $E_{1/2}$ в область отрицательных потенциалов и уменьшение величины предельного тока волны Eu^{3+} не зависит от природы иона комплексообразователя (рис. 3, а, б, кривая 2).

Искключение составляет адсорбция дипиридильных комплексов Mn(II) (рис. 3, а, б, кривая 1). Ионы Mn^{2+} образуют с 2,2'-дипиридилом термодинамически неустойчивые комплексы, поэтому концентрация комплекса $\text{Mn}(\text{dipy})_3^{2+}$ в исследуемом растворе незначительна.

При адсорбции трис-дипиридильных комплексов не происходит изменения состава их внутренней координационной сферы, поэтому распределение зарядов в адсорбированных сферически симметричных комплексах $\text{Me}(\text{dipy})_3^{2+}$ не оказывает влияние на Ψ' -потенциал, а следовательно, и на $E_{1/2}$ волны разряда Eu^{3+} , в отличие от адсорбции сферически несимметричных моно-дипиридильных комплексов, для которых распределение заряда внутри комплекса влияет на Ψ' -потенциал и на $E_{1/2}$ волны разряда Eu^{3+} [11].

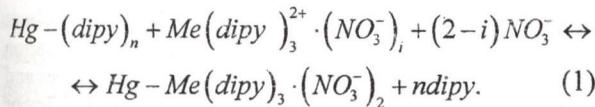
Аналогичный эффект на изменение $E_{1/2}$ и величину предельного тока Eu^{3+} наблюдается при адсорбции трис-фенантролиновых комплексов переходных металлов. Однако, наличие несвязанного в комплекс 1,10-фенантролина, образующего при адсорбции конденсированные слои, приводит к ослаблению торможения электровосстановления Eu^{3+} адсорбированными комплексами из-за вытеснения их с поверхности электрода молекулами 1,10-фенантролина.

Важная информация об адсорбционной способности фенантролиновых комплексов переходных металлов получена из анодных волн окисления Eu^{2+} . С увеличением концентрации 1,10-фенантролина в растворе, содержащем постоянную концентрацию ионов переходных металлов и ионы Eu^{2+} , наблюдается сдвиг волн окисления Eu^{2+} в область более положительных потенциалов. Это связано с тем, что адсорбция положительно заряженных фенантролиновых комплексов ионов металлов делает Ψ' -потенциал более положительным, что затрудняет подход катионов Eu^{2+} к поверхности электрода и тем самым замедляет электроокисление катионов. Это явление подобно торможению восстановления анионов при увеличении абсолютной величины отрицательного Ψ' -потенциала [12].

Характер торможения процесса электровосстановления Eu^{3+} трис-дипиридильными комплексами переходных металлов зависит от природы и концентрации фоновых электролитов [13].

Смещение $E_{1/2}$ волны восстановления Eu^{3+} в отрицательном направлении в ряду: 1–2 M $\text{NaNO}_3 \approx 0,1 \text{ M NaClO}_4 < 0,1 \text{ M NaNO}_3 < 0,1 \text{ M NaCl}$ свидетельствует в пользу адсорбции на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода положительно заряженных комплексов $\text{Me(dipy)}_3^{2+}(\text{A}^-)_i$ ($i = 0, 1$), где $\text{A}^-: \text{NO}_3^-$ и Cl^- . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что конкурентная адсорбция трис-дипиридильных комплексов переходных металлов и молекул 2,2'-дипиридила осложняется участием в ней анионов фонового электролита и имеет место как в области отрицательных зарядов поверхности электрода, где расположена волна электровосстановления Eu^{3+} , так и в области её положительных зарядов, где проявляется нефарадеевская «предволнна».

При блокировке поверхности ртутного электрода трис-дипиридильными комплексами переходных металлов Me(dipy)_3^{2+} ($\text{Me}: \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) адсорбционный слой содержит электронейтральные комплексы $\text{Me(dipy)}_3^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$, взаимное расположение положительно и отрицательно заряженных фрагментов которых обеспечивает притягательное взаимодействие между комплексами. Такая предпочтительная адсорбция в виде внешнесферных ассоциатов делает невозможным перенос электронов от ртути к катионам Eu^{3+} . В растворе 1–2 M NaNO_3 при $C_{\text{dipy}} > C_{\text{Ni(II)}}$ поверхность ртутного электрода заполнена молекулами 2,2'-дипиридила, однако с увеличением концентрации Me(dipy)_3^{2+} происходит вытеснение адсорбированных молекул 2,2'-дипиридила в соответствии с уравнением (1):



Изменения на классических полярограммах Eu^{3+} , вызванные адсорбцией дипиридильных

комплексов с разной природой и концентрацией анионов фонового электролита, находятся в согласии с изменением ёмкости двойного электрического слоя. На положительно заряженной поверхности ртути наиболее вероятна адсорбция внешнесферных комплексов $\text{Me(dipy)}_3^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$, ориентированных к ртути нитрат ионами. Это обуславливает их близкое расположение к положительно заряженной поверхности ртутного электрода, что проявляется в высоких значениях ёмкости двойного слоя, наблюдаемых при положительных зарядах поверхности ртутного электрода, которые увеличиваются с ростом $C_{\text{Me(II)}}$. С уменьшением положительного заряда ртутного электрода и изменением его знака при смещении потенциала в отрицательном направлении становится более выгодной ориентация внешнесферных комплексов $\text{Me(dipy)}_3^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$, при которой они взаимодействуют с ртутью через координированные молекулы 2,2'-дипиридила. При этом существенно увеличивается расстояние между поверхностью ртутного электрода и положительно заряженными ионами Me(II) , что вызывает резкое уменьшение ёмкости двойного электрического слоя в области $E \approx -(0,35-0,5) \text{ В}$, а также изменение величины ёмкостного тока, проявляющегося в появлении «предволнны». Из полученных данных оценены количественные характеристики адсорбированных на поверхности электрода комплексов Ni(II) с использованием уравнения:

$$\Gamma_{\text{Ni(II)}} = 0,74D^{1/2}t^{1/2}C_{\text{Ni(II)}}, \quad (2)$$

которое связывает концентрацию адсорбированных на поверхности электрода дипиридильных комплексов никеля (II) $\Gamma_{\text{Ni(II)}}$ (моль/см²) с их коэффициентом диффузии в растворе $D(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$, концентрацией в растворе $C_{\text{Ni(II)}}$ (моль/см³) и периодом капания ртутного электрода (t).

Таблица 1. Значения $\Gamma_{\text{Ni(II)}}$, рассчитанные по уравнению (1) для концентраций $C_{\text{Ni(II)}}$, при которых наблюдалось прекращение процесса электровосстановления Eu^{3+} [13]

$C_{\text{Ni(II)}}$, (моль/см ³)	C_{dipy} , M	Фоновый электролит	t , с	$-E$, В	$\Gamma_{\text{Ni(II)}}$, моль/см ²
$3,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	0,1 и 1 M NaNO_3	4,4	0,5–1,0	$1,11 \cdot 10^{-9}$
$4,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0,1 M NaNO_3	4,4	0,9–1,0	$1,62 \cdot 10^{-9}$
$3,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	1 M NaNO_3	4,4	0,8–1,0	$1,11 \cdot 10^{-9}$
$1,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	1 M NaNO_3	12	0,9–1,0	$1,01 \cdot 10^{-9}$
Среднее					$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$

Используя среднее значение $\Gamma_{Ni(II)} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/см², получаем:

$$\Delta S = 10^{16} / \left(\Gamma_{Ni(II)} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \right) = 14 \text{ \AA}^2, \quad (3)$$

где ΔS – размер площадки поверхности ртутного электрода, которая приходится на один адсорбированный комплекс никеля(II) при полной блокировке ими поверхности электрода. Эта величина $\Delta S = 14 \text{ \AA}^2$ меньше ΔS в пределах монослоя

для молекул 2,2'-дипиридила $\Delta S = 70 \text{ \AA}^2$. Отсюда можно сделать вывод, что при полной блокировке поверхности ртутного электрода имеет место адсорбция, обеспечивающая притягательной взаимодействие между комплексами.

Выводы

1. Предложена «индикаторная» электрохимическая реакция $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$, которая позволяет получить информацию о специфической адсорбции основной и протонированной форм 2,2'-дипиридила, 1,10-фенантролина и их комплексов с ионами металлов разной природы с отличающимся составом внутренней и внешней координационных сфер.

2. Установлено, что специфическая адсорбция основных форм используемых гетероциклических аминов не оказывает влияния на характер электрохимической реакции $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{2+}$, тогда как протонированные формы этих соединений моно-дипиридильные и моно-фенантролиновые комплексы переходных металлов Me^{2+} в ряду $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Zn}$ ингибируют эту реакцию.

3. Адсорбция координационно-насыщенных трис-дипиридильных комплексов Me^{2+} ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) не зависит от природы иона комплексообразователя. Внешнесферные ассоциаты, адсорбируясь на поверхности электрода, изменяют структуру и ориентацию адсорбционных слоев (полислойная адсорбция), препятствуют переходу электронов от электрода на реагирующий ион.

ЛИТЕРАТУРА

- Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б., Жданов С.И., Каганович Р.И., Шалдыбаева А.М., Ахметов Н.К., Стациук В.Н. / XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. М., 1975. № 3. С. 269-270.
- Ахметов Н.К., Каганович Р.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 2. С. 280-284.
- Ахметов Н.К., Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б., Мамбетказиев Е.А. // Электрохимия. 1978. Т. 14, № 11. С. 1761-1765.
- Ахметов Н.К., Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20, № 5. С. 442-445.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 592 с.
- Стациук В.Н., Майрановский С.Г., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 2. С. 214-217.
- Galus Z., Jestic L. // Bull Acad. Pol. Ser. Chim. 1967. V. 15. P. 285-287.
- Майрановский С.Г., Гаевский Ю.К. // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 10. С. 1562-1565.
- Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И., Стациук В.Н., Неталиева С.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 6. С. 924-925.
- Стациук В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 11. С. 1498-1502.
- Стациук В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1991. Т. 27, № 1. С. 118-121.
- Стациук В.Н., Майрановский С.Г., Кравцов В.И., Рахметов Ж.М. // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 7. С. 881-884.
- Стациук В.Н., Кравцов В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 1. С. 110-118.

Резюме

Гетероциклді аминдер мен олардың кешендерінің құрамы әртүрлі ішкі және сыртқы координациялық сферадағы ауыспалы металл иондарымен бәсекелес арналы адсорбциясын табу және дифференциалдау үшін сыртқы сфералы механизмді электрон алмасуының «индикаторлы» реакциясы $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ұсынылды.

Summary

“Display” reaction $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ with outer-sphere mechanism of carry electrons for presence and differentiation of competitive specific adsorption of heterocyclic amines and their complexes with ions of transitive metals and different structure of internal and external coordination spheres is offered.

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

Поступила 3.03.07г.