

УДК 541.13:621.383

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_356-60

¹Стацюк В.Н.*, ²Мамбетказиев Е.А., ²Камысбаев Д.Х., ¹Фогель Л.А.

¹Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г.Алматы, Республика Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Республика Казахстан

*E-mail: vadim.st@inbox.ru

Некоторые особенности электровосстановления дипиридилных комплексов кобальта (II) на ртутном электроде

Установлено, что ускорение электровосстановления дипиридилных комплексов кобальта (II) $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ на ртутном электроде обусловлено стабилизацией восстановленных форм $\text{Co}(\text{dipy})_3^+$. Сделан вывод, что стабилизация этих комплексов вызвана образованием адсорбированных на поверхности электрода внешнесферных ассоциатов с анионами используемых электролитов, устойчивость которых растет в ряду: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$.

Ключевые слова: ртутный электрод; переменноточковые полярограммы; дипиридилные комплексы; внешнесферные ассоциаты; кобальт (II); электровосстановление; константа скорости.

¹Стацюк В.Н., ²Мамбетказиев Е.А., ²Камысбаев Д.Х., ¹Фогель Л.А.

¹Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты,
Алматы қ., Қазақстан Республикасы

²Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан Республикасы

Сынап электродында кобальттың (II) дипиридилді кешенді қосылыстарының электрототықсыздануының кейбір ерекшеліктері

Сынап электродында кобальттың $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ дипиридилді кешенді қосылыстар электрототықсыздануының тездеуі $\text{Co}(\text{dipy})_3^+$ -ның тотықсызданған формасының тұрақтануымен қамтамасыз етілетіндігі анықталды. Бұл кешендер тұрақтануы электродқа адсорбцияланған тұрақтылығы $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ қатарында артатын сыртқы сфералық ассоциаттар түзілуімен байланысты деп қорытындалды.

Түйін сөздер: сынап электроды; ауыспалы ток полярограммалары; дипиридилді кешендер; сыртқы сфералық ассоциаттар; кобальт (II); электрототықсыздану; жылдамдық константасы.

¹Statsjuk V. N., ²Mambetkazyiev E.A., ²Kamysbayev D.H., ¹Fogel L.A.

¹D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis Electrochemistry, Almaty, Republic of Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan

Some features of electroreduction of cobalt (II) dipyriddy complexes on a mercury electrode

The acceleration of cobalt (II) dipyriddy complexes $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ of electroreduction on a mercury electrode to cause by stabilization of $\text{Co}(\text{dipy})_3$ reduction forms. The stabilization of these complexes is caused by formation of outer-sphere associates adsorbed on an electrode surface with anions of electrolytes stability of which increases in a row $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$.

Keywords: mercury electrode; alternating current polarograms; dipyriddy complexes; outer-sphere associates; cobalt (II); electroreduction; rate constant.

Введение

Согласно литературным данным [1] электровосстановление ионов $\text{Co}(\text{II})$ на р.к.э. в водных растворах протекает необратимо с участием двух электронов и диффузионным контролем предельного тока ($E_{1/2} = -1,22 \text{ В (н.к.э.)}$). Константа кажущейся гетерогенной константы скорости $k_{S,(каж.)}$ равна $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Из-за необратимого электровосстановления ионов $\text{Co}(\text{II})$ в растворах используемых электролитов на переменноточковых полярограммах при $C_{\text{Co}(\text{II})} \leq 10^{-4} \text{ М}$ пика не наблюдается. Однако наличие в исследуемых растворах небольших концентраций 2,2/-dipy ($C_{\text{dipy}} < C_{\text{Co}(\text{II})}$) приводит к появлению на переменноточковых полярограммах пиков. Смещение потенциалов электровосстановления ионов $\text{Co}(\text{II})$ в область более положительных потенциалов в присутствии 2,2/-dipy может быть объяснено, вероятно, двумя причинами:

1. Кинетическим эффектом увеличения лабильности (подвижности) молекул воды во внутренней координационной сфере $\text{Co}(\text{II})$ при введении лиганда катализатора.
2. Термодинамическим эффектом за счёт

стабилизации низших валентных состояний восстановленных форм.

Эксперимент

Полярографические исследования проводили путем снятия переменноточковых полярограмм с использованием полярографа ПУ-1 в трехэлектродной герметичной ячейке из стекла «пирекс», термостатированной при 25°C . Рабочим электродом являлся ртутный капаящий электрод. Скорость вытекания ртути из капилляра составляла $m = 1,55 \text{ мг/с}$ при $t = 4,0 \text{ с}$. В качестве вспомогательного электрода использовали донную ртуть. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М. Потенциал его относительно нормального водородного электрода составляет $(198 \pm 0,2) \text{ мВ}$. В работе были использованы водные растворы солей: NaCl , NaNO_3 , NaClO_4 , CoCl_2 , 2,2'-дипиридил венгерского производства «Reanal». Используемые соли были марки «х.ч.» и «ос.ч.»

На рисунке 1 приведены кривые дифференциальной ёмкости ртутного капаящего электрода в растворе, содержащем $\text{Co}(\text{II})$ и разные концентрации 2,2/-дипиридила.

Концентрация 2,2/-дипиридила (M). Обозначения кривых: 0, 1-0; 2- $4 \cdot 10^{-5}$; 3- 10^{-4} ; 4- $4 \cdot 10^{-4}$; 5- $8 \cdot 10^{-4}$; 6- $2 \cdot 10^{-3}$; 7- $4 \cdot 10^{-3}$; 8- 10^{-2} .

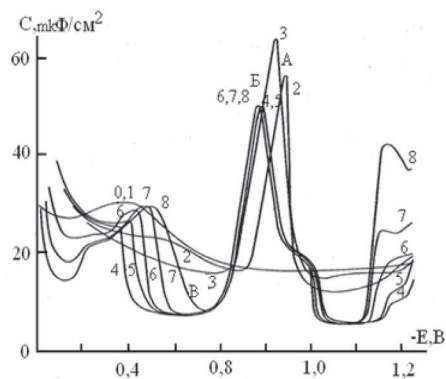
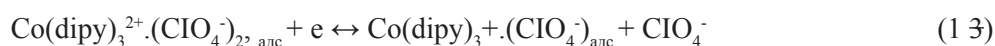


Рисунок 1– Кривые дифференциальной ёмкости р.к.э. в растворе $0,1 \text{ NaClO}_4$ (кривая 0) в присутствии $10^{-4} \text{ М Co}(\text{II})$ (кривая 1) при разных концентрациях 2,2/-дипиридила

Согласно рисунку 1, потенциал пика ($E_p = -0,9$ В) на переменноточковых полярограммах электровосстановления $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ на р.к.э. из раствора $0,1\text{M NaClO}_4$ совпадает с $E_{1/2}$ для этой же реакции на р.к.э. в безводном ацетонитрильном растворе с использованием в качестве фона перхлоратных электролитов [6], в котором исключена заметная адсорбция лигандов и ком-

плексов. Такое совпадение связано с тем, что на поверхности ртутного электрода гидрофобные внешнесферные дипиридилные комплексы кобальта (II) образуют конденсированные слои с $a > 2$ (где a – аттракционная постоянная), исключая влияние молекул воды в электрохимической реакции, протекающей из адсорбированного состояния:



Аналогичные кривые дифференциальной ёмкости ртутного капающего электрода были получены в растворах NaCl , NaNO_3 , NaF . С изменением природы анионов фонового электролита в ряду ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , F^- ослабляется

внешнесферное взаимодействие, и усиливается роль молекул воды при протекании последующих химических реакций с участием дипиридилных комплексов $\text{Co}(\text{I})$ в исследуемых электролитах.



И



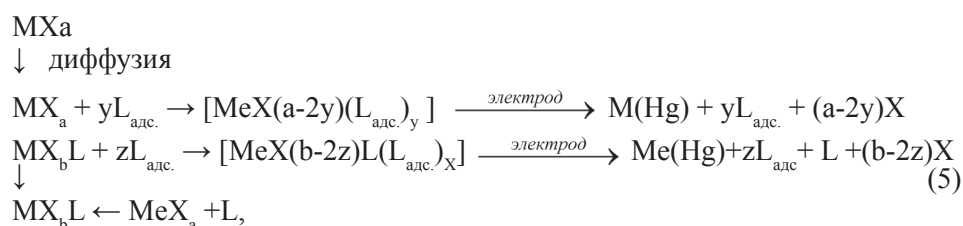
О протекании реакций (2,3) может служить тот факт, что в растворе $0,1\text{M NaCl}$ при электровосстановлении $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ на р.к.э. при постоянном потенциале $-1,1$ В на торце капилляра в непосредственной близости от его внутреннего диаметра появляется блестящее кольцо из металлического кобальта, которое при длительной работе с этим капилляром может привести к изменению регулярности периода капания. В растворе $0,1\text{M NaClO}_4$ при электровосстановлении $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ в аналогичных условиях подобных явлений с осаждением на торце капилляра металлического кобальта не наблюдается.

Результаты и обсуждение

Кинетический эффект связан с представлением о катализе лигандом [2,3]. Различие в природе электрохимически активных и неактивных комплексов, несмотря на их одинаковую стехиометрию, связано с различием природы самих реакций образования рассматриваемых комплексов. При образовании активных комплексов

имеет место координация иона металла с адсорбированным лигандом, поэтому образовавшаяся координационная связь $\text{M} \leftarrow \text{L}_{\text{ адс.}}$ при условии $C_L \ll C_M$ отличается от координационной связи $\text{M} \leftarrow \text{L}$ в исходном неадсорбированном комплексе, что, в конечном счете, должно привести к лабильности координационной сферы в адсорбированном комплексе.

Ускорение электровосстановления ионов $\text{Co}(\text{II})$ в присутствии гетероциклических аминов (2,2/-dipy и 1,10-phen), согласно данным [4], объясняется на основании представлений [2], учитывающих протекание последовательно-параллельных предшествующих химических реакций образования электрохимически активных или каталитически активных комплексов с участием адсорбированного на электроде лиганда-катализатора. Согласно этой модели, схема электродного процесса образования каталитических предволн в системе никель(II) – или кобальт (II) – гетероциклический амин определяется следующим образом [4]:



где $\text{L} - 2,2/-\text{dipy}$, $1,10\text{-phen}$; $\text{X} - \text{H}_2\text{O}$, CH_3OO^- , SO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-

В рассматриваемой схеме определяющим фактором, влияющим на скорость электродного процесса, является адсорбция лиганда на поверхности электрода. Однако полученные нами экспериментальные данные электровосстановления дипиридилных и фенантролиновых комплексов кобальта (II) в растворах с разной

природой анионов фонового электролита противоречит этим представлениям. Расчет концентрации свободного несвязанного комплекс 2,2/дипиридила [dipy] и концентрации [Co(dipy)²⁺], [Co(dipy)₂²⁺] и [Co(dipy)₃²⁺] от концентрации C_{dipy} при постоянной концентрации 10⁻⁴ М кобальта (II) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесные концентрации [dipy], [Co²⁺], [Co(dipy)²⁺], [Co(dipy)₂²⁺] и [Co(dipy)₃²⁺] в системе Co²⁺ – dipy при разных концентрациях C_{dipy} и 10⁻⁴М Co²⁺ (pH=7,0)

C _{dipy}	[dipy]	[Co ²⁺]	[Co(dipy) ²⁺]	[Co(dipy) ₂ ²⁺]	[Co(dipy) ₃ ²⁺]
10 ⁻⁵	1,10·10 ⁻⁹	9,90·10 ⁻⁵	9,87·10 ⁻⁷	5,79·10 ⁻⁹	7,62·10 ⁻¹²
2·10 ⁻⁵	2,21·10 ⁻⁸	8,11·10 ⁻⁵	1,67·10 ⁻⁵	2,03·10 ⁻⁶	5,53·10 ⁻⁸
4·10 ⁻⁵	4,47·10 ⁻⁸	6,62·10 ⁻⁵	2,69·10 ⁻⁵	6,47·10 ⁻⁶	3,47·10 ⁻⁷
6·10 ⁻⁵	6,85·10 ⁻⁸	5,33·10 ⁻⁵	3,33·10 ⁻⁵	1,22·10 ⁻⁵	1,31·10 ⁻⁶
8·10 ⁻⁵	9,54·10 ⁻⁸	4,22·10 ⁻⁵	2,46·10 ⁻⁵	1,88·10 ⁻⁵	2,16·10 ⁻⁶
10 ⁻⁴	3,58·10 ⁻⁷	7,55·10 ⁻⁶	1,12·10 ⁻⁵	4,78·10 ⁻⁵	3,34·10 ⁻⁵
2·10 ⁻⁴	3,26·10 ⁻⁶	3,07·10 ⁻¹²	2,18·10 ⁻⁹	1,99·10 ⁻⁵	7,89·10 ⁻⁵
3·10 ⁻⁴	8,18·10 ⁻⁵	2,84·10 ⁻¹³	4,70·10 ⁻¹⁰	1,01·10 ⁻⁶	9,89·10 ⁻⁵
4·10 ⁻⁴	1,81·10 ⁻⁴	7,63·10 ⁻¹⁴	1,95·10 ⁻¹⁰	4,56·10 ⁻⁷	9,95·10 ⁻⁵
5·10 ⁻⁴	2,81·10 ⁻⁴	3,06·10 ⁻¹⁴	6,68·10 ⁻¹¹	2,95·10 ⁻⁷	9,97·10 ⁻⁵
6·10 ⁻⁴	3,81·10 ⁻⁴	1,52·10 ⁻¹⁴	5,58·10 ⁻¹¹	2,17·10 ⁻⁷	9,98·10 ⁻⁵
7·10 ⁻⁴	5,81·10 ⁻⁴	8,86·10 ⁻¹⁴	3,33·10 ⁻¹¹	1,72·10 ⁻⁷	9,91·10 ⁻⁵
8·10 ⁻⁴	6,81·10 ⁻⁴	5,37·10 ⁻¹⁵	2,53·10 ⁻¹¹	1,43·10 ⁻⁷	9,99·10 ⁻⁵
9·10 ⁻⁴	7,81·10 ⁻⁴	3,53·10 ⁻¹⁵	4,88·10 ⁻¹²	1,22·10 ⁻⁷	9,99·10 ⁻⁵
10 ⁻³	9,98·10 ⁻⁴	3,01·10 ⁻¹⁶	2,00·10 ⁻¹²	1,06·10 ⁻⁷	9,99·10 ⁻⁵

Из экспериментальных данных следует, что появление пиков на переменноточковых полярограммах наблюдается при C_{dipy} « C_{Co(II)}. В этом случае концентрация свободного, несвязанного в комплекс лиганда [dipy] будет пренебрежимо мала, чтобы, адсорбируясь на поверхности электрода, оказать существенное влияние на характер электродного процесса. Даже в случае равенства концентраций C_{dipy} = C_{Co(II)} = 10⁻⁴М, концентрация [dipy] = 3,6·10⁻⁷М, а концентрация Co(dipy)²⁺ = 1,1·10⁻⁵М;

Co(dipy)₂²⁺ = 4,8·10⁻⁵; Co(dipy)₃²⁺ = 3,3·10⁻⁵М, что практически на два порядка больше, чем [dipy].

Наиболее вероятной причиной «ускорения» электровосстановления ионов Co(II) в присутствии 2,2/-дипиридила является термодинамический эффект за счет стабилизации дипиридилных комплексов Co(I) [5]. Для обоснования вышеизложенного рассмотрим ступенчатые константы K_i для дипиридилных комплексов Co(II) и Co(I) в соответствии с таблицей 2:

Таблица 2 – Ступенчатые константы устойчивости для дипиридилных комплексов Co(dipy)_i²⁺ и Co(dipy)_i⁺ (i=1-3) [5]

Комплекс	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃
Co(dipy) _i ²⁺	6,06	5,37	4,60
Co(dipy) _i ⁺	≥ 12	7,60	6,90

Стабилизация низковалентных соединений из-за образования более устойчивых восстановленных комплексных форм с разным составом внутренней координационной сферы (i=1-3)

по 2,2/-dipy приводит к смещению потенциала окислительно-восстановительной системы в область более положительных потенциалов [5]. Эти данные приведены в таблице 3:

Таблица 3 – Потенциалы E_0 системы $Co(dipy)_3^{2+,+}$ с разным составом внутренней координационной сферы ($i = 1-3$) [6].

Окислительно-восстановительная система для Co(II)/Co(I)	$Co^{2+,+}$	$Co(dipy)^{2+,+}$	$Co(dipy)_2^{2+,+}$	$Co(dipy)_3^{2+,+}$
$-E^0, В$	< 1,6	1,23	1,09	0,95

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что смещение потенциала электровосстановления дипиридилных комплексов кобальта (II) $Co(dipy)_3^{2+}$ на ртутном каплюющем электроде в область более положительных потенциалов обусловлено не лабилизацией внутренней коор-

динационной сферы, а стабилизацией продукта электрохимической реакции $Co(dipy)_3^+$. Электрохимическая реакция переноса электронов в исследуемой системе протекает из адсорбированного состояния, в котором важное значение отводится внешнесферным ассоциатам трисдипиридилных комплексов Co(II) и Co(I).

Литература

- 1 Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – Москва: Мир, 1965. – 560 с.
- 2 Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. – Москва, Хи-мия. – 1980. – 332 с.
- 3 Рувинский О.Е., Турьян Я.И. Использование лигандов–катализаторов в полярографическом анализе // Журнал аналитической химии. – 1976. – Т.31, №3. – С.543-550.
- 4 Осипова Е.А., Прохорова Г.В., Миночкина Л.Н. Полярографические каталитические токи в растворе комплексов никеля, кобальта с 1,10-фенантролином // Вестник Московского университета. Химия. – 1977. – Т.18, №3. – С.321-325.
- 5 Schwarz H.N., Crentz C., Sutin N. Cobalt (I) polypyridine complexes. Redox and substitutional kinetics and thermodynamics in the aqueous 2,2'-bipyridine and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine series studied by the pulse-radiolysis techniques // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol.24, Is.3. – P.433-439.
- 6 Tanaka N., Sato Y. Polarographic behavior of tris-(2,2'-bipyridine) cobalt (II) and tris (2,2'-bipyridine) cobalt (III) in acetonitrile solutions // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1968. – Vol.41, №9. – P.2059-2064.

References

- 1 Heyrovsky J. (1966) Principles of Polarography. Academic Press. ISBN 0123466504
- 2 Tur'yan YaI (1980) Chemical Reactions in Polarography [Himicheskie reakcii v Polyarografi]. Himia, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Ruvinskiy OYe, Tur'yan YaI (1976) J Anal Chem+ [Zhurnal analiticheskoy himii] 31:543-550.
- 4 Osipova EA, Prokhorov GV Minochkina LN (1977) Moscow University Chemistry Bulletin 18:321-325.
- 5 Schwarz HN, Crentz C, Sutin N (1985) Inorg Chem 24:433-439.
- 6 Tanaka N, Sato Y (1968) Bull Chem Soc Japan 41:2059-2064.