

УДК 541.13:621.383

В.Н. Стацюк<sup>2</sup>, Е.А. Мамбетказиев<sup>3</sup>, Д.Х. Камысбаев<sup>1\*</sup>, Л.А. Фогель<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы<sup>2</sup>АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Казахстан, Алматы<sup>3</sup>Казахстанско-Американский свободный университет, Казахстан, Алматы

\*E-mail: Duisek.Kamyshev@kaznu.kz

## Влияние ионных пар и внешнесферных ассоциатов на ориентацию 2,2/-дипиридила и его металлокомплексов, адсорбированных на электроде

**Аннотация.** Исследованы особенности ориентации адсорбированных основной и протонированной форм 2,2/-дипиридила на р.к.э. в растворах, обладающих разной способностью к образованию ионных пар. Установлено влияние процессов внешнесферной ассоциации комплексов никеля (II) с 2,2/-дипиридилом на их ориентацию на поверхности электрода в адсорбированном состоянии в зависимости от состава внутренней и внешней координационной сфер. Показано, что на положительно заряженной поверхности ртути наиболее вероятная адсорбция внешнесферных комплексов, ориентированных к ртути нитрат ионами, которые находятся между расположенными друг к другу ароматическими кольцами координированных никелем(II) молекул 2,2-дипиридила, обращенных к положительно заряженной поверхности ртутного электрода.

**Ключевые слова:** адсорбция, электрод, комплекс, ориентация, анион, катион, дипиридил, электрод, заряд, электролит.

### Введение

Ориентация адсорбированных на поверхности электрода органических веществ и их комплексов с ионами металлов оказывает существенное влияние на кинетику и механизм электродных реакций. Известно [1], что при переходе от горизонтальной к наклонной или вертикальной ориентации молекул  $\alpha$ -нафтола усиливается торможение электровосстановления  $\text{V}^{3+}$ . Тогда как плоскоориентированные за счет  $\pi$ -электронного взаимодействия молекулы органических соединений являются как бы продолжением металлической поверхности в сторону раствора и, по-видимому, не являются существенным препятствием для переноса электронов к разряжающимся ионам.

Особое значение приобретают сведения об ориентации адсорбированных, протонированных и основных форм ароматических соединений - потенциальных лигандов, а также комплексов металлов на их основе, в которых  $\pi$ -электроны взаимодействуют не только с поверхностью электрода, но и участвуют в образовании связи  $\pi(\text{M-L})$  в зависимости от заряда электро-

да, способности образовывать ионные пары и внешнесферные ассоциаты.

Решение этих вопросов имеет не только фундаментальное значение в химии координационных соединений, аналитической химии, но и прикладное значение в гидрометаллургии, предотвращении коррозионных процессов и т.д. Следует отметить, что влияние природы фонового электролита на адсорбцию дипиридильных комплексов  $\text{Cd(II)}[2,3]$ ,  $\text{Co(II)}[4,6]$ ,  $\text{Ni(II)}[7,8]$  на ртутном электроде уже исследовалось. Однако в этих работах недостаточное внимание уделялось образованию ионных пар и внешнесферных комплексов протонированных форм  $\text{Hdipy}^+$  и внутрисферных комплексов  $\text{Me(dipy)}_3^{2+}$  с анионами разной природы, их влиянию на формирование адсорбированных структур, ориентации от заряда на поверхности электрода.

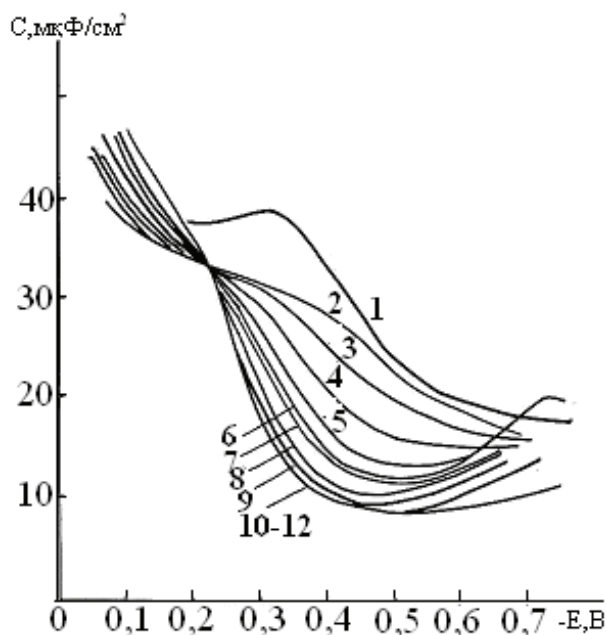
### Методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводили в трехэлектродной, герметичной, термостатированной при 25°C ячейке из стекла «Пирекс». Рабочим электродом служит ртутный капаящий

электрод (р.к.э.) с периодом капания  $t=4,0$ с. и скоростью вытекания ртути  $m=1,55$ мг·с<sup>-1</sup>. В качестве вспомогательного электрода была использована донная ртуть. Потенциалы, приведенные в статье, измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ -1М с потенциалом относительно нормального водородного электрода ( $196 \pm 1$ )мВ. Для снятия емкостных кривых использовали полярограф ПУ-1 с фиксацией С, Е кривых на самописце Н-307. Все использованные реактивы имели классификацию «ос.ч.» и «х.ч.», 2,2'-дипиридил производства формы «Reanal» Венгрия, «ос.ч.». Приготовление растворов и перекристаллизация солей фоновых электролитов NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> осуществлялась из дважды перегнанной воды.

### Результаты исследований

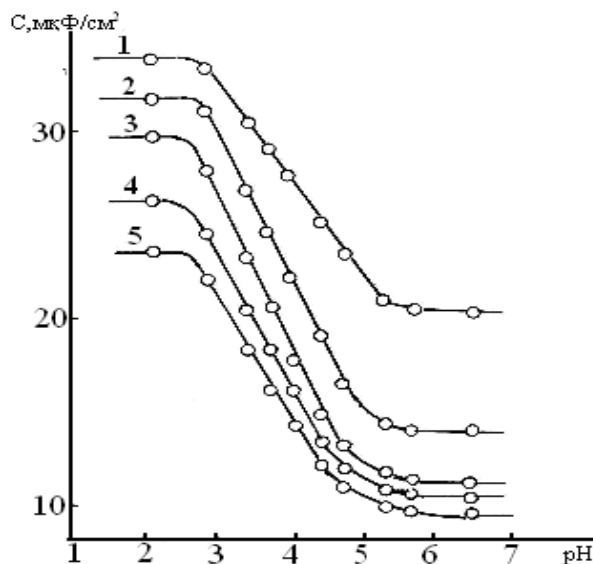
На рисунке 1 приведены кривые дифференциальной емкости ртутного капаящего электрода (р.к.э.) в растворе 0,1М NaCl + 10<sup>-2</sup> М dipy при разных pH раствора.



**Рисунок 1** – Кривые дифференциальной емкости р.к.э. на фоне 0,1 М NaCl (кривая 1) + 10<sup>-2</sup>М dipy при разных pH: 2-2,15; 3-2,95; 4-3,35; 5-3,70; 6-4,05; 7-4,45; 8-4,70; 9-5,00; 10-5,25; 11-6,0; 12-6,50

Согласно рисунку 1 в кислых растворах с pH от 2 до 2,5 (кривые 2,3) в интервале потенциалов

от  $E = -0,3$  В до потенциалов фарадеевского тока электровосстановление протонированных форм 2,2'-дипиридила ( $\text{Hdipy}^+$ ) и емкость электрода изменяются незначительно. Однако при более высоких значениях pH емкость р.к.э. в исследуемом растворе заметно понижается, а потенциал восстановления этого соединения смещается в область более отрицательных значений. По достижению pH значений, близких к нейтральным, дифференциальная емкость р.к.э. перестает зависеть от pH (рисунок 1, кривые 10-12). В этих условиях в области потенциалов более отрицательных, чем  $E = -0,6$  В наблюдается пологий максимум, величина которого увеличивается с ростом концентрации 2,2'-дипиридила. Изменение емкости р.к.э. в исследуемом растворе от pH при заданном потенциале в интервале от 0,30 до 0,55 В представлено на рисунке 2.



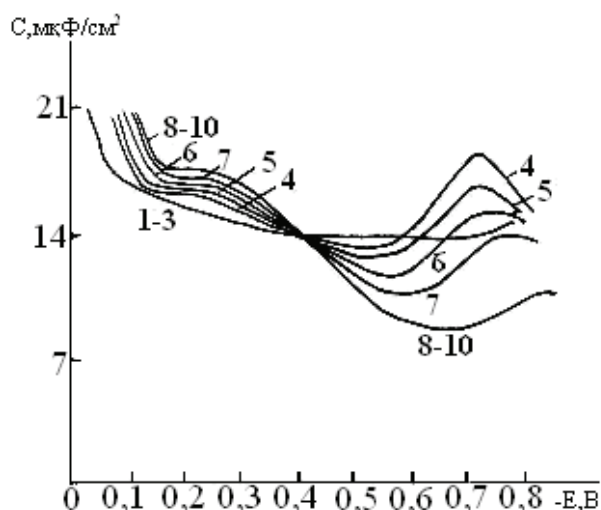
**Рисунок 2** – Изменение емкости р.к.э. в растворе 0,1 М NaCl + 10<sup>-2</sup>М dipy от pH для различных потенциалов (В): 1-0,30; 2-0,35; 3-4,00; 4-0,45; 5-5,50

Согласно рисунку 2 при переходе от кислых растворов к нейтральным наблюдается ступенчатое изменение емкости в виде S-образной кривой, характерной для кислотно-основного титрования.

Кривые дифференциальной емкости р.к.э., полученные из раствора 0,1 М NaClO<sub>4</sub> + 10<sup>-2</sup> М dipy от pH (рисунок 3) во многом сходны с аналогичными кривыми в хлоридном растворе (рисунок 1), однако имеет место и существенное отличие. Обращает на себя внимание тот факт,

что С, Е кривые в растворе  $0,1 \text{ M NaClO}_4 + 10^{-2} \text{ M dipy}$  от рН пересекаются при  $E = -0,4 \text{ В}$ . Иными словами, емкость р.к.э. при  $\text{pH} = 4,0$  не зависит от рН исследуемого раствора.

Согласно рисунку 3 при потенциалах более положительных, чем  $-0,4 \text{ В}$ , с увеличением рН раствора емкость р.к.э. увеличивается, тогда как в области потенциалов более отрицательных, чем  $-0,4 \text{ В}$ , наблюдается четко выраженная депрессия емкости, подобно тому, что имеет место в хлоридном растворе (рисунок 1). При потенциалах более отрицательных, чем  $-0,5 \text{ В}$  и  $\text{pH} > 4,0$  на С,Е кривых наблюдается пологие максимумы, которые имеют нефарадеевскую природу и обусловлены переориентацией молекул 2,2'-дипиридила, адсорбированных на электроде.

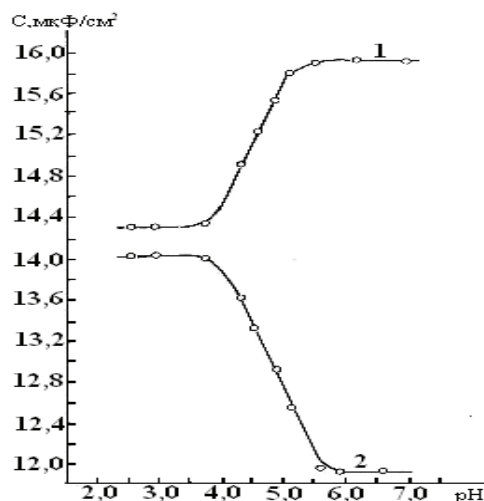


**Рисунок 3** – Кривые дифференциальной емкости р.к.э. в растворе  $0,1 \text{ M NaClO}_4 + 10^{-2} \text{ M dipy}$  при разных рН: 1-2,45; 2-2,85; 3-3,75; 4-4,25; 5-4,50; 6-4,75; 7-5,00; 8-5,60; 9-5,85; 10-6,60

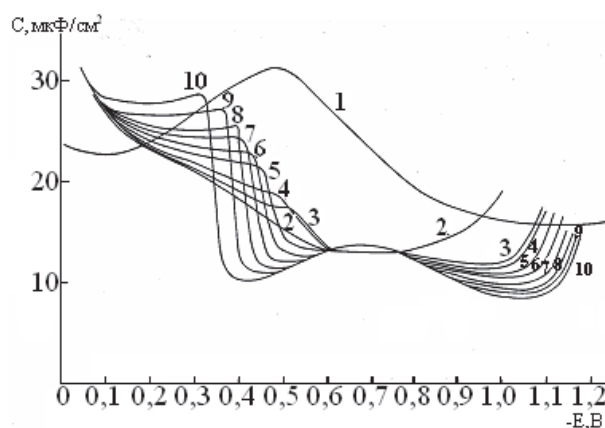
Следует отметить, что при низких значениях рН (рисунок 3, кривые 1,3) исследуемого раствора, содержащих преимущественно протонированную форму  $\text{Hdipy}^+$ , емкость р.к.э. в интервале потенциалов от  $-0,1$  до  $-0,7 \text{ В}$  практически не изменяется, без проявления максимумов переориентации.

Из приведенных на рисунке 4 S-образных зависимостей С от рН для потенциалов  $E = -0,3 \text{ В}$  и  $-0,5 \text{ В}$  следует, что при  $E = -0,3 \text{ В}$  емкость р.к.э. уменьшается с ростом концентрации протонированной формы  $\text{Hdipy}^+$  и увеличения концентрации ионов водорода, тогда как при  $E = -0,5 \text{ В}$  наблюдается противоположная тенденция. На рисунке 5 представлена зависимость

дифференциальной емкости С р.к.э. от потенциала Е при разных концентрациях комплексов никеля (II) и  $\text{C dipy} = 10^{-3} \text{ M}$  на фоне  $1 \text{ M NaNO}_3$ . Из рисунка 5 следует, что в области потенциалов  $\sim -(0,3 \div 0,5) \text{ В}$  на С,Е кривых наблюдается резкое уменьшение емкости с увеличением концентрации дипиридных комплексов никеля. Однако при менее отрицательных потенциалах имеет место тенденция увеличения емкости.

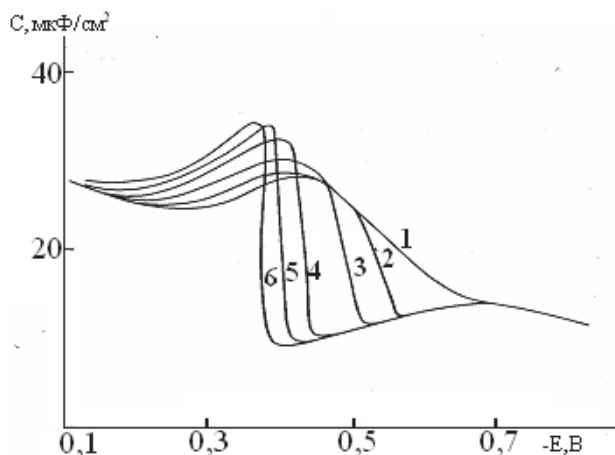


**Рисунок 4** – Изменение емкости р.к.э. в растворе  $0,1 \text{ M NaCl} + 10^{-2} \text{ M dipy}$  для  $E = -0,3 \text{ В}$  (кривая 1) и  $E = -0,5 \text{ В}$  (кривая 2)



**Рисунок 5** – Кривые дифференциальной емкости р.к.э. на фоне  $1 \text{ M NaNO}_3$  (кривая 1) в присутствии  $\text{C}_{\text{dipy}} = 10^{-3} \text{ M}$  (кривая 2) при разных концентрациях дипиридных комплексов никеля (II) (М): 1,2-0; 3- $2 \cdot 10^{-5}$ ; 4- $4 \cdot 10^{-5}$ ; 5- $6 \cdot 10^{-5}$ ; 6- $7,9 \cdot 10^{-5}$ ; 7- $1,0 \cdot 10^{-4}$ ; 8- $1,6 \cdot 10^{-4}$ ; 9- $2,3 \cdot 10^{-4}$ ; 10- $3,3 \cdot 10^{-4}$

Во многом сходное явление на С,Е кривых наблюдается в растворе  $10^{-2} \text{ M dipy} + 10^3 \text{ Ni(II)}$  при разных концентрациях  $\text{NaNO}_3$  (рисунок 6).



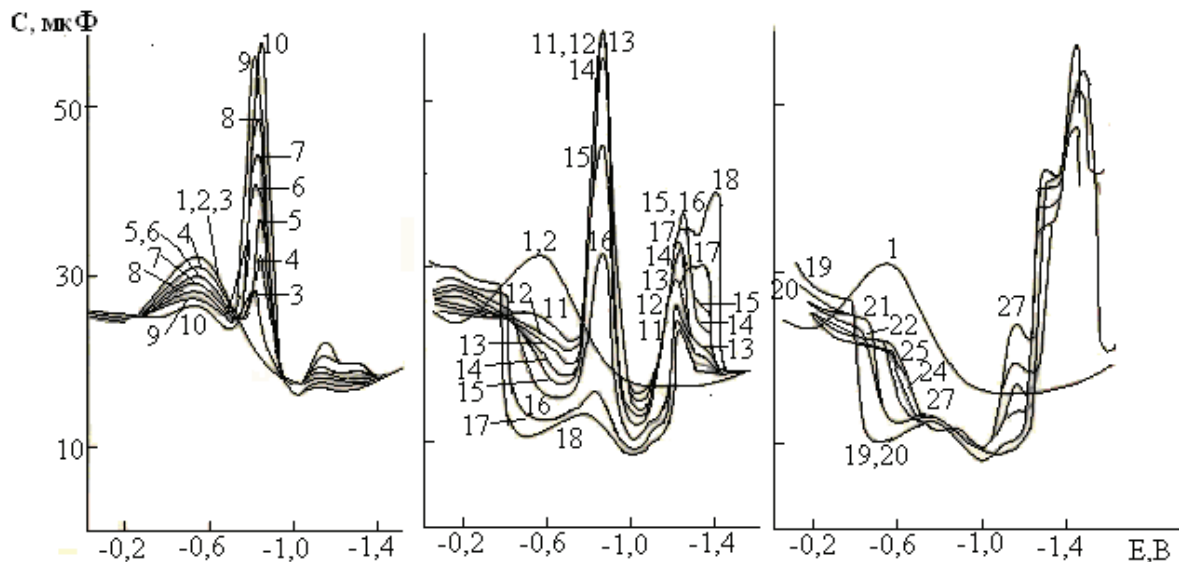
**Рисунок 6** – Кривые дифференциальной емкости р.к.э. в растворе  $10^{-2}$ М 2,2'-dipy +  $10^{-3}$ М Ni(II) при разных концентрациях  $\text{NaNO}_3$  (М): 1-0,05; 2-0,1; 3-0,2; 4-0,5; 5-1,0; 6-2,0

Согласно рисунку 6 при небольших концентрациях  $\text{NaNO}_3$  0,05М (кривая 1) на С,Е кривых не наблюдается заметной депрессии емкости, уменьшение емкости становится возможным в области потенциалов  $\sim -0,55$ В до  $-0,4$ В в присутствии более высоких концентраций  $\text{NaNO}_3$ . Наряду с понижением емкости наблюдается ее смещение в область

менее отрицательных потенциалов и увеличение емкости в области потенциалов  $-(0,10 \pm 0,35)$ В.

В том случае, когда в растворе преобладают монодипиридные комплексы  $\text{Ni dipy}^{2+}$  ( $C_{\text{Ni}}^{2+} \ll C_{\text{dipy}}$ ) на С,Е кривых р.к.э. в растворе 1М  $\text{NaNO}_3$  при положительных зарядах поверхности электрода не наблюдается повышение емкости (рисунок 7). В этих же условиях при более отрицательных потенциалах наблюдается уменьшение емкости во многом сходное с уменьшением емкости, вызванное основной формой dipy при небольших концентрациях  $C_{\text{dipy}} < 5 \cdot 10^{-5}$ М в растворе, не содержащем ионы Ni(II). Следует отметить, что подобные эффекты имеют место при адсорбции  $\text{Ni dipy}^{2+}$  в растворах  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaClO}_4$ .

Иными словами природа анионов фонового электролита не сказывается на изменении емкости р.к.э., вызванной адсорбцией монодипиридных комплексов никеля (II). В условиях  $C_{\text{Ni}}^{2+} \leq C_{\text{dipy}}$  когда в растворе образуются трисдипиридные комплексы в области потенциалов от 0 до  $-0,3$ В наблюдается повышение емкости, а при более отрицательных значениях потенциала проявляется резкая депрессия емкости (рисунок 7), во многом сходная с изменениями на С,Е кривых (рисунок 5).



**Рисунок 7** – Емкостные компоненты переменного-токовых полярограмм растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  на фоне 1М раствора  $\text{KNO}_3$  в присутствии различных концентраций 2,2'-дипиридила (М): 1-фон; 2-0 (пик  $10^{-4}$  М  $\text{Ni}^{3+}$ ); 3 –  $1,24 \cdot 10^{-5}$ ; 4 –  $1,58 \cdot 10^{-5}$ ; 5 –  $2 \cdot 10^{-5}$ ; 6 –  $3,16 \cdot 10^{-5}$ ; 7 –  $3,98 \cdot 10^{-5}$ ; 8 –  $1,01 \cdot 10^{-4}$ ; 9 –  $6,31 \cdot 10^{-5}$ ; 10 –  $7,94 \cdot 10^{-5}$ ; 11 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 12 –  $1,24 \cdot 10^{-4}$ ; 13 –  $1,58 \cdot 10^{-4}$ ; 14 –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 15 –  $2,52 \cdot 10^{-4}$ ; 16 –  $3,16 \cdot 10^{-4}$ ; 17 –  $3,98 \cdot 10^{-4}$ ; 18 –  $5,01 \cdot 10^{-4}$ ; 19 –  $6,31 \cdot 10^{-4}$ ; 20 –  $7,94 \cdot 10^{-4}$ ; 21 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 22 –  $1,24 \cdot 10^{-3}$ ; 23 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 24 –  $3,16 \cdot 10^{-3}$ ; 25 –  $3,98 \cdot 10^{-3}$ ; 26 –  $5,01 \cdot 10^{-3}$ ; 27 –  $6,31 \cdot 10^{-3}$

При использовании в качестве фоновых электролитов фторидов и хлоридов натрия подобных явлений на С,Е кривых, вызванных изменением емкости при положительных и отрицательных зарядах поверхности, как это имеет место в нитратных и перхлоратных растворах при наличии в растворе  $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$ , не наблюдается.

### Обсуждение результатов

Ионы дипиридила  $\text{Ndipy}^+$  подобно ионам  $\text{Hpy}^+$  [10,11] при адсорбции располагаются плоско на поверхности электрода. Однако следует иметь в виду, что плоской ориентации ионов  $\text{Hpy}^+$  на положительно заряженной поверхности электрода могут препятствовать ионы водорода. Для основной формы пиридина (py) характерна гидратация атомов азота в молекулах пиридина за счет образования водородных связей. При адсорбции ионов  $\text{Ndipy}^+$  ионы водорода, очевидно в меньшей степени оказывают влияние на ориентацию  $\text{Ndipy}^+$  на поверхности электрода из-за более развитой системы  $\pi$ -электронов двух ароматических пиридиновых колец.

Согласно полученным экспериментальным данным адсорбция  $\text{Ndipy}^+$  незначительно отражается на величине дифференциальной емкости р.к.э. в широком интервале потенциалов, отвечающих положительно и отрицательно заряженной поверхности электрода. Наблюдаемый эффект, по-видимому, можно объяснить донорно-акцепторными взаимодействиями между  $\pi$ -электронами пиридиновых колец и электронами металла, подобно тому, что имеет место при образовании  $\pi$ -комплексов.

При плоском расположении на поверхности электрода катионы  $\text{Ndipy}^+$  являются как бы продолжением металлической поверхности в сторону раствора. В результате этого не происходит раздвижения обкладок двойного слоя и, следовательно, его емкость не меняется вообще, либо меняется незначительно. Ориентация адсорбированных на поверхности молекул 2,2'-дипиридила зависит от его концентрации в исследуемом растворе и заряда поверхности электрода [12-15]. При положительном заряде поверхности электрода в результате  $\pi$ -электронного взаимодействия более выгодным оказывается плоское расположение молекул 2,2'-дипиридила, тогда как при более отрицательном заряде и с ростом концентрации 2,2'-дипириди-

ла в адсорбционном слое становится выгодным вертикальное положение. Этому положению способствует отталкивание свободной пары электронов у атомов азота от отрицательно заряженной поверхности ртути и гидратация атомов азота в молекулах 2,2'-дипиридила за счет образования водородных связей.

Вертикальное положение молекул 2,2'-дипиридила при их адсорбции на отрицательно заряженной поверхности электрода приводит к значительному снижению емкости двойного электрического слоя. Отличие S-образных кривых для  $E = -0,3$  В и  $E = -0,5$  В (рисунок 4), очевидно, обусловлен не только разной адсорбционной способностью основной протонированной фазы 2,2'-дипиридила, но и изменением ориентации молекул на поверхности электрода в зависимости от pH раствора. Анионы  $\text{ClO}_4^-$  не относятся к ионам, специфически адсорбирующимся на ртутном электроде. Однако, обладая сравнительно небольшой энергией гидратации  $-\Delta H_{\text{гидр.}}^0 = -171,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [16], они способствуют такой ориентации 2,2'-дипиридила, при которой емкость на положительно заряженной поверхности увеличивается в отличие от  $\text{Ndipy}^+$ . На отрицательно заряженной поверхности наблюдается противоположная тенденция.

При обсуждении экспериментальных данных с участием дипиридилных комплексов никеля (II), представленных на рисунках 5, 6 следует исходить из того, что в исследуемых растворах образуются внешнесферные комплексы между ионами  $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+}$  и анионами  $\text{NO}_3^-$ . Ступенчатые константы устойчивости внешнесферной ассоциации при ионной силе  $\mu = 0,1$  соответственно равны  $\lg K_1 = 0,89$ ;  $\lg K_2 = 0,45$  [17]. Наблюдаемое резкое изменение емкости при изменении знака заряда поверхности р.к.э. можно объяснить изменением ориентации адсорбированных на ртути внешнесферных комплексов  $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+} \cdot (\text{NO}_3^-)_2$ ; [9].

На положительно заряженной поверхности ртути наиболее вероятная адсорбция внешнесферных комплексов  $\text{Ni}(\text{dipy})_3^{2+} \cdot (\text{NO}_3^-)_2$  ориентированных к ртути нитрат-ионам. Последние находятся между расположенными друг к другу ароматическими кольцами координированных никелем (II) молекул 2,2'-дипиридила, которые обращены к положительно заряженной поверхности ртутного электрода. Учитывая

гидрофобный характер координированных молекул 2,2'-дипиридила можно предположить, что заключенные между ними ионы никеля (II) и положительно заряженной поверхностью ртути нитрат-ионы в меньшей степени гидратированы, чем свободные нитрат-ионы. Это обстоятельство, вероятно, обуславливает их близкое расположение к положительно заряженной поверхности ртутного электрода, что проявляется в высоких значениях емкости двойного электрического слоя, наблюдаемых при положительных зарядах поверхности ртутного электрода, которое увеличивается с ростом  $C_{Ni(II)}$  [9].

Уменьшение плотности положительного заряда р.к.э. и изменение его знака при смещении потенциалов в отрицательном направлении делает более выгодной такую ориентацию адсорбированных внешнесферных комплексов  $Ni(dipy)_3^{2+} \cdot (NO_3^-)_6$ , 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 никеля. Это, очевидно, обуславливает резкое уменьшение емкости двойного электрического слоя в области  $E \approx -(0,35 \div 0,50)$  В. В области  $E = -(0,6 \div 0,8)$  В емкость ртутного электрода практически не зависит от  $C_{Ni(II)}$  и совпадает со значением  $C$ , наблюдающимся в присутствии лишь молекул 2,2'-дипиридила. Это свидетельствует о преимущественном заполнении поверхности ртутного электрода в указанной области потенциалов молекулами 2,2'-дипиридила. Для отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода характерна в основном перпендикулярная ориентация ароматических колец 2,2'-дипиридила.

Наблюдаемые явления на С,Е кривых при наличии в растворе монодипиридных комплексов, как следует из рисунка 7, не вызывает изменения емкости р.к.э., которое характерно для трисдипиридных комплексов [7]. Приведенное отличие, по-видимому, обусловлено отсутствием заметной внешнесферной ассоциации  $Nidipy^{2+}$  с анионами фонового электролита в отличие от трисдипиридных комплексов и позволяет сделать вывод о том, что образование внешнесферных комплексов является основной причиной изменения ориентации трисдипиридных комплексов

на поверхности электрода [8]. При отсутствии условий образования внешнесферных комплексов, которые реализуются при использовании в качестве фонового электролита фторида натрия, подобных явлений изменения ориентации адсорбированных комплексов на С, Е кривых не наблюдается.

### Литература

- 1 Лошкарев Ю.М., Трофименко А.Ф., Кузнецов А.А. Влияние ориентации  $\alpha$ -нафтола на кинетику выделения висмута // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 9. – С. 1724-1727.
- 2 Neves E.A., Anson F.C. Adsorption of 2,2'-bipyridine cadmium (II) complexes of mercury electrodes // Electroanalyt. Chem. – 1973. – Vol. 43. – №1. – P.71-81.
- 3 Neves E.A., Anson F.C. A comparison of anions which induce the absorption of 2,2'-bipyridine complexes of cadmium (II) at mercury // Electroanalyt. Chem. – 1976. – Vol. 71, №2. – P.181-189.
- 4 Неталиева С.В., Стацюк В.Н., Мамбетказиев Е.А., Жданов С.И. Влияние природы индифферентного электролита на электровосстановление дипиридных комплексов кобальта (II) // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – №6. – С. 801-807.
- 5 Pospisil L., Kuta J. Admittance measurements of adsorption properties of 2, 2'-bipyridine complexes. Part I. Cobalt (II) and nickel (II) complexes in aqueous solutions // J. Electroanalyt. Chem. – 1979. – Vol. 101. – № 3. – P. 391-389.
- 6 Pospisil L. Chronocoulometry of tris-2,2'-bipyridine cobalt(II) and related transition metal complexes // J. Electroanalyt. Chem. – 1981. – Vol. 123. – № 2. – P. 323- 333.
- 7 Zhdanov S.I., Mambetkasiev E.A., Statsyuk V.N. Direct and alternating current polarographic studies of  $Ni^{2+}$   $\alpha, \alpha'$  - bipyridil system in neutral non-buffered aqueous and water-ethanol solutions // J. Electroanal. Chem. – 1977. – Vol. 79, №1. – P. 365-374.
- 8 Стацюк В.Н., Мамбетказиев Е.А., Неталиева С.В. О внешнесферной ассоциации дипиридных комплексов никеля (II) с анионами фонового электролита // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 1. – С. 123-125.
- 9 Стацюк В.Н., Кравцов В.И. О влиянии трис-дипиридных комплексов никеля (II) на

кинетику электровосстановления Eu(III) на ртути в присутствии 2,2'-дипиридила и разных фоновых электролитов // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – №1. – С. 110-118.

10 Дамаскин Б.Б., Сурвила А.А., Васина С.Я., Федорова А.И. К вопросу об адсорбции пиридина на поверхности ртутного электрода // Электрохимия. – 1967. – Т. 3. – № 7. – С. 825-830.

11 Blomgren E., Bocris J. The adsorption of aromatic amines at the interface: mercury-aqueous acid solution // J. Phys. Chem. – 1959. – Vol. 63. – № 9. – P. 1475-1484.

12 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<sub>3</sub> // Электрохимия. – 1972. – Т. 8. – №11. – С. 1650-1654.

13 Heyrovsky M., Pospisil L. The  $\pi$ -interaction of bipyridinium ions with the electrode surface and

its effect on the electrode admittance // J. Electroanal. Chem. – 1988. – Vol. 255. – №1-2. – P. 291-296.

14 Мамбетказиев Е.А., Шалдыбаева А.М., Стацюк В.Н., Жданов С.И. Некоторые особенности кривых дифференциальной емкости водных растворов дипиридилов // Электрохимия. – 1975. – Т. 10. – №11. – С. 1750-1754.

15 Ахметов Н.К., Каганович Р.И., Дамаскин Б.Б., Мамбетказиев Е.А. Влияние строения изомеров дипиридила на их адсорбционное поведение // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – №11. – С. 1761-1765.

16 Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 172 с.

17 Миронов В.С., Исаев И.Д. Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. – Красноярск: КГУ, 1983. – 332 с.

18 Миронов В.Е., Пяртман А.К. Термодинамика реакций образования внешнесферных комплексных соединений в растворах // Успехи химии. – 1988. – Т. 52. – № 9. – С. 1468-1489.

В.Н. Стацюк, Е.А. Мамбетказиев, Д.К. Камысбаев, Л.А. Фогель

#### **Электродқа адсорбцияланған 2,2' - дипиридил және оның комплекстерінің бағытына иондық жұптардың және сыртқы сфералық ассоциаттардың әсері**

Иондық жұп түзуге қабілетті ерітінділерде, сынап тамшылы электродында адсорбцияланған, 2,2' - дипиридилдің негізгі және протонды формаларының бағытталу ерекшеліктері зерттелінді. Ішкі және сыртқы координациялық сфераларының құрамына байланысты адсорбцияланған күйіндегі никель(II) комплекстарының 2,2' - дипиридилмен сыртқы сфералық ассоциациясының электрод бетіне бағытталуына әсер ету процесі анықталынды.

**Түйін сөздер:** адсорбция, электрод, комплекс, бағдарлау, анион, катион, дипиридил, электрод, заряд, электролит.

V. N. Statsjuk, E.A. Mambetkaziev, D.K. Kamysbaev, L.A. Fogel

#### **Influence of ionic pairs and outer-sphere associates on orientation of 2,2'-dipyridil and its complexes adsorbed on an electrode**

Features of orientation adsorbed the basic and protonated forms of 2,2'-dipyridil at the dropping mercury electrode are investigated in the solutions possessing different ability to formation of ionic pairs. Influence of outer-sphere processes of adsorbed nickel (II) complexes with 2,2'-dipyridil on their orientation to electrode surfaces depending on structure internal and external coordination spheres was established.

**Keywords:** adsorption, electrode, complex, orientation, anion, cation, dipyridil, electrode, charge, electrolyte.