

УДК 541.138 : 541.135—183

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ КОМПЛЕКСОВ
МЕТАЛЛОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ ЛИГАНДОМ*Я. И. Турьян*

В обзоре приведены характеристики каталитических систем, данные по кинетике и механизму электродных химических реакций, описаны методы определения на основе каталитических токов констант нестойкости комплексов и аналитическое применение каталитических предволн, проводится сопоставление с данными по соответствующим неэлектродным реакциям комплексообразования.

Среди объемных электродных химических процессов рассмотрены теоретические и экспериментальные результаты по электродной реакции с двумя последовательными скоростьюопределяющими химическими стадиями, а также по двойному каталитическому эффекту: лиганда и добавки, регенерирующей на электроде полярографически активный комплекс.

Кинетика и механизм процессов с участием адсорбированного лиганда-катализатора проанализированы на основе концепции гетерогенных параллельных реакций комплексообразования.

Библиография — 168 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	969
II. Каталитические системы	970
III. Кинетика и механизм процессов	971
IV. Определение констант нестойкости комплексов	981
V. Аналитическое приложение	983

I. ВВЕДЕНИЕ

Предволны полярографической волны акваионов металла, связанные с участием в электродном процессе полярографически активных комплексов (ПАК) при катализе лигандом, были названы ^{1,2} каталитическими предволнами (токами) комплексов металлов. Здесь не рассматриваются каталитические токи комплексов при катализе ионами металла ³, каталитическое выделение водорода и каталитический эффект лиганда в присутствии ингибитора стадии переноса электронов ⁴, хотя этот эффект в известной мере близок ^{5,6} к каталитическому влиянию лиганда в отсутствие ингибитора.

Перечислим особенности каталитических токов комплексов металлов при катализе лигандом: 1) предволны возникают при потенциалах более положительных (катодные)⁷⁻¹² или более отрицательных (анодные)¹¹, чем потенциалы соответственно восстановления или окисления акваионов металла; 2) каталитически активный лиганд может быть либо заряженным⁷, либо электронейтральным⁹, 3) в ПАК восстанавливаются или окисляются ионы металла с регенерацией на электроде лиганда, вступающего вновь в реакцию образования ПАК^{1,2}, однако при избытке лиганда (предволны возникают как при избытке лиганда, так и при избытке ионов металла)^{13,14} или при низкой устойчивости ПАК это явление не играет существенной роли; 4) предволны имеют кинетическую природу^{1,2,7-12}, они возрастают с увеличением концентрации лиганда, достигая во многих случаях в пределе диффузионной волны акваионов металла. В то же время, при участии в реакции образования ПАК адсорбированного на электроде лиганда предельный ток предволны, достигнув в области потенциалов максимальной адсорбции лиганда диффузионного тока, с изменением потенциала может вновь понизиться в результате частичной десорбции лиганда (минимум на поляризационной кривой)⁸; 5) предволны могут превысить исходную диффузионную волну акваионов металла, если в раствор, наряду с лигандом, ввести некоторые добавки, регенерирующие на электроде ПАК. При выборе некомплексобразующей добавки природа ПАК сохранится без изменения^{15,17}.

Исследования полярографических каталитических токов комплексов металлов при катализе лигандом имеют важное теоретическое и практическое значение: электрокатализ (учет особенно химических факторов), гальваностегия (механизм влияния каталитически активного лиганда), химия координационных соединений (новые методы исследования констант нестойкости комплексов и кинетики комплексообразования, в том числе кинетики комплексообразования в гетерогенных условиях), аналитическая химия (полярографическое определение металлов в присутствии каталитически активных лигандов и более новое направление — определение с помощью предволн самих лигандов). Все эти аспекты данной проблемы найдут отражение в настоящем обзоре.

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Выбор ионов металла для получения рассматриваемых каталитических предволн определяется главным образом наличием высокого перенапряжения при восстановлении или окислении соответствующих акваионов металла¹⁸.

Каталитически активные лиганды могут принадлежать к различным классам неорганических и органических соединений, чаще всего легко адсорбирующихся на электроде.

В большинстве случаев предволны наблюдались в водных растворах, однако приводятся примеры каталитических токов и в неводных или смешанных растворителях¹⁹⁻²³.

Известно большое число каталитических систем (за исключением двух указанных ниже примеров анодного процесса, все остальные — катодные процессы): $\text{Ni}^{II} - \text{NCS}^-$ ^{7, 10, 12, 24-29}, $\text{Ni}^{II} - \text{Cl}^- (\text{Br}^-, \text{I}^-)$ ^{19, 20, 23, 30}, $\text{Ni}^{II} - \text{пиридин}$ и его алкил-амино- и гидроксо-производные^{1, 2, 9, 14, 21, 29, 31-42}, $\text{Ni}^{II} - 1,2\text{- и } 1,5\text{-диаминонафталины}$ ², $\text{Ni}^{II} - 3,4\text{-диаминотолуол}$ ², $\text{Ni}^{II} - 3,4\text{-диаминобензойная кислота}$ ², $\text{Ni}^{II} - 4,4'\text{-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота}$ ², $\text{Ni}^{II} - \text{аминоэтилпиперазин}$ ², $\text{Ni}^{II} - 2,2'\text{-дипиридил}$ ², $\text{Ni}^{II} - 2\text{-аминоэтанол}$ ², $\text{Ni}^{II} - o\text{-фенилендиамин}$ ^{2, 43-51}, $\text{Ni}^{II} - p\text{-фенилендиамин}$ ⁵¹, $\text{Ni}^{II} - \text{этилендиамин}$ ⁵², $\text{Ni}^{II} -$

тиомочевина и ее производные⁵³⁻⁶⁰, Ni^{II} — цистеин⁶¹, Ni^{II} — селеноцистин⁶², Ni^{II} — *o,o'*-диэтилдитиофосфат⁶³, Ni^{II} — ксантогенат²², Ni^{II} — тиосемикарбазид⁵⁷, Ni^{II} — рубеоноводородная кислота⁵⁷, Ni^{II} — унитиол⁵⁷, Co^{III} (аммиачный комплекс) — Cl^- (Br^-)^{64,65}, Co^{II} — этилендиамин (анодный процесс)⁶⁶, Co^{II} — цистеин и его производные⁶⁷⁻⁷⁰, Co^{II} — селеноцистин⁷¹, Co^{II} — ацетилацетон⁷², Co^{II} — пиридин^{73,74}, In^{III} — галогенид-ионы^{5,8,75-80}, In^{III} — NCS^- ^{5,77-83}, In^{III} — тиомочевина и ее производные^{6,75,77,79,84}, In^{III} — тио- и меркаптоуксусная кислоты⁷⁷, In^{III} — меркаптоэтанол⁷⁷, In^{III} — цистеин⁸⁴, In^{III} — тиосемикарбазид^{56,84}, In^{III} — *o*-фенилендиамин⁷⁷, In^{III} — 2,2'-дипиридил⁷⁷, In^{III} — 1,10-фенантролин⁷⁷, In^{III} — фталевая кислота⁷⁵, In^{III} — щавелевая кислота^{77,85-87}, In^{III} — винная кислота⁸, In^{III} — ацетилацетон⁸⁸, Ga^{III} — NCS^- ⁸⁹⁻⁹², Ga^{III} — галогенид-ионы⁹³, Ga^{III} — N_3^- ⁹⁴, Ga^{III} — салициловая и аминсалициловая кислоты⁹², Ga^{III} — метилтиомочевина⁹², Ga^{III} — 2-амино-4-окситиазол⁹², Ga^{III} — 2-амино-4-метил-5-родантиазол⁹², Sn^{IV} — цистеин⁹⁵, Ti^{IV} — NCS^- ^{11,17,96-100}, Ti^{III} — NCS^- (анодный процесс)¹¹, Ti^{IV} — SO_4^{2-} ^{101,102}, Ti^{IV} — F^- ¹⁰³, Ti^{IV} — лимонная кислота^{15,104}, Ti^{IV} — полифенолы^{16,104-106}, Ti^{IV} — салициловая и сульфосалициловая кислоты^{16,104,105}, Ti^{IV} — щавелевая кислота¹⁰⁴, Ti^{IV} — пирокатехиновая кислота¹⁰⁷, Ge^{IV} — полифенолы и их производные¹⁰⁸⁻¹¹⁴, Ge^{IV} — полиоксиантрахиноны^{113,115}, Ge^{IV} — оксифлавоны^{113,116}.

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ

Как и при каталитическом выделении водорода¹¹⁷, образование ПАК может проходить либо в объеме раствора (объемные токи; условимся так называть процессы с реакционным слоем много толще диффузной части двойного электрического слоя^{11,15,16,28,66,100}, либо с участием адсорбированного лиганда-катализатора (гетерогенные или поверхностные процессы)^{1,2,35,43-51; 62,77-87}.

Необходимо учесть, что эффект некоторых анионов и поверхностно-активных добавок может быть связан не только с поверхностной природой предволны, но и с образованием в растворе новых комплексов^{36-38,51}. Поэтому в данном случае важнее изучить влияние природы и концентрации катиона фона^{35,47-50}, особенно при использовании отличающихся по поверхностной активности катионов щелочных металлов¹¹⁸, которые в то же время практически не вызывают блок-эффекта и достаточно инертны к комплексообразованию.

В отличие от каталитической волны водорода с участием адсорбированного катализатора¹¹⁹, температурный коэффициент предельного тока при гетерогенной реакции образования ПАК в большинстве случаев достаточно высокий (доминирование химической кинетики)^{2,28,35,55,77}, однако наблюдался¹¹⁴ и более низкий температурный коэффициент (доминирование эффекта адсорбции).

Регенерация на электроде лиганда часто вызвана быстрым распадом продукта восстановления ПАК в виде соответствующего нульвалентного комплекса¹²⁰. Хотя в большинстве случаев образуются крайне неустойчивые нульвалентные комплексы, отличие в величинах рассчитанных потенциалов полуволны акваионов одного и того же металла в присутствии разных каталитических активных лигандов¹²¹ позволило установить различие в скорости дезактивации амальгамы¹²¹ или точнее¹²⁰ — в скорости распада соответствующих нульвалентных комплексов. Так, скорость распада нульвалентных комплексов никеля увеличивалась в следующем ряду лигандов: пиридин < имидазол < NCS^- ¹²¹.

Смещение потенциалов восстановления или окисления ПАК во многих случаях связано с очень устойчивой первичной гидратацией соот-

ветствующих акваионов металлов и ослаблением (лабилизацией) под влиянием лиганда связей иона металла с оставшимися в первом гидратном слое молекулами воды^{43, 52, 122, 123}. Этот вывод подтверждается работами^{124, 125}, обнаружившими лабилизацию молекул воды в комплексе с помощью неэлектрохимических методов. У некоторых акваионов металлов (например, Ni^{2+}), образующих предволны, гидратация настолько прочная, что в растворах с большой концентрацией фонового электролита, благодаря значительному снижению концентрации акваионов металла в приэлектродном слое (ψ_1 -эффект^{126, 127}) наблюдался кинетический ток: кинетическое ограничение на стадии дегидратации¹²⁸.

Если ПАК образуется в адсорбционном слое, то значительное влияние на ускорение дегидратации, по-видимому, оказывает электрическое поле^{129, 130}. Не исключено, что в некоторых случаях ускорение стадии переноса электронов связано с тем, что вошедший в ПАК адсорбированный лиганд выполняет роль «электронного мостика»^{4, 131, 132}. Следует обратить внимание на особое состояние адсорбированного лиганда, вошедшего в ПАК; не исключено, что одновременно сохраняется координация со ртутью и с реагирующим ионом металла^{41, 73, 133, 134}. Некоторые авторы^{131, 132} акцентируют внимание больше на «электронный мостик», чем на комплексобразование, хотя противопоставлять эти явления, на наш взгляд, вряд ли целесообразно.

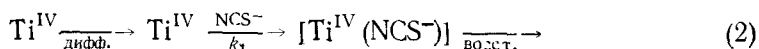
Представляют большой интерес наблюдения, косвенно характеризующие химическую природу замедленной стадии электродного процесса: 1) стерический эффект лиганда (In^{III} — тиомочевина и ее производные⁸⁴; Ni^{II} — пиридин и его производные^{39, 39a}). Подобный эффект был замечен в некоторых реакциях комплексобразования и с помощью неэлектрохимических методов¹³⁵; 2) связь каталитического эффекта со строением изомерных лигандов (Ni^{II} — изомеры фенилендиамина^{44, 45, 51}); 3) ингибирование каталитического процесса в системе Ni^{II} — пиридин и его производные при подкислении раствора^{2, 35, 39, 39a}, что характерно и для соответствующих неэлектродных реакций комплексобразования (протонирование лиганда); 4) ингибирование каталитического процесса в системах Ni^{II} — тиомочевина⁵⁹ и Ge^{IV} — полифенолы¹¹¹ при добавке щавелевой, лимонной и винной кислот, в системах Ni^{II} — тиомочевина^{36–38}, Ni^{II} — пиридин^{36–38}, Co^{II} — этилендиамин⁶⁶ при добавке SO_4^{2-} -ионов, в системе Ni^{II} — тиомочевина⁵⁹ при добавке NH_3 и трилона Б и ускорение каталитического процесса под влиянием AcO^- -ионов (Ni^{II} — пиридин^{2, 37, 38}, Ni^{II} — тиомочевина^{37, 38}, Ni^{II} — *o*- и *p*-фенилендиамины⁵¹) и N_3^- -ионов (Ni^{II} — *o*- и *p*-фенилендиамины⁵¹). Подобные эффекты наблюдались и при изучении кинетики обычных (неэлектродных реакций комплексобразования^{136–138};) 5) более быстрый каталитический процесс в системе Co^{II} — пиридин⁷⁴ по сравнению с системой Ni^{II} — пиридин³⁵, что коррелируется с кинетикой неэлектродных реакций комплексобразования с участием указанных акваионов металлов¹³⁵.

Наиболее простой по механизму объемный каталитический ток, по-видимому, наблюдался в системе Ti^{IV} — NCS^- ^{11, 96, 100}. На основании уравнения Коутецкого^{139, 140}:

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} = 0,886 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot t_1}{K'_1} \right)^{1/2} \cdot c_{\text{NCS}^-} \quad (1)$$

(\bar{i}_k и \bar{i}_d — предельные токи, соответственно каталитический и диффузионный; k_1 и K'_1 — константы, соответственно: скорости образования и нестойкости ПАК); было показано^{11, 96, 100}, что электродный процесс мо-

жет быть описан следующей схемой:



Для простоты, как и ниже, в схеме (2) не указываем стадию регенерации на электроде лиганда, а отмеченная диффузия относится к процессу переноса вещества из глубины раствора к поверхности электрода (концентрация ПАК в объеме раствора крайне незначительная ¹⁴¹).

Константы скорости образования ПАК (схема 2), вычисленные по уравнению (1), представлены в табл. 1. В работе ¹¹, кроме того, найдена из анодной каталитической предволны константа скорости образования другого ПАК — $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{NCS}^-)]$ $k \cong \cong 10^6$ л/моль·сек (0,55 М НСl; 21°).

ТАБЛИЦА 1

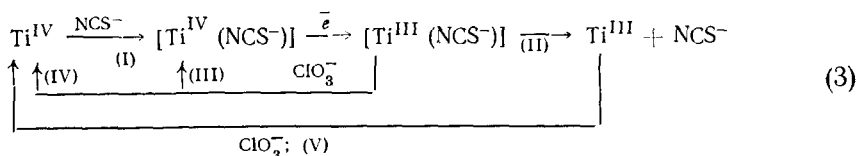
Константы скорости образования комплекса $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{NCS}^-)]$ в растворе HClO_4 ; 25°.

C_{HClO_4} , моль/л	$k_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	C_{HClO_4} , моль/л	$k_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек
0,024	13,0	0,51	6,5
0,044	7,9	0,55*	$6 \pm 2^*$
0,10	7,3	1,05	4,8
0,51	6,5	2,0	5,2

*HCl(21°)¹¹

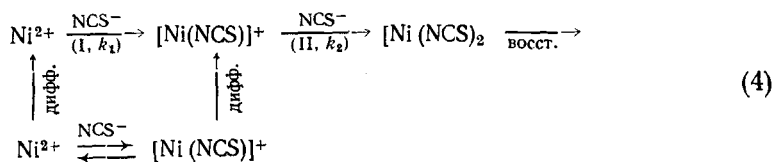
Каталитические предволны Ti^{IV} в присутствии пирокатехина (H_2Ph), пирогаллола (H_3Pg), лимонной (H_4Cit) и сульфосалициловой (H_2Ssal^-) кислот в кислых растворах (HClO_4) также имели объемную природу ^{15, 16}. ПАК в этих системах, за исключением H_2Ssal^- , образуются с участием в реакциях электронейтральных лигандов с выделением, включая H_2Ssal^- , ионов водорода ^{15, 16}. Подобно каталитическим системам с Ge^{IV} ¹¹³, ионы Ti^{IV} образуют с указанными лигандами как ПАК, так и полярографически неактивные комплексы ^{15, 16}. Накопление последних с ростом концентрации лиганда ингибировало электродный процесс ^{15, 16}. Если допустить, что устойчивость ПАК Ti^{IV} коррелируется с устойчивостью соответствующих полярографически неактивных хелатов, то скорость образования ПАК коррелируется с их устойчивостью: $\text{H}_2\text{Ph} < \text{H}_3\text{Pg} < \text{H}_2\text{Ssal}^- < \text{H}_4\text{Cit}$ ¹⁶.

Со времени первой работы ¹⁴² неоднократно был исследован эффект ионов ClO_3^- (BrO_3^-) на полярографическую волну комплексов Ti^{IV} , однако, как и в работе ¹⁴², в условиях большого избытка лиганда, когда предволна в отсутствие ионов ClO_3^- достигала по высоте диффузионной волны Ti^{IV} . В работах ¹⁵⁻¹⁷ эффект ClO_3^- -ионов впервые изучен при низкой концентрации лиганда (NCS^- , H_2Ph , H_3Pg , H_4Cit , H_2Ssal^-), т. е. в условиях двойного каталитического влияния на процесс: лиганда и ClO_3^- -ионов. Отмечен ¹⁵⁻¹⁷ рост каталитической предволны комплексов Ti^{IV} с увеличением $\text{C}_{\text{ClO}_3^-}$ максимально в 5—7 раз по сравнению с исходной предволной. Подобный сравнительно небольшой рост предельного тока был объяснен (наиболее подробно для NCS^- -ионов ¹⁷) на основании следующей схемы электродного процесса:



допускающей, что имеются параллельные реакции окисления $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{NCS}^-)]$: до ПАК (стадия III) и до исходного Ti^{IV} (стадия IV). Последняя, как и стадия (V), практически не приводят к росту тока, поскольку за ними следует замедленная стадия (I).

Другой пример объемной каталитической предволны наблюдался в системе $\text{Ni}^{2+}-\text{NCS}^-$ (первая предволна)^{12, 28}. Этой предволне соответствует электродный процесс с двумя последовательными определяющими скорость химическими стадиями^{12, 28}



Кинетическое уравнение для подобного электродного процесса впервые получено в работах^{12, 143}, но экспериментально проверено только в работах^{12, 28}; особенно это стало удобным после соответствующих преобразований и разработки графического решения полученного уравнения¹⁴⁴ ($c_{\text{NCS}^-} \gg c_{\text{Ni}^{2+}}$):

$$y = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}_k}{\bar{i}_k} \cdot c_{\text{NCS}^-}^2 + 1,13 \left(\frac{K'_1}{k_1 t_1} \right)^{1/2} \cdot \frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_k} \cdot \frac{c_{\text{NCS}^-}^2}{K'_1 + c_{\text{NCS}^-}} = A + B \cdot c_{\text{NCS}^-} \quad (5)$$

где: K'_1 — константа нестойкости комплекса $[\text{Ni}(\text{NCS}^-)]^+$; A и B — постоянные величины:

$$A = 1,13 \cdot K'_1 \cdot \left(\frac{K'_2}{k_2 \cdot t_1} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$B = 1,13 \left[\left(\frac{K'_1}{k_1 \cdot t_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{K'_2}{k_2 \cdot t_1} \right)^{1/2} \right] \quad (7)$$

где K'_2 — последовательная константа нестойкости комплекса $[\text{Ni}(\text{NCS})_2]$.

Если в схеме (4) диффузией второй частицы (комплекса) из глубины раствора можно пренебречь, то уравнение (5) значительно упрощается даже при сохранении двух последовательных определяющих скорость стадий¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

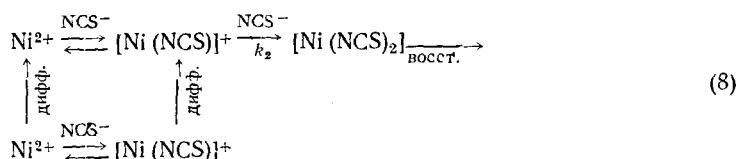
ТАБЛИЦА 2
Константы скорости образования комплексов
 $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+ (k_1)$ и $[\text{Ni}(\text{NCS})_2] (k_2)$, 25°

Ионная сила $\text{KNO}_3 + \text{KNCS}$	$k_1 \cdot 10^3$, л/моль/сек	$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/моль/сек	Ионная сила $\text{KNO}_3 + \text{KNCS}$	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль/сек	$k_2 \cdot 10^{-4}$, л/моль/сек
0,05	$6,5 \pm 1,5$	$4,2 \pm 0,4$	0,15	$3,0 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,3$
0,075	$4,5 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,1$	0,20	$3,0 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,3$
0,1	$5,0 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,1$			

На основании (5) графическим решением были найдены²⁸ константы скорости k_1 и k_2 (табл. 2) (в первой работе¹² при нахождении k_1 и k_2 была допущена неточность, так как не учитывалось искажение предельного диффузионного тока Ni^{2+} при большой концентрации фоновых электролита¹²⁸). Наиболее важный вывод из данных табл. 2 состоит в близости величины константы скорости, полученной из каталитических токов, к величине константы скорости, найденной¹⁴⁸ неэлектрохимическим (струевым) методом ($k_1 = 5,6 \cdot 10^3$ л/моль·сек; 25°; ионная сила 0,5). Следует, кроме того, отметить, что на основании зависимостей E , c_{NCS^-} ^{7, 31}, а также гальваностатическим методом¹⁴⁹ показано вос-

становление в системе $\text{Ni}^{2+} - \text{NCS}^-$ комплекса $[\text{Ni}(\text{NCS})_2]$, что согласуется с вышерассмотренными данными.

С уменьшением c_{NCS^-} поскольку $c_{\text{Ni}^{2+}} > c_{\text{Ni}(\text{NCS})^+}$, стадия (I) в схеме (4) приближалась к равновесию^{27,29}:



Кинетическое уравнение для подобного процесса было впервые рассмотрено в работах^{150,151} (дикарбоновые кислоты) и затем — в работе¹⁴³ комплексы металла:

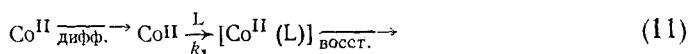
$$\frac{\bar{i}_k \cdot (K'_1 + c_{\text{NCS}^-})}{(\bar{i}_d - \bar{i}_k) \cdot c_{\text{NCS}^+}} = 0,886 \cdot \left(\frac{k_2 \cdot t_1}{K'_2} \right)^{1/2} \cdot c_{\text{NCS}^-} \quad (9)$$

В работе²⁹ теоретически показано, что превращение схемы (4) в схему (8) возможно при $c_{\text{NCS}^-} \ll 0,1 \text{ M}$ ($c_{\text{NCS}^-} \gg c_{\text{Ni}^{2+}}$); экспериментально этот вывод подтвержден²⁹ при $c_{\text{NCS}^-} \leq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Хотя нет единого мнения по вопросу об объемной природе каталитической предволны в системе $\text{Co}^{\text{II}} - \text{цистеин}$ и его производные⁶⁷⁻⁷⁰, следует обратить внимание на полученную в работе⁶⁸ зависимость

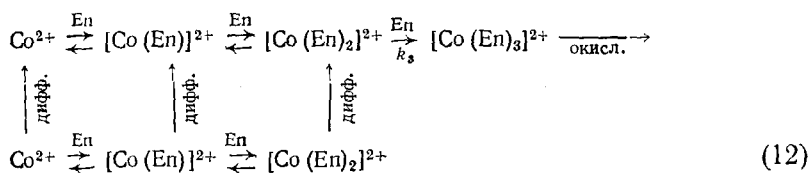
$$\bar{i}_k = k \cdot c_{\text{Co}^{\text{II}}}^{1/2} \quad (10)$$

характерную для объемного процесса^{70,152} при условиях $c_L = \text{const}$, $c_{\text{Co}^{\text{II}}} \gg c_L$ (L — этиловый эфир цистеина) и большой устойчивости ПАК⁶⁸:



Так как $c_{\text{Co}^{\text{II}}} \gg c_{\text{Co}^{\text{II}}(L)}$, то влиянием диффузии ПАК из глубины раствора можно пренебречь. Значение $k_1 = (3,7 - 4,3) \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{\text{68}}$.

Анодному каталитическому процессу в системе $\text{Co}^{2+} - \text{этилендиамин}$ (En) (NaClO_4) соответствуют следующие объемные реакции⁶⁶:



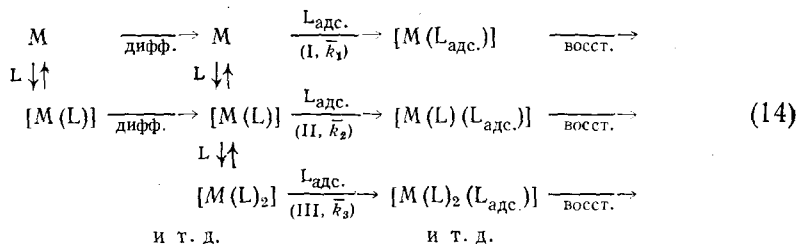
описываемые кинетическим уравнением^{66, 153, 154}:

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d - \bar{i}_k} = 0,886 \cdot \left(\frac{k_3 \cdot t_1}{K'_3} \right)^{1/2} \cdot \frac{c_{\text{En}}^3}{K'_1 \cdot K'_2 + K'_2 \cdot c_{\text{En}} + c_{\text{En}}^2} \quad (13)$$

где: K_1, K'_2, K'_3 — последовательные константы нестойкости соответственно $[\text{Co}(\text{En})]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{En})_2]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{En})_3]^{2+}$. Значение $k_3 = 1,85 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{\text{66}}$.

Более сложный электродный процесс связан с химическими реакциями образования ПАК в адсорбционном слое (гетерогенные реакции).

В работах^{35, 58, 74, 80} была сформулирована концепция параллельных гетерогенных реакций:



которая, по-видимому, наиболее полно характеризует подобные каталитические процессы. В схеме (14) (заряды частиц опускаем): М — аква-ионы металла, L — лиганд, [М(L)], [М(L)₂] и т. д. — комплексы в объеме раствора; [М(L_{адс.})], [М(L)(L_{адс.})], [М(L)₂(L_{адс.})] и т. д. — ПАК.

Поскольку чаще всего поверхностные каталитические предволны возникают в растворах, содержащих комплексы с низкой устойчивостью (K_1' не ниже 10^{-3} – 10^{-4}), в схеме (14) учитывается диффузия к электроду из глубины раствора только двух частиц: М и [М(L)]. Несмотря на низкую устойчивость комплекса [М(L)] и тем более высших комплексов, пренебрегать их участием в электродных реакциях образования ПАК в общем случае нельзя, поскольку объемная скорость образования — диссоциации [М(L)], [М(L)₂] и т. д. может быть довольно большой. В системах, образующих более устойчивые в объеме комплексы, необходимо учитывать большее число гетерогенных параллельных реакций⁸⁰, а в системах с более низкой устойчивостью объемных комплексов — меньшее число реакций^{35, 58, 74} или даже только одну первую (I) реакцию^{43–51}.

Благодаря наличию в ПАК (схема 14) адсорбированного на ртути или координированного со ртутью лиганда, подобные ПАК, как указывалось выше, должны значительно отличаться электрохимическими свойствами от формально аналогичных по составу комплексов, адсорбированных из объема раствора⁴¹. Последние не восстанавливаются при потенциалах предволн⁴¹.

Независимо от восстановления различных ПАК в схеме (14) при близких потенциалах (одна предволна)^{74, 79} или при отличающихся потенциалах (несколько предволн)^{35, 58}, ниже будут рассмотрены уравнения только для суммарного предельного каталитического тока.

Принимая в схеме (14) близость объемных реакций образования — диссоциации комплексов к состоянию равновесия^{29, 35, 58, 59}, а также близость коэффициентов диффузии всех частиц, и учитывая влияние на скорость гетерогенных химических реакций строения двойного электрического слоя^{117, 126, 155, 156} при достаточно быстрых в области предельного каталитического тока стадиях переноса электронов, для схемы (14) было найдено^{35, 80} следующее кинетическое уравнение (коэффициент 0,81 заменен на 0,886¹⁴⁰):

$$\frac{\bar{i}_k(K_1' + c_L)}{(\bar{i}_d - \bar{i}_k) \cdot \Gamma_L} = 0,886 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \left\{ \bar{k}_1 \cdot K_1' \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F}{RT} \psi_1\right) + \right. \\
 \left. + \bar{k}_2 c_L \cdot \exp\left(-\frac{z_1 \cdot F}{RT} \psi_1\right) + \frac{\bar{k}_3}{K_2'} c_L^2 \cdot \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \psi_1\right) + \dots \right\} \quad (15)$$

где: K_1' , K_2' — последовательные константы нестойкости объемных комплексов соответственно М(L) и М(L)₂; \bar{k}_1 , \bar{k}_2 , \bar{k}_3 и т. д. константы скорости

параллельных гетерогенных химических реакций (л/моль·сек); Γ_L — поверхностная концентрация (моль·см⁻²), адсорбированного лиганда (принимается, в первом приближении, наличие адсорбционного равновесия); это условие в случае капельного электрода выполняется лишь до определенной нижней границы c_L , например, для *o*-фенилендиамина — до $c_L = 1 \cdot 10^{-4}$ ^{46, 50}; z, z_1, z_2 и т. д. — заряды соответственно $M, [M(L)], [M(L)_2]$ и т. д.; ψ_1 — потенциал, близкий к потенциалу внешней плоскости Гельмгольца, значения его для неадсорбирующегося фонового электролита приводятся в ¹⁵⁷; влиянием на ψ_1 — потенциал реагирующих частиц, из-за их низкой концентрации, часто можно пренебречь (в ⁵⁵ учитывалось влияние адсорбированной тиомочевина на ψ_1 -потенциал); c_L — равновесная концентрация лиганда (моль/л) на границе между диффузионным слоем и диффузионной частью двойного электрического слоя (c_L близка к общей концентрации лиганда; это справедливо и при не очень большом избытке L , благодаря регенерации на электроде лиганда ¹⁴⁴).

Поскольку чаще всего каталитические токи исследуются в области очень низких c_L , величина Γ_L может быть выражена с помощью адсорбционной изотермы Генри ¹⁵⁸:

$$\Gamma_L = 10^{-3} K_L \cdot c_L f_z \cdot \exp \left(-\frac{p \cdot F}{RT} \psi_1 \right) \quad (16)$$

где: K_L — адсорбционный коэффициент (см.); p — заряд лиганда.

Из (15) и (16) находим:

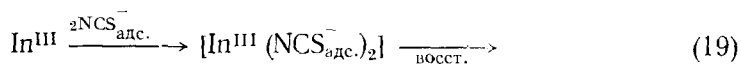
$$y = \frac{\bar{i}_k (K'_1 + c_L)}{(\bar{i}_d - \bar{i}_k) \cdot c_L} = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D} \right)^{1/2} \cdot K_L f_z \left\{ \bar{k}_1 \cdot K'_1 \cdot \exp \left[-\frac{(z+p)F}{RT} \psi_1 \right] + \bar{k}_2 \cdot c_L \cdot \exp \left[-\frac{(z_1+p)F}{RT} \psi_1 \right] + \frac{\bar{k}_3}{K'_2} \cdot c_L^2 \cdot \exp \left[-\frac{(z_2+p)F}{RT} \psi_1 \right] + \dots \right\} \quad (17)$$

При $\psi_1 = \text{const}$ уравнение (17) принимает вид:

$$y = a + b \cdot c_L + d c_L^2 + \dots \quad (18)$$

где: a, b и d — постоянные величины, определение которых удобно осуществить графическим методом ⁸⁰.

С использованием уравнения (18) в ⁸⁰ было показано наличие в системе $\text{In}^{\text{III}} - \text{NCS}^-$ трех параллельных гетерогенных реакций (схема (14): I, II и III). В работе ⁸³ путем анализа зависимости поверхностной активности $\text{NCS}^-_{\text{адс.}}$ -ионов (см. ниже) от потенциала в концентрированном растворе NaNCS сделан вывод, что в этой системе имеет место следующая гетерогенная каталитическая реакция:



которой должно соответствовать кинетическое уравнение типа (18) при $a=0$ и $d=0$, т. е. отсюда следует, что схема (19) и схема (14) (без стадий I и III) кинетически неразличимы. Однако, как показано в ⁸⁰, коэффициенты a, b и d в уравнении (18) заметно отличаются от нуля, что говорит о прохождении в этой системе в условиях работы ⁸⁰ (очень низкая концентрация NCS^-) всех трех параллельных гетерогенных реакций.

В системах $\text{Ni}^{2+} - \text{Py}^{35}$, $\text{Co}^{2+} - \text{Py}^{74}$, $\text{Ni}^{2+} - \text{тиомочевина}^{58}$, $\text{In}^{\text{III}} - \text{I}^-$ ⁸⁰, в которых образуются менее устойчивые комплексы, отмечена применимость уравнения (18) (в случае $\text{Ni}^{2+} - \text{тиомочевина}$ — уравнения

(15) при $d=0$ ($\bar{k}_3=0$), т. е. в этих системах заметное влияние оказывают только две параллельные гетерогенные реакции (I) и (II). Интересно отметить, что и в работе¹³² методом анализа изменения поверхностной активности ионов $I^-_{\text{адс.}}$ с изменением потенциала также показано меньшее стехиометрическое число для реагирующих с In^{III} ионов $I^-_{\text{адс.}}$, чем в случае $NCS^-_{\text{адс.}}$ ⁸³.

Еще менее устойчивый комплекс $[M(L)]$ в системе Ni^{2+} *o*-фенилендиамин^{46, 47} практически не участвует в гетерогенном процессе, и для этой системы показана^{46, 47} применимость уравнения типа (18) при $b=0$ и $d=0$.

В работе⁸³ для системы $In^{III} - NCS^-$ при большой концентрации NCS^- -ионов (0,1—6,0 M) авторы ввели в кинетическое уравнение вместо Γ_{NCS^-} поверхностную активность $NCS^-_{\text{адс.}}$ -ионов ($a_{\text{адс.}}$). Последнюю находили из термодинамического соотношения^{83, 132}:

$$\beta = \frac{a_{\text{адс.}}}{a_{\text{раств.}}} = \lim_{\Gamma_{NCS^-} \rightarrow 0} \frac{\Gamma_{NCS^-}}{a_{\text{раств.}}} \quad (20)$$

где $a_{\text{раств.}}$ — активность NCS^- -ионов в объеме раствора. Отсюда вместо $a_{\text{адс.}}$ в кинетическое уравнение подставляли значение $\beta \cdot a_{\text{раств.}}$:

$$v = k \cdot (\beta \cdot a_{\text{раств.}})^x \quad (21)$$

где v — скорость процесса в области предельного тока при постоянном коэффициенте активности переходного состояния, $a_M = \text{const}$ и $\psi_1 \cong \text{const}$ (концентрированный раствор); x — порядок реакции по адсорбату. Та-

ТАБЛИЦА 3
Константы скорости гетерогенных реакций образования полярографически-активных комплексов, 25° $NaNO_3$ ($\psi_1=0$)

Реакция	$\bar{k}_1 \cdot 10^{-2}$, л/моль·сек	$\bar{k}_2 \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	Ссылки на литературу
$Ni^{2+} + Py_{\text{адс.}}$	4,0		35
$[Ni(Py)]^{2+} + Py_{\text{адс.}}$		1,8	35
$Ni^{2+} + Tm^*_{\text{адс.}}$	3,8		55

* Тиомочевина

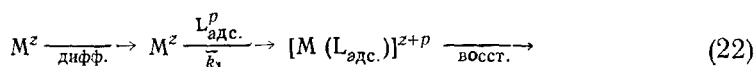
ким путем, используя зависимость β от потенциала, авторы⁸³ пришли к выводу о применимости схемы (19) ($x=2$). К сожалению, точность зависимости β от потенциала, найденной для концентрированных растворов адсорбата на основе модельных представлений, по-видимому, недостаточна для развития этой интересной концепции. Кроме того, вряд ли оправдано предположение о постоянстве коэффициента активности переходного состояния (уравнение 21) при изменении потенциала¹⁵⁹. В этом отношении, как нам кажется, исследования в области очень низких концентраций катализатора, когда реализуется адсорбционное уравнение Генри, следует предпочесть. Необходимо также отметить, что для электро-нейтрального лиганда (Ni^{2+} — тиомочевина)^{55, 58} даже в области средних заполнений не было необходимости заменять в кинетическом уравнении величину Γ_L на $a_{\text{адс.}}$.

В работах^{35, 55}, по-видимому, впервые были найдены (уравнения 15 и 17) константы скорости гетерогенных электродных химических реакций образования ПАК (табл. 3). Близость \bar{k}_1 для разных лигандов (табл. 3), скорее всего, связана, как и в случае объемных реакций¹³⁵, с общей скоростью-определяющей стадией: отрыв молекул H_2O от акваиона Ni^{2+} . Соплосуется с кинетикой объемных реакций¹²⁵ и соотношение $\bar{k}_2 > \bar{k}_1$ (табл. 3).

Найденный на основе анализа влияния ψ_1 -потенциала на кинетику процесса в системе Ni^{2+} — *о*-фенилендиамин^{46, 47, 50} суммарный заряд реагирующих частиц, и, следовательно, заряд ПАК был равен $z+p=+1$, что объяснено^{46, 47, 50} соадсорбцией аниона фона (ClO_4^- , NO_3^-) вместе с электронейтральным лигандом. В случае Ni^{2+} — $\text{Ru}^{3+, 40}$ при не очень высокой концентрации фонового электролита ($\leq 0,05 \text{ M NaNO}_3$), с использованием (17) показано $z+p=+2$ и $z_1+p=+2$. Хотя соадсорбция аниона фона наблюдалась и в случае Ru^{160} , но данные^{35, 40} относятся к более отрицательным потенциалам и меньшим концентрациям фонового электролита. Для системы Co^{2+} — Ru^{74} , благодаря еще более отрицательному потенциалу, были найдены на основе уравнения (17) уже в широком интервале концентраций фонового электролита заряды ПАК ($z+p$ и z_1+p) также равные $+2$. Аналогичным путем были установлены заряды $z+p=+2$ и $z_1+p=+2$ для ПАК в системе Ni^{2+} — тиомочевина^{55, 58}. Интересно отметить, что в этой же системе с фоновым электролитом $\text{KI}^{59, 60}$ при значительной адсорбции ионов I^- заряды $z+p=+2$ и $z_1+p=+2$ получались при использовании величины ψ_1 -потенциала на внешней плоскости по Грэму¹⁶¹, что дополнительно указывает на положение плоскости химической реакции вблизи внешней плоскости плотной части двойного электрического слоя.

Таким образом, нахождение с помощью уравнений (15), (17) для электронейтрального лиганда и двухзарядного катиона ожидаемых зарядов ПАК, равных $+2$, говорит о правильности учета для данных реакций влияния двойного электрического слоя при условии быстрых в области предельного тока стадий переноса электронов.

Представляет интерес полное уравнение каталитической предволны (гетерогенная химическая реакция) с учетом ограничения и на электрохимической стадии, поскольку это уравнение, наряду с уравнением типа (17), также позволяет установить заряд ПАК. Подобное уравнение для простейшего процесса схемы (14)



было получено в работе⁵⁰. Это уравнение после несложных преобразований можно представить в таком виде (область адсорбционной изотермы Генри):

$$\begin{aligned} & \frac{\bar{i} \cdot D^{1/2}}{(\bar{i}_d - \bar{i}) \cdot K_L \cdot t_1^{1/2}} \cdot \exp. \left[\frac{(z+p) \cdot F}{RT} \psi_1 \right] = \\ & = 0,886 \frac{\bar{k}_1 c_L \cdot k_{\text{эл}}^0 \cdot \exp. \left[-\frac{(E - \psi_1) \alpha n_a F}{RT} \right]}{k_{\text{эл}}^0 \cdot \exp. \left[-\frac{(E - \psi_1) \alpha n_a F}{RT} \right] + \bar{k}_1} \end{aligned} \quad (23)$$

где: \bar{i} — каталитический ток при потенциале E ; \bar{k}_1 — константа скорости обратной реакции (диссоциация ПАК).

Подбирая значение $z+p$ таким образом, чтобы с ростом отрицательной величины E левая часть уравнения (23) достигла постоянной величины, находят заряд ПАК⁵⁰.

Для приближенной оценки эффекта концентрации лиганда уравнение (23) можно упростить, приняв, что в интервале потенциалов подъема предволны от потенциала полуволны ($E_{1/2}$) до потенциала начала предельного тока величины ψ_1 и K_L изменяются незначительно. При этом

условии найдено ¹⁶² (уравнение (31) в работе ¹⁶²):

$$E_{1/2} \cong 2,3 \frac{RT}{\alpha n_a F} \lg 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D} \right)^{1/2} \cdot k_{\text{эл}}^0 + \\ + 2,3 \frac{RT}{\alpha n_a F} \lg \frac{c_L \cdot K_L}{\bar{K}_1'} + 2,3 \frac{RT}{\alpha n_a F} \lg \frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_k'} + \psi_1 \left[\frac{\alpha n_a - (z + p)}{\alpha n_a} \right]. \quad (24)$$

где: \bar{K}_1' — константа равновесия диссоциации ПАК; \bar{i}_k' — предельный ток при потенциале вблизи начала области предельного тока.

В работах ^{6, 78, 84} также приводится полное уравнение поверхностной каталитической предволны, но при быстрой химической стадии образования ПАК (с учетом параллельной реакции разряда ионов M^z):

$$\bar{i} = k \cdot \left(\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}_d} \right) \left[1 - \theta_{\text{кат.}} \right] + \theta_{\text{кат.}} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta U_{\text{кат.}}}{RT} \right) \times \\ \times \left\{ \exp \left[- \frac{(E - \psi_1) \alpha n_a F}{RT} \right] \right\} \cdot \exp \left(- \frac{zF}{RT} \psi_1 \right) \quad (26)$$

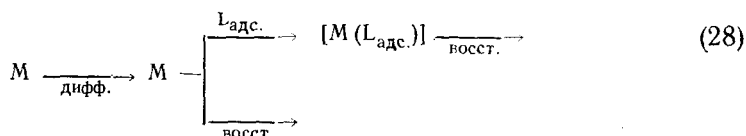
где: $\theta_{\text{кат.}}$ — степень заполнения поверхности электрода адсорбированным катализатором. Не исключено, что в некоторых системах химическая стадия, заметно снижающая энергию активации переноса электронов (фактор $\Delta U_{\text{кат.}}$), даже в области предельного тока может протекать значительно быстрее стадии переноса электронов.

В работах ^{71, 163} получено уравнение объемной каталитической предволны на основе концепции гипотетического диффузионного тока. Это уравнение при условии восстановления в ПАК только ионов металла имеет вид:

$$\bar{i} = N \cdot \bar{i}_k^d \left\{ 1 + \exp \left[(E - E_{1/2}) \frac{\alpha n_a F}{RT} \right] \right\} \quad (27)$$

где \bar{i}_k^d — диффузионный ток ПАК в отсутствие каталитического эффекта; N — число ионов металла, реагирующих в каталитическом цикле с одной или несколькими (если в ПАК входит несколько лигандов), частицами катализатора-лиганда. Хотя уравнение (27) соответствует экспериментальным данным ^{71, 163}, целесообразнее, на наш взгляд ¹⁶⁴, пользоваться, аналогичным уравнением [уравнение (70) в ¹¹⁷], но содержащим вместо гипотетического диффузионного тока ($N \cdot \bar{i}_k^d$) физическую величину $\bar{i}_{\text{пр.}} (\bar{i}_k)$.

В заключение этой главы отметим, что для часто встречаемых каталитических систем, когда в области предельного тока практически отсутствует электрохимическое ограничение, следует предпочесть применение уравнений предельного тока типа (15), (17). Если же при этом с ростом потенциала происходит наложение параллельного процесса разряда акваионов металла, то имеется возможность рассчитать исправленные значения предельного каталитического тока. Например, для процесса



найденно ^{40, 42}:

$$(\bar{i}_k)_{\text{испр.}} = \frac{\bar{i}_d \cdot (\bar{i}_{\text{пр.}} - \bar{i}_0)}{\bar{i}_d - \bar{i}_0} \quad (29)$$

где: $\bar{i}_{\text{пр.}}$ — наблюдаемый предельный ток; \bar{i}_0 — ток при том же потенциале, но в отсутствие катализатора.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ

Решение данной задачи облегчается благодаря образованию в самой каталитической системе чаще всего комплексов с низкой устойчивостью.

Эти методы можно разделить на две группы: эффект каталитически неактивных ионов металла (метод *A*) и эффект каталитически неактивного лиганда (метод *B*).

1. Эффект ионов металла (метод *A*)

Этот метод, впервые предложенный в работе ⁹⁶, основан на снижении каталитического тока при введении в раствор каталитически неактивных ионов другого металла (M'), связывающих лиганд-катализатор в комплексе $[M'(L)]$. По снижению тока легко найти часть лиганда-катализатора, вошедшего в комплекс $[M'(L)]$ и на основании этого рассчитать константу нестойкости (K'_1) этого комплекса:

$$K'_1 = \frac{c_L [c_{M'}^0 - (c_L^0 - c_L)]}{c_L^0 - c_L} \quad (30)$$

где c_L^0 — общая концентрация лиганда (определяется по кривой каталитического тока в присутствии M' с общей концентрацией $c_{M'}^0$); c_L — равновесная концентрация лиганда (определяется по кривой каталитического тока в отсутствие ионов M'). Этим методом были определены константы нестойкости, главным образом, монолигандных комплексов (K'_1): применялся избыток ионов M' . Результаты представлены в табл. 4. Найденные величины K'_1 близки к данным, полученным другими методами.

2. Эффект лиганда (метод *B*)

Данное направление было начато в работах ¹⁶⁵, но были использованы каталитические системы, не рассматриваемые в настоящем обзоре.

В дальнейшем исследовалось ³⁶⁻³⁸ влияние каталитически неактивных лигандов на предволны ионов металлов и эффекты добавок лигандов, увеличивающих (AsO_3^-) или снижающих (SO_4^{2-}) ток, были использованы для нахождения констант нестойкости комплексов с указанными добавками ³⁶⁻³⁸.

Теоретически решение данной задачи основывалось на учете параллельного процесса перелигандизации ^{36, 51, 166}. В простейшем случае весь процесс может быть представлен схемой, предложенной одновременно и независимо в работах ^{36, 51}:

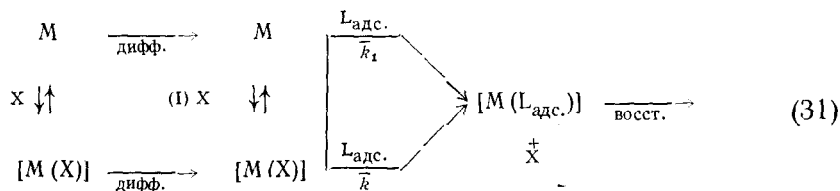


ТАБЛИЦА 4

Константы нестойкости (K'_1) комплексов, найденные на основе каталитических токов при катализе лигандом, 25°

Каталитические системы	Фоновый электролит	Ионная сила	Исследуемый комплекс	Метод	K'_1	Ссылки на литературу
$Ti^{IV}-NCS^-$	$HClO_4$	0,70— —0,85	$[Co(NCS)]^+$	A	$(8,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	96
То же	То же	0,50	$[Fe(NCS)]^+$	То же	$1,5 \cdot 10^{-2}$	96
»	»	0,6	$[Cr(NCS)]^{2+}$	»	$(5-10) \cdot 10^{-4}$	96
»	»	0,7	$[Ni(NCS)]^+$	»	$6,1 \cdot 10^{-2}$	97
»	»	1,0	То же	»	$6,7 \cdot 10^{-2}$	97
»	»	1,5	»	»	$7,6 \cdot 10^{-2}$	97
»	»	2,5	»	»	$7,7 \cdot 10^{-2}$	97
»	»	5,0	»	»	$5,4 \cdot 10^{-2}$	97
»	»	0,62— —0,68	»	»	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2*}$	99
»	»	0,62— —0,68	»	»	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	99
»	»	0,62— —0,68	»	»	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-2**}$	99
»	$HClO_4 + NaClO_4$	3,0	HNCS	»	$5 \pm 0,3^{***}$	98
$Ni^{2+}-NCS^-$	KNO_3	1,0	$[Co(NCS)]^+$	»	$(9,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	26
$Ni^{2+}-Py$	$NaClO_4$	1,0	$[Co(Py)]^{2+}$	»	$(4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	33
Ni^{2+} — тиомочевина	$NaNO_3$	2,0	$[Zn(Tm)]^{2+}$	»	$0,29 \pm 0,01$	56
In^{III} — тиомочевина	$NaClO_4 + HClO_4$	2,0	$[Zn(Tm)]^{2+}$	»	$0,28 \pm 0,01$	56
Ni^{2+} — тиосемикарбазид (Tc)	$NaNO_3$	2,0	$[Zn(Tc)]^{2+}$	»	$(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	36
То же	То же	1,0	$[Co(Tc)]^{2+}$	»	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	56
Ni^{2+} — тиомочевина (Тм)	$NaClO_4 + Na_2SO_4$	2,0	$[NiSO_4]$	B	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	36—38
$Ni^{2+}-Py$	То же	2,0	То же	То же	$(9,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	36—38
То же	$NaClO_4 + NaAcO$	2,0	$[NiAcO]^+$	»	$0,44 \pm 0,01$	38
Ni^{2+} — тиомочевина (Тм)	То же	2,0	То же	»	$0,36 \pm 0,03$	38
$In^{III}-I^-; In^{III}-NCS^-$	$NaClO_4 + HClO_4$	1,1	$InSO_4^+$	»	$(1,0-1,1) \cdot 10^{-2}$	167

* 15°, ** 35°, *** Константы диссоциации.

где: X — полярографически неактивный лиганд. Если $\bar{k} > \bar{k}_1$, то процесс ускоряется (AsO_4^{3-}); при $\bar{k} > \bar{k}_1$ — ингибируется (SO_4^{2-}).

С использованием того же пути вывода кинетического уравнения, что и для схемы (14), но с учетом параллельной реакции перелигандизации при условии, в отличие от вывода¹⁶⁶, равновесия на стадии I (схема 31) найдено³⁶⁻³⁸:

$$Z = Z_1 + K'_1 \frac{Z_0 - Z}{c_X^0} \quad (32)$$

где: K'_1 — константа нестойкости комплекса $[M(X)]$; $Z = \bar{i}_h / \bar{i}_d - \bar{i}_h$; $Z_L = \text{const}$ при $c_Z = \text{const}$ и постоянной ионной силе раствора; $Z_0 = Z$ при $c_X^0 = 0$; c_X^0 — общая концентрация лиганда X , вводимого в избытке по отношению к ионам M .

Для нахождения с помощью уравнения (32) K_1' был использован ³⁶⁻³⁸ графический метод. Результаты (K_1'), представленные в табл. 4, близки к данным, полученным другими методами.

V. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Каталитически активные лиганды, вводимые в раствор в очень большом избытке, значительно улучшают форму полярографической волны металла и заметно смещают потенциал полуволны. Эти приемы широко используются в полярографическом анализе металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , In^{III} и др.) и подробно описаны в ряде монографий ¹⁶⁸.

Более новое направление, рассматриваемое ниже — аналитическое определение лигандов с помощью каталитических предволн металлов.

При низкой концентрации лиганда образующаяся предволна впервые была использована в работе ² для высокочувствительного определения лиганда (определение пиридина по каталитической предволне Ni^{2+}). Анализ ведут по полученному предварительно калибровочному графику. Затем этот метод был применен ⁴⁴ для определения *o*-фенилендиамина в присутствии 10-кратного избытка *m*- и *p*-изомеров (каталитическая предволна Ni^{2+}). С целью повышения чувствительности (до 10^{-7} М) авторы ⁴⁵ предложили применять в качестве фонового электролита 0,1М LiI (ψ_1 -эффект ^{45, 47}). В дальнейшем исследовании ⁴⁹ каталитическая предволна Ni^{2+} в присутствии *o*-фенилендиамина применялась для амперометрического титрования *o*-фенилендиамина с помощью ионов Au^{III} . Чувствительность определения — $1 \cdot 10^{-6}$ М.

В работах ^{15, 16} использованы каталитические предволны Ti^{IV} в присутствии различных лигандов для определения этих лигандов: лимонной кислоты ¹⁵, сульфосалициловой кислоты ¹⁶, пирокатехина ¹⁶ и пирогаллола ¹⁶. С целью повышения чувствительности применяли дополнительный каталитический эффект в присутствии ClO_3^- -ионов ^{15, 16}. Чувствительность определения лимонной и сульфосалициловой кислот $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ М, пирокатехина и пирогаллола $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ М. Методика определения лимонной кислоты значительно быстрее и проще предложенных ранее приемов анализа.

Каталитическая предволна In^{III} применялась ⁷⁷ для определения ионов I^- (чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$ М), а также для определения ⁸⁶ щавелевой кислоты (чувствительность $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ М).

Таким образом, использование каталитических предволн комплексов металлов позволило определять в ряде случаев полярографически неактивные в обычных условиях лиганды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Марк, мл., С. N. Reilly, J. Electroanal. Chem., **4**, 189 (1962).
2. Н. В. Марк, мл., С. N. Reilly, Anal. Chem., **35**, 195 (1963).
3. Ю. С. Милявский, С. И. Синякова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2384; **1968**, 988.
4. М. А. Лошкарёв, А. А. Крюкова, Ю. М. Лошкарёв, Т. Ф. Дьяченко, В сб. Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 380.
5. А. А. Казаров, М. А. Лошкарёв, Электрохимия, **3**, 681 (1967).
6. М. А. Лошкарёв, Ю. М. Лошкарёв, А. А. Казаров, Л. П. Снеткова, Coll. Czech. Chem. Commun., **33**, 486 (1968).
7. N. Tanaka, R. Tamamushi, Proc. of the I Intern. Polarographic Congress in Prague, «Přirodovědecké Vydavatelství», Prague, 1951, ч. I, стр. 486.
8. D. Cozzi, S. Vivarelli, Ztschr. Elektrochem., **57**, 408 (1953); **58**, 907 (1954).
9. Я. И. Турьян, Г. Ф. Серова, ЖФХ, **31**, 1976 (1957).
10. Я. И. Турьян, Там же, **31**, 2423 (1957).
11. S. Tribalat, D. Delafosse, Anal. chim. acta, **19**, 74 (1958).

12. Я. И. Турьян, Г. Ф. Серова, ДАН, **125**, 595 (1959); ЖФХ, **34**, 1009 (1960).
13. Я. И. Турьян, ЖФХ, **39**, 257 (1965).
14. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **2**, 1185 (1966).
15. Я. И. Турьян, Е. В. Саксин, Ж. аналит. химии, **25**, 998 (1970).
16. Е. В. Саксин, Я. И. Турьян, Там же, **25**, 2362 (1970).
17. Я. И. Турьян, Е. В. Саксин, Электрохимия, **7**, 86 (1971); **8**, 1150 (1972).
18. H. B. Mark, мл., Rev. Polarog. (Japan), **15**, 2 (1968).
19. I. V. Nelson, R. T. Iwamoto, J. Electroanal. Chem., **6**, 234 (1963).
20. N. Tanaka, R. Tamamushi, Rev. Polarog. (Japan), **14**, 259 (1967).
21. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **3**, 773 (1967).
22. P. S. Shetty, Q. Fernando, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 535 (1968).
23. E. Itabashi, S. Ikeda, J. Electroanal. Chem., **26**, 103 (1970).
24. W. Kemula, Lj. leftic, Z. Galus, Bull. Acad. Polon. Sic., Ser. sci. chim., **13**, 493 (1965).
25. Z. Galus, Lj. leftic, J. Electroanal. Chem., **14**, 415 (1967).
26. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, ДАН СССР, **179**, 148 (1968).
27. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **5**, 103 (1969).
28. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **7**, 181 (1971); Electrochimica Acta, **17**, 1181 (1972).
29. О. Н. Малявинская, Кандид. диссерт., Томский ун-т, 1972.
30. T. M. Florence, Austr. J. Chem., **19**, 1343 (1966).
31. Я. И. Турьян, ДАН СССР, **146**, 848 (1962).
32. W. Kemula, Lj. Leftic, Z. Galus, J. Electroanal. Chem., **10**, 387 (1965).
33. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, Электрохимия, **4**, 221 (1968).
34. В. Ф. Иванов, Э. В. Пекар, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **12**, 1194 (1969).
35. Y. I. Tur'yan, O. N. Malyavinskaya, J. Electroanal. Chem., **23**, 69 (1969).
36. Y. I. Tur'yan, O. E. Ruvinskii, Там же, **28**, 381 (1970).
37. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, ЖФХ, **46**, 813 (1972); Деп. ВИНТИ № 2618-17 (1971).
38. О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Электрохимия, **7**, 483 (1971).
39. Н. И. Першакова, О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Химия и хим. технология, Материалы 2-й краевой конференции молодых ученых, аспирантов, специалистов-химиков Кубани, Изд. Краснодарского. Краевого совета научно-технических обществ, Краснодар, 1972, ч. 1, стр. 116.
- 39-а. Я. И. Турьян, Н. И. Першакова, О. Е. Рувинский, ЖОХ, **42**, 1198 (1972).
40. О. Н. Малявинская, Я. И. Турьян, См. ³⁹, стр. 167.
41. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **8**, 64 (1972).
42. О. Н. Малявинская, Я. И. Турьян, Электрохимия, **8**, 476, 836 (1972).
43. H. B. Mark, мл., J. Electroanal. Chem., **7**, 276 (1964).
44. H. B. Mark, мл., Anal. Chem., **36**, 940 (1964).
45. L. R. McCoy, H. B. Mark, мл., Там же, **37**, 591 (1965).
46. H. B. Mark, мл., L. R. McCoy, Rev. Polarog. (Japan), **14**, 122 (1967).
47. L. R. McCoy, H. V. Mark, мл., L. Gierst, J. Phys. Chem., **72**, 4637 (1968).
48. H. B. Mark, мл., L. R. McCoy, E. Kirova-Eisner, H. C. MacDonald, Там же, **72**, 1083 (1968).
49. E. Kirova-Eisner, H. B. Mark, мл., J. Electroanal. Chem., **16**, 397 (1968).
50. L. R. McCoy, H. B. Mark, мл., J. Phys. Chem., **73**, 953, 2764 (1969).
51. T. Saja, H. B. Mark, мл., Anal. Letters, **3**, 543, (1970).
52. H. B. Mark, мл., J. Electroanal. Chem., **8**, 253 (1964).
53. D. de Mars, J. Electrochem. Soc., **108**, 779 (1961).
54. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, Электрохимия, **4**, 1446 (1968).
55. Ya. I. Tur'yan, O. E. Ruvinskii, J. Electroanal. Chem., **23**, 61 (1969).
56. О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Электрохимия, **6**, 1687 (1970).
57. О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Там же, **7**, 544 (1971).
58. О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Там же, **7**, 732 (1971).
59. О. Е. Рувинский, Кандид. диссерт. Казанский ун-т, 1971.
60. О. Е. Рувинский, см. ³⁹, стр. 126.
61. J. Kuta, Ztschr. Anal. Chem., **216**, 242 (1966).
62. A. Calusaru, V. Voicu, J. Electroanal. Chem., **32**, 427 (1971).
63. P. S. Shetty, Q. Fernando, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2873 (1966).
64. A. A. Vlček, J. Kuta, Nature, **185**, 95 (1960).
65. F. C. Anson, T. L. Chang, Inorg. Chem., **5**, 2092 (1966).
66. D. Konrad, A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 808 (1963).
67. С. Г. Майрановский, Э. Ф. Майрановская, Доклады, представленные на 6-е Совещ. по электрохимии органических соединений, Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1968, стр. 33.
68. I. M. Kolthoff, P. Mader, S. E. Khalafalla, J. Electroanal. Chem., **18**, 315 (1968).
69. M. Zielinski, J. Kuta, Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, 2523 (1969).

70. Я. И. Турьян, *Электрохимия*, **5**, 1240 (1969).
71. A. Călușaru, V. Voicu, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 463 (1969).
72. B. Cosović, M. Branić, Там же, **20**, 269 (1969).
73. L. Janiszewska, Z. Galus, *Roczn. Chem.*, **44**, 1107 (1970).
74. И. А. Сидоренко, О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, см.³⁹, стр. 122.
75. П. И. Заботин, С. П. Бухман, Г. З. Кирьяков, Труды 4-го совещ. по электрохимии, АН СССР, М., 1959, стр. 179.
76. Х. З. Брайнина, С. К. Чирков, Теория и практика полярографического анализа, «Штеница», Кишинев, 1962, стр. 216.
77. A. J. Engel, J. Lawson, D. A. Aikens, *Anal. Chem.*, **37**, 203 (1965).
78. М. А. Лошкарев, А. А. Казаров, *Электрохимия*, **3**, 39 (1967).
79. Я. И. Турьян, Н. К. Стрижов, В. М. Василенко, Там же, **6**, 1560 (1970).
80. Н. К. Стрижов, Я. И. Турьян, см.³⁹, стр. 112.
81. H. Shirai, *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect.*, **81**, 1248 (1960).
82. N. Tanaka, T. Takeuchi, R. Tamamushi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1435 (1964).
83. L. Pospíšil, R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 245 (1970).
84. А. А. Казаров, З. М. Чебрикова, М. А. Лошкарев, Хим. технология, Респ. межведомств. научно-техн. сб. Изд. Харьковского ун-та, Харьков, 1967, вып. 7, стр. 108.
85. M. Bulovova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **19**, 1123 (1954).
86. Я. И. Турьян, Н. К. Стрижов, *Ж. аналит. химии*, **27**, 1423 (1972).
87. Н. К. Стрижов, Я. И. Турьян, см.³⁹, стр. 108.
88. B. Cosović, M. Branić, *J. Polarog. Soc.*, **12**, 97 (1966).
89. W. M. MacNevin, E. D. Moorhead, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6382 (1959).
90. E. D. Moorhead, Там же, **87**, 2503 (1965).
91. E. D. Moorhead, G. M. Frame, *Anal. Chem.*, **40**, 280 (1968); *J. Phys. Chem.*, **72**, 3684 (1968).
92. А. И. Петренко, С. В. Плясовская, Л. Е. Шатохина, Хим. технология, Респ. межведомств. научно-техн. сб., Изд. Харьковского ун-та, Харьков, 1969, вып. 15, стр. 15.
93. S. A. Stoll, G. M. Frame, E. D. Moorhead, *Anal. Letters*, **1**, 861 (1968).
94. E. D. Moorhead, G. M. Frame, *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 197 (1968).
95. C. L. Phillips, R. A. Toomey, Abstracts of papers 149th Meeting Amer. Chem. Soc., Detroit, Michigan, 1965, стр. 213.
96. S. Tribalat, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 443 (1960).
97. S. Tribalat, J. Caldero, *C. r.*, **255**, 925 (1962).
98. S. Tribalat, J. Caldero, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 774.
99. О. Н. Малявинская, Я. И. Турьян, *ЖФХ*, **42**, 269 (1968).
100. Я. И. Турьян, Е. В. Саксин, *Электрохимия*, **6**, 961 (1970).
101. L. Gierst, G. L. Lienard, *Ricerca Sci.*, **27**, Suppl. A., *Polarografia*, **3**, 53 (1957); *C. A.*, **52**, 6021a (1958).
102. G. M. Habashy, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 3166 (1960).
103. R. Radu, B. Lucie, *An. Sunt. Univ. Jasi*, Sec. I, **C11**, 23 (1965).
104. G. M. Habashy, *J. Chem., U. A. R.*, **4**, 169 (1961).
105. G. M. Habashy, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 237 (1964).
106. Kuan Pan, Zui-feng Zin, Kai Tee Shiech, *J. Chinese Chem. Soc.*, **5**, 20 (1958); *C. A.*, **53**, 9858f (1959).
107. R. G. Dhaneshwar, Z. R. Zargar, *Current Sci.*, **38**, 61 (1969).
108. N. Koprik, *Monatsh. Chem.*, **91**, 717 (1960); **92**, 8 (1961); *Ztschr. Anal. Chem.*, **186**, 127 (1962).
109. N. Koprik, G. Wimmer, *Monatsh. Chem.*, **93**, 1404 (1962).
110. M. Nádas, K. Ionaş, *Acta Chim. Hung.*, **34**, 339 (1962).
111. И. А. Церковицкая, В. Н. Епимахов, В сб. Вопросы аналитической химии минеральных веществ, Изд. ЛГУ, Л., 1966, стр. 5.
112. R. Kolvoda, N. Koprik, *Ztschr. anal. Chem.*, **244**, 30 (1969).
113. В. Н. Епимахов, *ЖОХ*, **40**, 2144 (1970).
114. Л. С. Коланская, Н. С. Одобеску, В сб. Физико-химические методы анализа, «Штеница», Кишинев, 1971, стр. 48.
115. И. А. Церковицкая, В. Н. Епимахов, *Ж. аналит. химии*, **20**, 688 (1965).
116. В. Н. Епимахов, И. А. Церковицкая, *Изв. вузов, Химия и хим. технol.*, **10**, 381 (1967).
117. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 209.
118. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, *ДАН СССР*, **115**, 751 (1957).
119. С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ф. Д. Алашаев, *ЖФХ*, **35**, 435 (1961).
120. A. A. Vlček, *Ztschr. Electrochem.*, **61**, 1014 (1957).

121. Я. И. Турьян, ДАН СССР, **140**, 416 (1961).
122. J. Pigo, C. r., **C267**, 1655 (1968).
123. E. Verdier, R. Pernicelli, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., **67**, 695 (1970).
124. R. E. Connick, T. J. Swift, E. E. Censer, Abstracts of papers 142th Meeting Amer. Chem. Soc., Atlantic City, 1962, p. N 22.
125. G. G. Hammes, J. I. Steinfield, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4639 (1962).
126. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1951, стр. 175.
127. Я. И. Турьян, ДАН СССР, **113**, 631 (1957).
128. J. Dandoy, L. Gierst, J. Electroanal. Chem., **2**, 116 (1961).
129. A. A. Vlček, Progr. Inorg. Chem., **5**, 249, 257, 295 (1963).
130. D. C. Olson, Anal. Chem., **39**, 1785 (1967).
131. J. Heyrovský, Disc. Faraday Soc., **1947**, 212.
132. R. de Levie, J. Electrochem. Soc., **118**, 185c (1971).
133. F. C. Anson, D. J. Barclay, Anal. Chem., **40**, 1791 (1968).
134. О. В. Бирик, Кандид. диссерт., Казанский химико-технол. ин-т, 1971.
135. M. Eigen, R. G. Wilkins, Adv. Chem. Ser., **49**, 55 (1965).
136. T. J. Bydalek, Inorg. Chem., **4**, 232 (1965).
137. N. Tanaka, M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2100 (1967).
138. S. Funahashi, N. Tanaka, Inorg. Chem., **8**, 2159 (1969).
139. J. Koutecký, Coll. Czech. Chem. Commun., **18**, 597 (1953).
140. J. Weber, J. Koutecký, Там же, **20**, 980 (1955).
141. D. Delafosse, C. r., **236**, 2313 (1953).
142. J. Koryta, J. Tenygl, Coll. Czech. Chem. Commun., **19**, 839 (1954).
143. N. Tanaka, R. Tamamushi, M. Kodama, Ztschr. physik. Chem. (N. F.), **14**, 10 (1958).
144. Я. И. Турьян, Электрохимия, **5**, 8 (1969).
145. Я. И. Турьян, В сб. Полярография и кинетика химических реакций, Всесоюзный НИИ реактивов (ИРЕА), М., 1964, № 6, стр. 19.
146. Я. И. Турьян, Электрохимия, **1**, 491 (1965).
147. J. I. Turjan, Ztschr. phys. Chem., **229**, 305 (1965).
148. A. G. Davies, W. M. Smith, Proc. Chem. Soc., **1961**, 380.
149. C. Furlani, A. Furlani, Ricerca scient., pt. 2, Ser. A, **2**, 439 (1962).
150. V. Hanuš, R. Brdička, Chem. listy, **44**, 291 (1950).
151. J. Koutecký, Coll. Czech. Chem. Commun., **19**, 1093 (1954).
152. J. Koutecký, Там же, **18**, 311 (1953).
153. J. Koryta, Там же, **23**, 1408 (1958); **24**, 2903, 3057 (1959).
154. Я. И. Турьян, Ю. А. Вахрушев, ЖФХ, **37**, 1921 (1963).
155. L. Gierst, H. Z. Hurwitz, Ztschr. Electrochem., **64**, 36 (1960).
156. H. Z. Hurwitz, Там же, **65**, 178 (1961).
157. C. D. Russell, J. Electroanal. Chem., **6**, 486 (1963).
158. С. Г. Майрановский, В сб. Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1969, т. I, стр. 99.
159. R. Parsons, J. Electroanal. Chem., **21**, 35 (1969).
160. B. E. Conway, R. G. Barradas, P. G. Hamilton, J. M. Parry, Там же, **10**, 485 (1965).
161. D. C. Graham, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).
162. Я. И. Турьян, В сб. Электрохимические процессы с участием органических веществ, «Наука», М., 1970, стр. 75.
163. A. Sălusaşi, C. r., **C262**, C 4 (1966).
164. Я. И. Турьян, Электрохимия, **8**, 1235 (1972).
165. К. Б. Яцимирский, О. Е. Бударин, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 215 (1961); Ж. неорг. химии, **7**, 1824 (1962).
166. J. Saja, H. C. MacDonald, мл., Е. Kirowa-Eisner, L. R. McCooy, H. B. Mark, мл., J. Phys. Chem., **76**, 1170 (1972).
167. Я. И. Турьян, Н. К. Стрижов, Ж. неорг. химии, **17**, 2053 (1972).
168. Т. А. Крюкова, С. И. Сняжкова, Т. В. Арсеньева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.

Краснодарский политехнический институт,
Кафедра аналитической химии