

УДК 541.13:546.72—4

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

В. Н. Павлов и В. В. Бондарь

Рассмотрены кинетика и механизм восстановления двухвалентных металлов группы железа на ртутном капельном электроде. Описано влияние рН, органического растворителя, строения двойного слоя, адсорбции деполаризатора на потенциалы полуволн и предельные токи волн восстановления комплексов двухвалентных кобальта, никеля и железа. Подробно рассмотрена роль комплексообразования в снижении перенапряжения разряда указанных металлов. Изложены различные точки зрения на механизм образования каталитических волн водорода, появляющихся при одновременном присутствии в растворе двухзарядных ионов рассматриваемых металлов и ряда органических веществ.

Библиография — 93 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	987
2. Влияние рН раствора на полярографическое поведение кобальта, никеля и железа	987
3. Роль комплексообразования	991
4. Влияние органического растворителя	995
5. Влияние строения двойного электрического слоя	996
6. Влияние адсорбции деполаризатора	998
7. Ступенчатый характер восстановления кобальта, никеля и железа	998
8. Образование волн, имеющих каталитический характер	1000

1. Введение

Несмотря на большое число работ, посвященных механизму восстановления ионов металлов группы железа на ртутном капельном электроде (РКЭ), достаточно подробного и систематического обзора этих работ до сих пор не существует. Мы попытались в некоторой степени заполнить этот пробел.

С точки зрения полярографии общим является прежде всего то, что кобальт, никель и железо практически не растворяются в ртути, редокс-потенциалы этих металлов близки между собой; в механизме полярографического поведения рассматриваемых металлов также много общего.

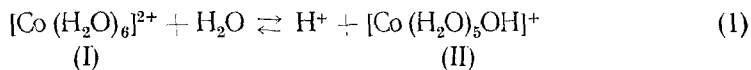
В настоящем обзоре мы рассмотрели лишь некоторые, на наш взгляд, наиболее важные аспекты электрохимического выделения кобальта, никеля и железа из их двухвалентного состояния на ртутном капельном электроде.

2. Влияние рН раствора на полярографическое поведение кобальта, никеля и железа

Брдичка¹ впервые обнаружил, что при уменьшении рН раствора $E_{1/2}$ волны кобальта сдвигается в область более отрицательных потенциалов. Аналогичная зависимость сдвига потенциала разряда ионов ко-

бальта или никеля от рН раствора установлена на твердом кобальтовом электроде², а также отмечалась и в более ранних работах³⁻⁵.

Так как в водном растворе ион кобальта существует в виде комплекса с шестью молекулами воды, то Брдиčka¹ объяснил уменьшение отрицательных значений $E_{1/2}$ кобальта при увеличении рН раствора частичной дегидратацией гексагидрата с заменой одной молекулы воды на OH^- -ион по схеме:



Такой комплекс, по мнению Брдиčky, должен восстанавливаться легче, чем гексагидрат.

На полярограммах рис. 1, взятого из работы Брдиčky¹, видно, как при подкислении раствора волна восстановления Co^{2+} сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов и, наконец, сливается с фоном.

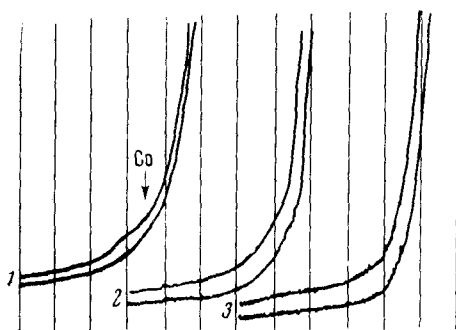


Рис. 1

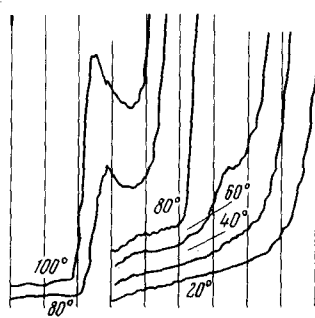


Рис. 2

Рис. 1. Полярографические кривые, наблюдаемые в 0,01 N растворах $\text{CoCl}_2 + 0,01 \text{ N KCl}$ при различных концентрациях HCl : 1 — без добавок HCl ; 2 — 10^{-5} N HCl ; 3 — 10^{-4} N HCl . Начало кривых при $-0,6 \text{ в}$.

Рис. 2. Полярограммы 1 N раствора CoCl_2 при различных температурах. При переходе от 60 к 80 и 100° чувствительность гальванометра уменьшена.

В результате подбора определенных значений концентрации Co^{2+} , рН среды и температуры в отсутствие сильных комплексообразователей удалось наблюдать раздвоение волны кобальта. На рис. 2¹ показано появление и увеличение волны восстановления комплексов II (реакция 1) при возрастании температуры.

В некоторых случаях раздвоения волн наблюдать не удается, однако на полулогарифмических графиках волн восстановления Co^{2+} наблюдаются перегибы⁶⁻⁸; это можно объяснить тем, что наблюдаемая волна описывает в действительности два процесса, в которых участвуют два вида комплексов (см. уравнение 1).

Наши данные⁸ в основном совпадают с наблюдениями Брдиčky¹: при увеличении рН от 2,9 до 4,0 $E_{1/2} \text{Co}^{2+}$ в растворе 0,1 N $\text{KCl} + \text{HCl}$ изменяется от $-1,380$ до $-1,345 \text{ в}$. В области рН 4,0—4,5 $E_{1/2}$ почти не изменяется. Исследовать зависимость $E_{1/2}$ от рН для кобальта в области рН < 2,9 не удастся, вследствие наложения волны разряда водорода из фона на волну кобальта. Интересно отметить, что коэффициент переноса (α), определенный из углового коэффициента графика, построенного в координатах $\lg i - E$ при потенциалах начала волны кобальта, также

свидетельствует об уменьшении скорости электрохимического процесса восстановления иона кобальта в кислой области pH ($< 4,0$)⁸. На рис. 3 показано изменение α при изменении pH раствора.

Зытнер и Ротинян⁹ методом снятия гальваностатических парциальных поляризационных кривых изучали разряд ионов Co^{2+} на Co-электрод в 0,6 M растворе сульфата кобальта при 56° в интервале pH 2,55—3,80. Они установили, что катодный потенциал разряда ионов кобальта сдвигается в отрицательную сторону при уменьшении pH. Порядки катодной реакции по ионам Co^{2+} и OH^- оказались равными соответственно 1,1 и 0,9, т. е. близкими к 1. При объяснении механизма реакции ав-

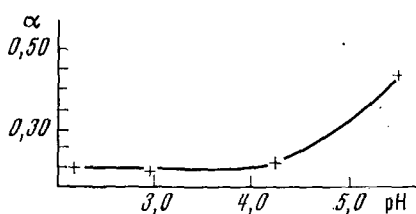


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициента переноса α для волны кобальта ($0,64 \cdot 10^{-3}$ M) от pH раствора 0,1 N KCl + xHCl⁸

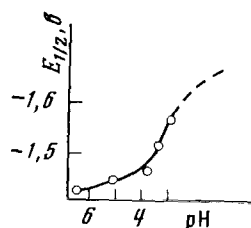


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $E_{1/2}$ волны восстановления Fe^{II} от pH¹¹.

торы⁹ исходили из представления об участии OH^- -иона в потенциал-определяющей стадии. Кравцов и Локштанова¹⁰ также отметили, что при электроосаждении кобальта на кобальтовом электроде (из 1 N раствора $\text{CoSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$) скорость процесса увеличивается с ростом pH от 3,5 до 4,2. Сделан вывод, что определяющей скоростью стадией катодного процесса является перенос первого электрона на Co^{2+} .

Аналогичная зависимость $E_{1/2}$ от pH обнаружена и в случае железа^{11, 12}. При изменении pH от 4,5 до 5,0 $E_{1/2}$ почти не изменяется, однако при значениях pH ниже 4,5—5,0 $E_{1/2}$ довольно заметно сдвигается в отрицательную сторону (рис. 4). В работе¹³, однако, не было замечено изменения $E_{1/2}$ волны железа.

Отмечена также зависимость $E_{1/2}$ от pH для всех рассматриваемых металлов группы железа в присутствии комплексообразователя — пиридина¹⁴.

Что касается зависимости $E_{1/2}$ иона никеля от pH на РКЭ, в отсутствие комплексообразователей, то ее обнаружить не удалось²³.

На первый взгляд образование комплекса металла с OH^- -ионом согласно реакции (1) в растворе, где концентрация свободных гидроксильных ионов ничтожно мала (порядка 10^{-11} — 10^{-10} г-ион/л) кажется маловероятным. Однако следует учесть, что процесс, приводящий к образованию комплекса, в котором одна молекула воды заменена на гидроксильный ион, носит кинетический характер. В этом процессе в качестве доноров гидроксильных ионов участвует вода, концентрация которой составляет ~55 M. О кинетическом характере волны разряда гидроксокомплекса свидетельствует большой температурный коэффициент предельного тока этой волны (см. рис. 2). Можно также предположить, что гидроксокомплекс образуется в результате замедленной депротонизации гексагидратного комплекса кобальта.

Уменьшение отрицательных значений потенциала полуволны при возрастании pH раствора, по-видимому, отражает тот факт, что наблю-

даемая волна получается в результате наложения двух волн ($E_{1/2}$ которых различны), отвечающих разряду комплексов II (первая волна) и I (вторая волна), согласно реакции (1). При увеличении pH возрастает доля волны, соответствующей комплексу II, $E_{1/2}$, которой имеет менее отрицательное значение, чем $E_{1/2}$ волны гексагидрата. Это и приводит к сдвигу $E_{1/2}$ суммарной волны к менее отрицательным значениям при возрастании pH.

Смешанный характер волны вызывает перегибы кривых на полугарифмических графиках⁶⁻⁸, причем нижний участок кривой по данным работ^{1, 7, 8} более крутой, чем верхний, в то время как в работе⁶ найдено, что нижний участок кривой менее крутой. Расхождения в угловых коэффициентах начальных участков, наблюдаемых различными авторами, по-видимому, обусловлены различиями в условиях эксперимента.

Как мы уже упоминали, подбором условий эксперимента (концентрация соли кобальта, температура раствора, pH) Брдишке удалось выделить в чистом виде волну, соответствующую разряду комплекса II (реакция 1). Значение an_a , определенное нами из начального участка графика, построенного в координатах $\lg i - E$, для этой волны составляет ~ 50 мв. Первая волна заметно круче основной волны. По-видимому, процесс, соответствующий переносу электрона на комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, довольно близок к обратимому в данных условиях.

Косович и Браница¹⁵, найдя для заряда Z комплекса кобальта, существующего в фосфатном буфере в присутствии 0,5 М NaClO_4 , значение $+2$, считают маловероятным существование комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$. Однако следует иметь в виду, что равновесие реакции (1), очевидно, сдвинуто влево, так что волна, соответствующая восстановлению рассматриваемого комплекса, может составлять в обычных условиях не более 10—20% от суммарной волны^{1, 7}; поэтому расчет кинетических параметров суммарной волны, несмотря на существование комплекса с $Z = +1$, может привести к значению Z , близкому к $+2$. Кроме того, как это отмечают и авторы работы¹⁵, их исследования проводились лишь в узкой области pH (6,5—8,14).

Нами проведен расчет числа Z по данным работы⁶ с помощью уравнения, взятого из работы¹⁶:

$$\Delta E_{1/2} = \Delta \psi_1 \frac{an_a - Z}{an_a} \quad (2)$$

где Z — заряд вступающей в электрохимическую реакцию частицы; α — коэффициент переноса, n — число электронов, переносимых в потенциалопределяющей стадии, $\Delta \psi_1$ — скачок потенциала в диффузной части двойного слоя. Для раствора кобальта в 0,04—0,1 М растворах Na_2SO_4 ⁶ получается $Z = +1,25$, что, по-видимому, отражает смешанный характер волны, в котором участвуют как частицы с зарядом $+1$, так и частицы с зарядом $+2$.

Необычно, на первый взгляд, то обстоятельство, что частица, имеющая на единицу меньший положительный заряд, разряжается легче, чем аналогичная частица, несущая два положительных заряда. Однако подобное явление наблюдается и при увеличении концентрации хлоридов (см. ниже), когда из гексагидрата с зарядом $+2$ образуются частицы, имеющие меньший положительный и даже отрицательный заряд. Снижение поляризации при замене молекулы воды на гидроксильный ион, по-видимому, обусловлено несколькими причинами. Одна из них, наиболее подробно обсуждаемая ниже, это ускорение реакции дегидратации при введении во внутреннюю координационную сферу посторон-

него лиганда. Кроме того, нужно учесть, что наличие OH^- -иона в составе комплекса, во-первых, позволяет реакционному центру комплекса — иону металла — приблизиться на более короткое расстояние к поверхности, так как OH^- -ион меньше по размерам, чем H_2O ; во-вторых, перенос одного электрона на ион M^{2+} , с использованием «эстафетного» характера переноса (OH^- -ион передает свой электрон иону металла, принимая взамен один электрон с электродной поверхности). Следует также учесть, что несимметричная координационная сфера легче подвергается деформации (с последующей дегидратацией) в поле двойного слоя, чем симметричная, состоящая из шести молекул воды.

3. Роль комплексообразования

Как известно¹⁷, двухвалентные кобальт и никель существуют в водном растворе в отсутствие других комплексообразователей в виде гексагидратов, имеющих устойчивую октаэдрическую конфигурацию. Недавно показано¹⁸, что и двухвалентное железо существует в водном растворе также в виде гексагидрата. Такое строение комплекса — одна из причин высокого перенапряжения реакции восстановления ионов металлов группы железа. Однако устойчивым в водном растворе является лишь гидрат двухзарядного иона металла. Комплекс однозарядного иона, который должен образоваться после переноса первого электрона (см., например,¹⁹) в водных растворах перхлоратов, сульфатов, нитратов и других анионов, не образующих с этим ионом прочных комплексов, не стабилен и сразу же принимает второй электрон; поэтому в водных растворах солей указанных ионов кобальт, никель и железо дают одну двухэлектронную (необратимую) волну с диффузионным контролем^{6-8, 17, 20}.

Согласно Гирсту и Гурвицу²¹⁻²⁴ гексагидратные комплексы никеля и кобальта частично дегидратируются перед собственно электродной реакцией. Константа скорости реакции дегидратации увеличивается с ростом отрицательных значений ψ_1 -потенциала (подробнее см. ниже).

Были предприняты попытки определить число молекул воды, отщепляющихся в стадии, предшествующей переносу электронов^{25, 26}. На основании полярографических кривых определена энергия активации реакции дегидратации гексагидрата никеля^{5, 25}, величина которой удовлетворительно совпадает с энергией активации реакции изотопного обмена одной молекулы воды между растворителем и первой сферой гидратации гексагидрата никеля, определенной методом ЯМР²⁷ и равной 11,6 ккал/моль. Отсюда сделан вывод, что в стадии, предшествующей переносу электронов в растворах NaClO_4 , либо отщепляется одна молекула воды²⁵, либо еще одна молекула воды²⁶ внедряется во внутреннюю координационную сферу. Как в том, так и в другом случае комплекс теряет устойчивую октаэдрическую конфигурацию, что облегчает деформацию внутренней сферы и перенос электрона на центральный атом.

Число волн на полярограмме и их положение на оси потенциалов зависит от природы и концентрации лиганда. Комплексообразователи, дающие весьма устойчивые комплексы с рассматриваемыми металлами, например, разнообразные соединения, содержащие группы — NH_2 или $\geq\text{NH}$ ²⁸, более склонны к образовыванию двух волн. Галогенид-ионы являются более слабыми комплексообразователями, чем амины; поэтому они вызывают лишь уменьшение $E_{1/2}$.

Подобный эффект наблюдали при увеличении концентрации LiCl и LiBr (от 1 до 20 М в растворе кобальта, никеля и железа^{30, 31}, при уве-

личении концентрации хлорида кальция в растворе соли железа, а также при частичной замене насыщенного раствора перхлората кальция на хлорид кальция в растворе солей кобальта, никеля и железа^{11, 31, 32}; увеличение концентрации хлорида до 0,25 М уменьшает потенциал полу-волны кобальта от $-0,9$ до $-0,7$ в. На графике рис. 5, построенном по данным работы³⁰, представлена зависимость $E_{1/2}$ для кобальта от концентрации хлорида и бромида лития. Необходимо иметь в виду, что при значительном увеличении концентрации таких электролитов, как галогениды лития³⁰ или кальция³¹, может появиться дополнительный сдвиг

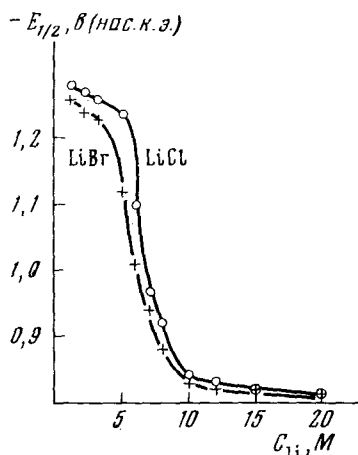


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $E_{1/2}$ волны кобальта от молярной концентрации хлорида и бромида лития³⁰.

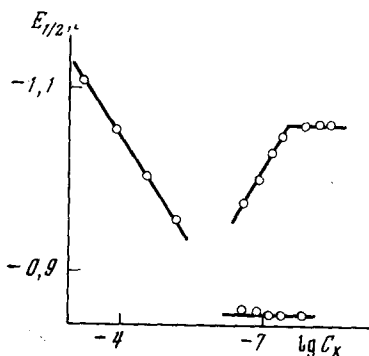


Рис. 6

Рис. 6. Изменение числа волн и потенциалов полуволи при восстановлении иона никеля ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в зависимости от \lg концентрации лиганда (диаминопропан) в растворе перхлората натрия²⁵.

$E_{1/2}$ волн гидратированных ионов металлов вследствие обезвоживающего действия при больших концентрациях фоновых электролитов. Так как во внутренней координационной сфере комплексов металлов группы железа содержится 6 молекул воды и во второй сфере еще 26 молекул (при этом теплота образования второй сферы 240 ккал/г-ион — почти равна теплоте образования первой сферы)¹⁸, то введение, например, таких электролитов, как LiCl и CaCl₂^{30, 31}, должно приводить к ускорению реакции дегидратации гексагидрата и, следовательно, к сдвигу $E_{1/2}$ в сторону менее отрицательных потенциалов.

При увеличении концентрации галогенид-ионов происходит постепенный переход октаэдрического гексагидрата в тетраэдрический тетрагалогенид^{18, 30}. Так, например, в LiCl и LiBr переходная область соответствует 8—14 М. Переход от гексагидрата к тетрагалогениду влияет на форму полярограммы: график, построенный в полулогарифмических координатах, состоит из двух прямолинейных участков, причем нижний участок более крутой³⁰. Ион CN⁻ в растворе соли никеля также образует (при увеличении его концентрации) двухзарядный комплекс тетраэдрического строения $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ²⁻³³⁻³⁷.

Интересно, что несмотря на анионный характер комплекса MX_4^{2-} (где X=Cl, Br, I, CN, CNS), существующего в достаточно концентрированных растворах, потенциал полуволи галогенидного комплекса

имеет менее отрицательное значение, чем потенциал полуволны гексагидрата, имеющего заряд +2.

Если в растворе присутствует лиганд, способный образовывать с ионом металла достаточно прочную связь, то взамен отщепившейся молекулы воды во внутреннюю координационную сферу внедряется соответствующая молекула или ион. Внедрение постороннего лиганда увеличивает константу скорости обмена (k_{H_2O}) следующей молекулы воды²⁷⁻²⁹. Например, для $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $k_{H_2O} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ²⁷, а для комплекса, в котором одна молекула воды заменена глицином $[Ni(Cluc)(H_2O)_5]^{2+}$ величина k_{H_2O} уже $1,2 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ ²⁹. Увеличение константы скорости обмена второй и следующих молекул воды при введении постороннего лиганда является, по мнению ряда авторов^{25, 29}, причиной уменьшения поляризации при введении в водный раствор комплексообразователей (приводящей, в некоторых случаях, не только к сдвигу основной волны, но и к появлению новых волн в менее отрицательной области потенциалов).

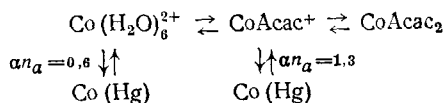
По достижении определенной концентрации лиганда, потенциал полуволны комплексного иона может достигать предельного значения, и при дальнейшем увеличении концентрации лигандов снова начинает сдвигаться в сторону более отрицательных потенциалов. Однако этот сдвиг в отрицательную сторону не велик, так что $E_{1/2}$, как правило, остается меньше по величине, чем $E_{1/2}$ гексагидрата (см. таблицу, построенную по данным работ^{11, 31}). Несмотря на некоторый сдвиг в сторону отрицательных потенциалов, степень обратимости, как правило, не уменьшается.

Некоторые электрохимические характеристики восстановления двухзарядных ионов металлов группы железа

Состав фона	Ni ²⁺			Co ²⁺			Fe ²⁺			Электрод сравнения
	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	α	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	α	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	α	
0,1 M NaClO ₄	-1,09	—	—	-1,22	—	—	-1,33	—	—	нас. к. э.
Насыщенный раствор Ca(ClO ₄) ₂	-0,712	0,378	0,43	-0,873	0,347	0,30	-0,981	0,349	0,50	То же
Насыщенный раствор Ca(ClO ₄) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	»
+0,25 M по CaCl ₂	-0,317	0,773	0,52	-0,674	0,546	0,62	-0,936	0,394	0,71	»
Насыщенный раствор LiCl	-0,410	0,680	1,02	-0,800	0,420	0,88	-1,060	0,270	0,91	»
10N CaCl ₂	-0,48	—	—	-0,9	—	—	-1,125	—	—	н. к. э.

Предельный ток также может зависеть от концентрации лиганда. Так, при добавлении ацетилацетона (HAcac)¹⁵ к раствору $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ нитрата кобальта (в фосфатном буфере +0,5 M NaClO₄) волна кобальта уменьшается по достижении концентрации свободного лиганда 10^{-4} M . Наблюдаемые закономерности объяснены конкуренцией между водой и ацетилацетоном. Образуется полярографически неактивный комплекс CoAcac₂. Предельный ток имеет кинетический характер, так как кинетика образования CoAcac⁺ из этого комплекса и определяет

высоту наблюдаемой волны ¹⁵:



Более сложные зависимости $E_{1/2}$ и предельных токов от концентрации лиганда наблюдаются в случае лигандов, образующих прочные комплексы с ионом металла; при этом незначительная концентрация лиганда приводит к перестройке гидратной оболочки иона. Подробно изучено влияние концентрации диаминопропана ²⁵ на $E_{1/2}$, число и форму волн никеля. В области концентраций лиганда, где $\lg C_x < -8,1$ (в кислом растворе $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$, $\mu = 0,5$) наблюдается, как и в отсутствие лиганда одна волна, $E_{1/2}$ которой не меняется при изменении концентрации лиганда ($E_{1/2} = -1,063$ в). Эта волна соответствует разряду

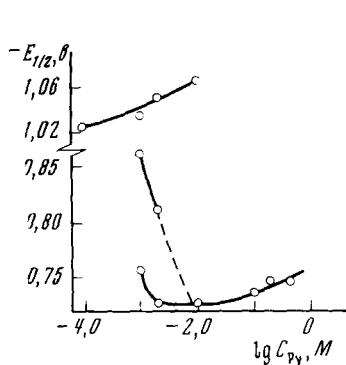


Рис. 7

Рис. 7. Изменение числа волн и потенциалов полуволи при восстановлении иона никеля в зависимости от концентрации пиридина ³⁸.

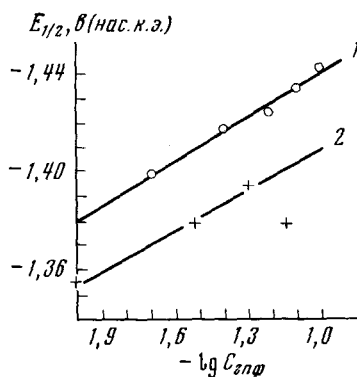


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость потенциала полуволи иона кобальта от концентрации гипофосфита натрия в растворах с pH 5,5 (кривая 1) и pH 4,25 (кривая 2) ⁸.

гексагидратного комплекса никеля. В области $-8,1 < \lg C_x < -7,6$ на полярограмме наблюдаются две волны (см. рис. 6), потенциалы полуволи которых практически не меняются при увеличении концентрации комплексообразователя. Первая волна (т. е. волна при менее отрицательных потенциалах) на полярограмме, полученной в описываемых условиях, соответствует восстановлению комплекса с диаминопропаном. При увеличении концентрации диаминопропана ($\lg C_x > -7,6$) первая волна сдвигается в сторону менее отрицательных потенциалов. В области $\lg C_x > -5,25$ первая волна сливается со второй и при дальнейшем увеличении концентрации лиганда эта суммарная волна снова начинает сдвигаться в сторону более отрицательных потенциалов.

Подобная картина наблюдается и в присутствии пиридина. При полярографировании раствора соли никеля в присутствии $< 10^{-4}$ М пиридина наблюдается одна волна с $E_{1/2} = -1,025$ в ³⁸. Увеличение концентрации пиридина на порядок приводит к появлению еще двух новых волн, $E_{1/2}$ которых $-0,76$ в и $-0,86$ в, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации пиридина (до 0,1 М) две волны на полярограмме исчезают, а остается лишь волна, наблюдающаяся в менее отрицательной области потенциалов; эта волна при дальнейшем увеличе-

нии концентрации пиридина несколько сдвигается в отрицательную сторону. На рис. 7, построенном на основании данных работы³⁸, показано изменение числа волн и $E_{1/2}$ волн никеля при изменении концентрации пиридина.

Однако в ряде случаев наблюдается лишь сдвиг волны по оси потенциалов. Так, при введении в раствор кобальта с рН 5,5 такого лиганда, как гипофосфит-ион (H_2PO_2^-) наблюдается лишь сдвиг волны в сторону более отрицательных потенциалов⁸. Расчет числа гипофосфит-ионов, вступающих в комплекс⁸ при условии, что $\alpha=0,5$ дает значение, равное 1. На полулогарифмическом графике рис. 8 показано изменение $E_{1/2}$ волны кобальта при увеличении концентрации гипофосфита натрия ($\text{C}_{\text{гпф}}$). Кривая для раствора с рН 4,5 имеет перегиб, обусловленный проявлением полярографической активности гипофосфита в достаточно кислой среде в присутствии ионов кобальта⁸; об этом подробнее будет сказано ниже.

4. Влияние органического растворителя

Частичная или полная замена воды на органический растворитель приводит к существенному изменению условий полярографирования. При добавлении органического растворителя в концентрации, сравнимой с концентрацией исследуемого иона или больше примерно на порядок, органический растворитель можно рассматривать как обыкновенный лиганд, введение которого в раствор приводит, как правило, к частичной дегидратации гексагидратного комплекса металла, а замена даже одной молекулы воды во внутренней координационной сфере посторонним лигандом облегчает процесс восстановления, т. е. приводит к сдвигу $E_{1/2}$ волны комплекса в сторону положительных потенциалов. При этом никель проявляет наибольшую склонность к образованию комплексов, благодаря чему $\Delta E_{1/2}$ для никеля ($\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{H}_2\text{O}} - E_{1/2}^{\text{L}}$) имеет наибольшее по абсолютной величине значение. При большой концентрации органического растворителя^{39, 40} на полярограмме наблюдается волна, имеющая $E_{1/2}$ на несколько десятых долей вольта менее отрицательный, чем потенциалы полуволн гексагидратов этих металлов.

Интересно отметить, что полностью сольватированный ион, как и полностью гидратированный, восстанавливается труднее, чем ион, имеющий сольватную оболочку, в составе которой имеются лиганды двух и более сортов. Так, добавление $8 \cdot 10^{-4}$ М ксантогената в $4 \cdot 10^{-4}$ М раствор соли никеля (на фоне 0,2 М LiClO_4) в абсолютном этаноле сдвигают $E_{1/2}$ от $-0,840$ до $-0,667$ в³⁹. В этанольном растворе (в присутствии небольших количеств 1,10-фенантролина) волна, соответствующая переносу электрона с образованием комплекса одновалентного кобальта необратима; ее $E_{1/2} = -1,02$ в, однако при увеличении концентрации 1,10-фенантролина $E_{1/2}$ резко сдвигается в положительную сторону, а волна приобретает квазиобратимый характер⁴⁰⁻⁴².

Введение в водный раствор органического растворителя, способного к образованию прочного комплекса, в присутствии других лигандов может приводить к появлению двух волн, соответствующих комплексам различного состава. Так, в растворе 1 М KCNS , взятого в качестве фона, никель дает одну четкую волну с $E_{1/2} = -0,695$ в, (нас. к. э.), но при добавлении ацетамида на полярограмме наблюдаются уже две волны⁴³. Первая волна, по мнению авторов работы⁴³, обусловлена восстановлением роданидного комплекса иона никеля, вторая волна, появляющаяся при более отрицательных потенциалах, соответствует восстановлению комплекса никеля с ацетамидом. Обе волны необратимы. При увеличе-

нии концентрации ацетамида $E_{1/2}$ второй волны никеля монотонно сдвигается в сторону отрицательных потенциалов от $-1,562$ в (5% ацетамида) до $-1,648$ в (30% ацетамида); при этом необратимость электрохимического процесса увеличивается.

В работе ⁴⁴ найдена обратная закономерность: введение органического растворителя (этанол, этиленгликоль и особенно пропанол) приводит к слиянию двух волн на полярограмме никеля в $1-1,5$ М растворах HCOONa , Na_2SO_4 и NaI в одну волну ⁴⁴.

В безводном диметилформамиде (ДМФ) в присутствии Cl^- ион никеля также дает две волны ⁴⁵, из которых первая повышается при увеличении концентрации Cl^- -иона в растворе.

Что касается обратимости волн восстановления рассматриваемых металлов в неводных растворителях, то она, как правило, значительно выше по сравнению с волнами, наблюдаемыми в воде. Так, отмечено, что волны всех трех рассматриваемых ионов металлов обратимы в ДМФ ⁴⁵; волна кобальта обратима в изобутиронитриле (наклон волны 34 мВ^{-1} , $E_{1/2} = -0,60$ в отн. нас. к. э.) ⁴⁶, однако в этом растворителе, как ни странно, необратима волна никеля. что, впрочем, авторы ⁴⁶ связывают с возможным присутствием следов воды.

Необходимо учитывать также, что органический растворитель оказывает и специфическое действие, так как при увеличении содержания органического растворителя уменьшается адсорбируемость органических лигандов или комплексов с этими лигандами, что должно приводить к увеличению поляризации.

Кроме того, при увеличении содержания органического растворителя уменьшается диэлектрическая проницаемость среды, вследствие чего возможна ассоциация рассматриваемых катионов с анионами индифферентного электролита.

5. Влияние строения двойного электрического слоя

Как известно ^{16, 47}, при восстановлении катионов на отрицательно заряженной поверхности, электростатическое действие поля облегчает их подход к поверхности электрода. На положительно заряженной поверхности электрода, наоборот, электростатическое действие поля замедляет электродные процессы с участием катионов и ускоряет процессы с участием анионов.

Восстановление комплексов кобальта, никеля и железа, как правило, подчиняется этим закономерностям, ибо комплексы этих металлов (в двухвалентном состоянии) чаще всего имеют заряд $Z \geq 0$ и в то же время волны указанных комплексов лежат на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. Исключение составляет комплекс никеля в растворах таких лигандов как Cl^- ; например, $E_{1/2}$ никеля в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + 0,25$ М по CaCl_2 составляет $-0,317$ в (нас. к. э.) ³¹.

На основании изложенного легко объясняется тот факт, что при увеличении концентрации индифферентного электролита (в определенных пределах) $E_{1/2}$ волн кобальта, никеля и железа сдвигаются в сторону более отрицательных потенциалов. Так, например, при увеличении концентрации CaCl_2 , взятого в качестве фона, до 1 М волна Fe^{2+} смещается в отрицательную сторону примерно на 300 мВ . При этом уменьшается и предельный ток, что авторы объяснили увеличением вязкости раствора и соответствующим изменением коэффициента диффузии железа ⁴⁸. Сдвиг $E_{1/2}$ в отрицательную сторону при увеличении ионной силы наблюдается также при восстановлении комплексов кобальта с цистеином ¹⁶ и в случае «простых» ионов кобальта ⁸ и никеля ⁶.

Что касается комплексов никеля, то влияние двойного слоя в этом случае несколько своеобразно⁴⁹. Восстановление гексагидрата никеля в разбавленных растворах сопровождается появлением одной волны⁴⁹ с четко выраженной площадкой предельного тока. Однако при возрастании концентрации электролита предельный ток волны в целом снижается, причем величина предельного тока начинает зависеть от потенциала^{49, 50}, возрастая с увеличением отрицательного потенциала. В то же время $E_{1/2}$ этой волны почти не меняется (рис. 9); при увеличении

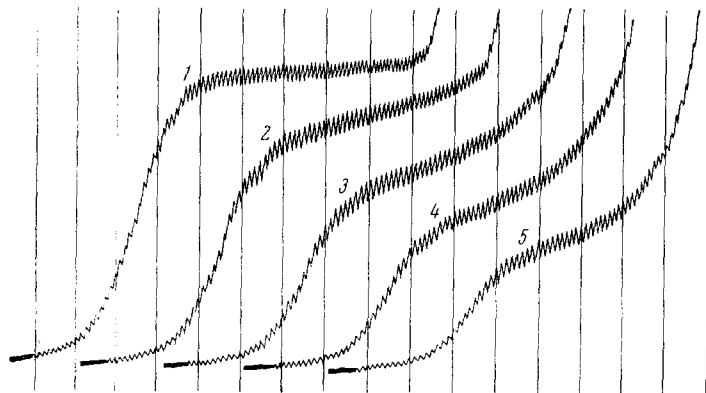
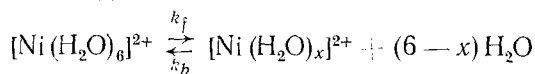


Рис. 9. Влияние концентрации индифферентного электролита (NaCl) на волну восстановления 10^{-3} M раствора NiSO_4 в присутствии 0,005% желатины⁴⁹. Концентрация NaCl: 1—0,1 M; 2—0,5 M; 3—1,0 M; 4—1,5 M; 5—2 M.

Каждая кривая начинается при $-0,7$ в (нас. к. э.); расстояние между абсциссами соответствует 0,2 в

концентрации $\text{KCl} > 0,8$ M наблюдается также появление второй волны, лежащей в более отрицательной области потенциалов⁸. Раздвоение волн никеля наблюдалось также при больших концентрациях (1—1,5 M) формиата, сульфата и иодида натрия, используемых в качестве фона⁴⁴. В концентрированных растворах фонового электролита предельный ток восстановления Ni^{2+} приобретает кинетический характер^{49, 50}, причем величина кинетического тока с ростом катодного потенциала увеличивается (см. рис. 9). Гирст²¹⁻²⁴ полагает, что гидратированные ионы никеля частично дегидратируются в поле двойного слоя перед собственно электрохимической стадией:



причем скорость дегидратации увеличивается при увеличении абсолютной величины отрицательного ψ_1 -потенциала; отсюда следует, что повышение предельного тока при увеличении катодного потенциала вызвано повышением отрицательного значения ψ_1 -потенциала. Предельный ток разряда ионов никеля в разбавленных растворах индифферентного электролита (например, в 0,1 N NaCl) ограничен диффузией, так как при малых концентрациях электролита отрицательная величина ψ_1 -потенциала столь велика, что вызываемое влиянием двойного слоя увеличение скорости, предшествующей реакции приводит к тому, что наиболее медленной стадией процесса становится диффузия комплексного иона никеля к электроду.

При достаточно большой концентрации индифферентного электролита может сказаться уже адсорбция аниона на поверхности ртути.

Этот эффект противоположен по знаку эффекту катиона; поэтому, например, при увеличении концентрации хлоридов более 1—2 *М* наблюдается сдвиг $E_{1/2}$ двухвалентных железа⁴⁸ и кобальта³¹ в область менее отрицательных потенциалов.

На рис. 10 показано изменение $E_{1/2}$ двухвалентного железа (кривая 1) при изменении концентрации CaCl_2 . Увеличение концентрации CaCl_2 более 2 *Н* вызывает смещение $E_{1/2}$ в сторону менее отрицательных значений потенциала. Необходимо, однако, учитывать и комплексообразующее действие аниона, которое трудно разграничить с влиянием двойного слоя при изменении концентрации аниона³¹.

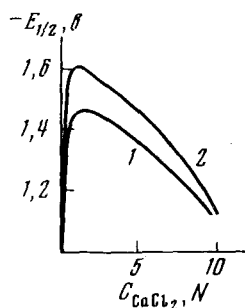


Рис. 10. Влияние концентрации CaCl_2 на $E_{1/2}$ волн разряда Fe^{2+} (1) и ионов водорода (2); $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ *Н*, $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ *Н*⁴⁸.

6. Влияние адсорбции деполяризатора

Необходимо учитывать также влияние адсорбции самого комплекса на кинетику электровосстановления рассматриваемых металлов. Это особенно существенно в тех случаях, когда лигандом является органическая молекула или органический ион, так как органические соединения (особенно те, которые имеют достаточно большой молекулярный вес) хорошо адсорбируются на поверхности ртути.

Олсон²⁹ наблюдал увеличение обратимости волны восстановления комплекса никеля с триэтилентетраминном. Так как константа скорости обмена второй молекулы воды в этом случае ниже, чем константа скорости обмена первой молекулы воды, то Олсон считает, что обратимость волны восстановления комплекса обусловлена не лабильностью комплекса, а его специфической адсорбцией на поверхности электрода. В этом случае реакционный центр комплекса находится во внутренней плоскости Гельмгольца, где значительно выше градиент потенциала, благодаря чему восстановление облегчается.

Отмечалось также влияние адсорбции пиридина, тиомочевины^{51–53}, диаминопропана²⁵ на волну никеля, 2,2'-дипиридила на волны кобальта и железа⁵⁴. Особенно многочисленны данные по влиянию адсорбции комплексов никеля с пиридином^{38, 51–53}.

В присутствии 1,10-фенантролина в растворе Co^{2+} наблюдали^{28, 29, 55, 56} небольшую предволну, которая объяснена адсорбцией комплекса CoPh_n^+ , где $n=2$ или 3.

7. Ступенчатый характер восстановления кобальта, никеля и железа

В большинстве случаев наблюдают двухэлектронные волны восстановления двухвалентных кобальта, никеля и железа. Однако, как показали Лосев и Молодов¹⁹, перенос второго электрона происходит не одновременно с переносом первого, и в определенных условиях удается наблюдать последовательное ступенчатое восстановление двух- и многозарядных катионов.

В присутствии 1,10-фенантролина в растворе соли CO^{2+} получены^{40–42, 55, 56} две волны восстановления, соответствующие последовательному переносу одного электрона в каждой стадии. Высказано предположение, что в этих условиях стабилизирован не только комплекс CO^0 , но и комплекс Co^+ . Показано, что волны необратимы, а предельный ток первой волны носит диффузионный характер^{40, 56}.

Одноэлектронные волны наблюдались также при исследовании комплексов железа с 2,2'-дипиридилем (Dipy) в ацетонитрильном растворе на вращающемся платиновом и на капельном ртутном электродах на фоне перхлората тетраэтиламмония. При этом наблюдается появление трех волн, соответствующих восстановлению: до Fe^+ ($E_{1/2}^{\text{I}} = -1,45$ в) и далее до Fe^0 ($E_{1/2}^{\text{II}} = -1,70$ в; нас. к. э.); третья волна ($E_{1/2}^{\text{III}} = -2,0$ в), как полагают Танака и Сато⁵⁴, соответствует восстановлению нульзарядного комплекса с образованием $[\text{Fe}(\text{Dipy})_2]^-$.

Образование достаточно стабильного комплекса с металлом, находящимся в нульвалентном состоянии, при восстановлении металлов группы железа выдвигалось в качестве более или менее обоснованной гипотезы неоднократно (см., напр.,^{25, 57}). В работе⁵⁸ существование такого комплекса доказано однозначно с помощью метода радиополярграфии, при исследовании цианидных комплексов никеля, меченных ^{63}Ni . Как было показано⁵⁸, обычная полярограмма и радиополярграмма раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М NiCl_2 в 0,1 М KCl практически идентичны (рис. 11). Однако при добавлении в раствор $2,5 \cdot 10^{-3}$ М KCN на обычной полярограмме вместо одной волны наблюдаются уже три волны, в то время как на радиополярграмме имеется

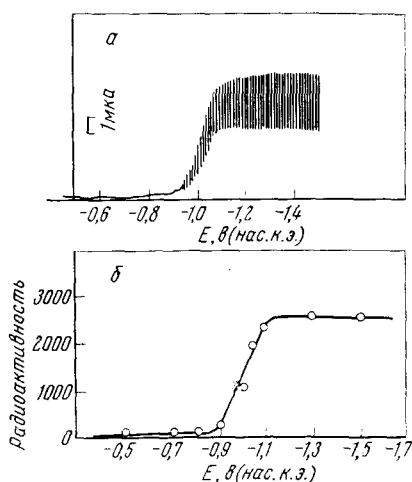


Рис. 11. Сопоставление классической полярограммы никеля (а) и радиополярграммы (б); концентрация хлорида никеля $1 \cdot 10^{-3}$ М, фон 0,1 М KCl ⁵⁸.

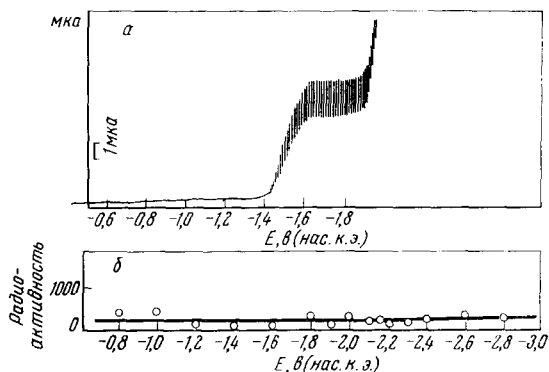


Рис. 12. Сопоставление классической полярограммы никеля (а) и радиополярграммы (б); концентрация хлорида никеля $1 \cdot 10^{-3}$ М, фон 0,1 М $\text{KCl} + 1 \cdot 10^{-2}$ М KCN ⁵⁸.

лишь одна волна с $E_{1/2}$, практически совпадающим с $E_{1/2}$ основной (второй по порядку) волны. Увеличение содержания KCN в растворе привело к уменьшению диффузионного тока первой волны и к уменьшению соответствующего количества радиоактивного никеля в ртутной капле. Дальнейшее увеличение концентрации KCN (до 10^{-2} М) приводит к исчезновению первой и второй волн; на полярограмме наблюдается лишь одна волна с $E_{1/2} \approx -1,5$ в, причем радиоактивный никель в ртутной капле полностью отсутствует (рис. 12). На этом основании авторы работы⁵⁸ делают вывод об образовании (при достаточно высоких концентрациях KCN) прочного комплекса с Ni^0 .

8. Образование волн, имеющих каталитический характер

Каталитические волны, которые наблюдаются при полярографировании растворов, содержащих соли кобальта и никеля с добавками серо-содержащих аминокислот, достаточно полно рассмотрены в обзоре

Майрановского⁵⁹, а также в его монографии⁶⁰. Эти работы систематизируют практически весь литературный материал, опубликованный до 1965 г. Исходя из этого, мы рассмотрим каталитические волны кобальта в присутствии органических добавок лишь вкратце. Следует сказать, что за время, истекшее после опубликования этих двух работ, существенных изменений во взглядах на механизм возникновения каталитических волн водорода, вызываемых некоторыми органическими соединениями в присутствии солей кобальта, не произошло; до настоящего времени механизм возникновения таких волн не раскрыт в полной мере.

В 1933 г. Брличка впервые описал⁶¹ необычные волны, наблюдающиеся при полярографировании растворов, содержащих соли кобальта и некоторых соединений, имеющих сульфгидрильную группу. Так как волна восстановления Co^{2+} предшествует каталитической волне выделения водорода, то Брличка⁶² и другие исследователи (см., например,⁶³) предполагали, что каталитически активные центры образует металлический кобальт, который выделяется на поверхности ртутной капли. Для проверки этой точки зрения Бржезина⁶⁴ проводил предварительный электролиз раствора на неподвижном ртутном катоде при потенциале, при котором разряжается CO^{2+} , но еще нет каталитического выделения водорода. По мнению Бржезина, в этих условиях на поверхности ртутной капли будет накапливаться металлический кобальт. Каталитическая волна должна резко возрастать, если металлический кобальт участвует в данной реакции. Если же предварительный электролиз не будет влиять на высоту и форму каталитической волны, значит металлический кобальт не образуется на поверхности ртутной капли. Предварительный электролиз в опытах Бржезины не изменял характеристик каталитической волны. Эта работа оказала определенное влияние на формирование представлений о механизме каталитической волны, образуемой некоторыми органическими молекулами в присутствии ионов кобальта и никеля. Большинство исследователей полагают, что катализатором служит комплекс иона кобальта с органической молекулой.

Как известно⁶⁰, вещества, содержащие сульфгидрильную группу, обладают каталитической активностью и в отсутствие в растворе ионов Co^{2+} или Ni^{2+} , однако в присутствии последних, каталитическая активность тиолов резко возрастает. Повышение каталитической активности тиолов при образовании ими комплексов с Co^{2+} связано, по мнению Майрановского⁶⁰, с повышением на две единицы заряда катализатора, что с точки зрения влияния двойного электрического слоя должно облегчить перенос электрона на такие частицы.

Наибольшей каталитической активностью в присутствии Co^{2+} и Ni^{2+} обладают соединения, содержащие одновременно amino- и сульфгидрильную группы. Наблюдаемый в растворах таких соединений каталитический эффект определяется действием всех активных групп в молекуле. Сунахара⁶⁵ на примере волн, вызываемых цистином и его производными, в которых блокированы либо аминокгруппы (N,N-диацетилцистин), либо карбоксильные группы (диэтиловый эфир цистина), показал, что блокирование аминокгрупп приводит к полной потере каталитической активности цистина, тогда как этерификация карбоксиллов почти не сказывается на характеристиках каталитической волны. Поэтому Майрановский высказал предположение, что в катализаторах, содержащих и amino- и сульфгидрильные группы, каталитическая активность обусловлена главным образом аминокгруппами, тогда как адсорбируемость катализатора определяется в основном сульфгидрильными группами. С этой точки зрения Майрановский объясняет отмеченный в работе⁶⁶ параллелизм между способностью катализаторов подавлять поля-

рографический максимум, т. е. их адсорбируемостью и высотой вызываемой ими каталитической волны. Адсорбируемость катализаторов, которая при прочих равных условиях определяет предельный каталитический ток, повышается (в общем случае) при увеличении размеров молекул катализатора или числа сульфгидрильных групп в молекуле. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняется, как отметил Майрановский⁶⁰, наблюдавшееся Ито⁶⁷ приблизительно пропорциональное повышение каталитической активности с увеличением числа цистеиновых остатков в составе катализаторов-протеинов.

Высота каталитической волны увеличивается при увеличении концентрации катализатора, причем кривая зависимости высоты волны от концентрации каталитически активного вещества напоминает изотерму адсорбции Лэнгмюра⁶⁰.

Что касается влияния pH на каталитические волны, вызываемые комплексами кобальта или никеля с тиолами, то оно весьма сложно. Максимальная высота волны наблюдается при некотором определенном pH раствора, как это отметили Бржезина и Гультяй⁶⁸.

Следует отметить, что каталитическую активность кобальта и никеля, как правило, рассматривают на примере комплексов с тиолами; однако известно, что кобальт и никель повышают также каталитическую активность пиридина⁶⁹, причем каталитическая активность пиридина заметно выше в присутствии Co^{2+} , чем Ni^{2+} , той же концентрации. Особенно она велика при одновременном присутствии в растворе кобальта и никеля. Каталитическая волна, появляющаяся при полярографировании растворов комплекса кобальта или никеля с пиридном, имеет поверхностный характер. Об этом говорит, например, температурная зависимость: с повышением температуры высота каталитической волны быстро уменьшается и при температуре выше 35° (в растворе, содержащем $0,1\text{ }N$ пиридина, $0,1\text{ }N$ хлористого пиридиния и $5 \cdot 10^{-4}\text{ }M$ солей кобальта и никеля) волна уже не наблюдается⁶⁹.

В последнее время обнаружен ряд новых органических соединений (в том числе и не содержащих серу), которые дают каталитические волны в присутствии кобальта или никеля в растворе, например, диметилглиоксим 1,2-пиридилазорезорцин⁷⁰. Высота волны в этом случае на несколько порядков превышает диффузионный ток по иону металла. Это позволило Виноградовой, Прохоровой, Шаровой и Прониной⁷⁰ успешно использовать каталитическую волну комплекса с диметилглиоксимом для аналитического определения никеля и кобальта в ничтожно малой концентрации $2 \cdot 10^{-8}\text{ }M$.

В некоторых случаях в присутствии органических катализаторов никель дает каталитические волны или предволны, не связанные с выделением водорода. Так, например, Турьян с сотр.^{51, 71-74} подробно исследовали природу подобных каталитических волн, наблюдаемых при полярографировании роданидных, пиридиновых и тиомочевинных комплексов никеля. В работе⁷⁵ исследованы полярографические каталитические предволны никеля в присутствии ряда органических соединений, которые хотя и содержат серу в составе молекулы, но принадлежат к нескольким различным классам органических соединений. В этой работе⁷⁵ исследовано влияние добавок тиоацетамида (Ta), тиомочевины (Tu), этилтиомочевины (TuEt), диэтилтиомочевины (TuEt₂), фенилтиомочевины (TuPh), тиосемикарбазида (Ts), рубеоноводородной кислоты (дитиоксамил. ДТК), унитиола (Ut) и роданида (SCN^-) на полярографическое поведение Ni^{2+} ($1\text{ }M\text{ NaClO}_4$; pH 6,25). Во всех случаях были обнаружены две каталитические предволны в интервале $E = -0,6 \div -1,0$ в (нас. к. э.), не связанные с каталитическим выделением водо-

рода. Установлен следующий ряд каталитической активности серусодержащих соединений: $Tu \approx Ta < TuEt < TuEt_2 < TuPh < SCN^- < Ut < Ts < DTK$, который за исключением SCN^- (Ut и DTK не исследовались в этом плане), коррелирует с адсорбируемостью этих соединений на ртутном электроде. Высказано предположение, что исследованные каталитические предволны обусловлены химическим торможением на стадии образования полярографически активных комплексов, по-видимому, с участием в большинстве случаев адсорбированного лиганда.

Калусару⁷⁶ нашел, что Co^{2+} образует комплекс с нитрогидроксиламином (в аммиачном буферном растворе). Это приводит к некоторому уменьшению волны Co^{2+} и появлению каталитической волны водорода с характерным максимумом (в аммиачном и веронально-ацетатном буферных растворах, начиная с pH 6,12). Ее высота достигает максимальной величины при pH 8,35 и не зависит от ионной силы раствора. Никель также образует комплекс с нитрогидроксиламином, но это приводит лишь к раздвоению волны никеля⁷⁷.

Авторы⁷⁶⁻⁷⁷ считают, что каталитические волны образуются при восстановлении комплексов кобальта с веществами, обладающими по меньшей мере двумя хелатообразующими функциональными группами. Одна из них адсорбируется на ртути, а другая выполняет донорно-акцепторные функции по отношению к ионам водорода.

Марк и Рейли⁷⁸ сообщили, что в присутствии многих аминов (не содержащих серы в составе молекул) Ni^{2+} дает каталитическую волну, которая появляется при более положительных потенциалах, чем волна разряда $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Детально изучив механизм электродного процесса с участием о-фенилендиамина, Марк⁷⁹ сделал вывод, что каталитическая волна обусловлена восстановлением комплекса, образовавшегося на поверхности электрода.

Таким образом, каталитические волны самой разнообразной природы образуются в растворах CO^{2+} и Ni^{2+} не только в присутствии тиоаминокислот, но и в присутствии различных классов органических и неорганических соединений. Вывод о том, что присутствие группы, содержащей серу, является необходимым условием для появления каталитического эффекта⁸⁰, в свете современных данных неверен.

Следует сказать, что работа Бржезины⁶⁴, в которой он проводил предварительный электролиз, не может служить очевидным доказательством того, что металлический кобальт не участвует в образовании каталитической волны. Дело в том, что при проведении электролиза раствора на поверхности ртути характер выделения металлов группы железа сложнее, чем может показаться на первый взгляд.

Можно предположить два варианта образования металлической фазы при разряде ионов на ртути. В первом случае разряд ионов сопровождается диффузией атомов металла или их агрегатов вглубь ртути, где в дальнейшем протекает процесс кристаллизации кобальта или железа, или образования интерметаллидов, как это имеет место для никеля.

Во втором случае процесс образования металлической фазы происходит на поверхности ртутной капли. Этому может способствовать наличие на поверхности ртутной капли адсорбированных слоев. За счет локального повышения плотности тока на ртути будут возникать кристаллики металла (в том числе и никеля; интерметаллид никеля возникает в дальнейшем в результате взаимодействия кристаллов никеля со ртутью).

Существование металлической фазы на ртутной капле также сложное явление. Известно⁸¹, что кристаллики металлической фазы «тонут»

в ртути. Естественно допустить, что этот процесс должен зависеть от заряда поверхности, характера адсорбированных слоев и других факторов, влияющих на поверхностное натяжение ртути. В определенный момент времени зародыш отрывается от поверхности и диффундирует внутрь ртутной капли. Поэтому ожидать накопления твердой фазы на висящей ртутной капле, как это делал Бржезина⁶⁰, нет оснований. В условиях его опыта устанавливался стационарный процесс, и концентрация металлической фазы на ртути оставалась постоянной (не зависела от времени электролиза).

По-видимому, в тех случаях, когда в растворе присутствует вещество, которое сильно адсорбируется на ртути, оно может воспрепятствовать смешиванию твердой (кобальт) и жидкой (ртуть) фаз. Если же на поверхности ртути присутствует твердая фаза металла, на котором перенапряжение водорода значительно ниже (как это имеет место в случае, например, кобальта), чем на ртути, тогда следует ожидать облегчения разряда ионов водорода.

В пользу сказанного выше говорит тот факт, что каталитический эффект у кобальта значительно выше, чем у никеля. Кобальт столь же мало растворим в ртути, как и никель, но, в отличие от никеля, не образует интерметаллидов со ртутью⁸²⁻⁸⁵. Никель же обладает способностью к образованию химических соединений со ртутью, что затрудняет выделение никеля на ртути в виде индивидуальной фазы⁸²⁻⁸⁵.

В этой связи чрезвычайно интересна недавно появившаяся работа Кольтгофа и Мадера⁵⁷. Они снимали волну кобальта при незначительной его концентрации в растворе ($4 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии небольшого количества цистеина ($2 \cdot 10^{-4}$ М), т. е. когда на полярограмме отсутствовала каталитическая волна водорода. Затем в ячейку добавляли поверхностно-активное вещество, не обладающее каталитическими свойствами — поливинилацетат (ПВА) — и при этом появлялась и росла по высоте (при увеличении концентрации ПВА) каталитическая волна (рис. 13).

В то же время добавление ПВА в раствор, дающий при полярографировании каталитические волны, увеличивает высоту каталитической волны и сдвигает эту волну к менее отрицательным потенциалам (см. рис. 13). Однако авторы этой работы исходят из определяющей роли комплекса с нульвалентным кобальтом. Этот комплекс, по мнению авторов⁵⁷, стабилизируется в присутствии ПВА.

Следует отметить, что железо по отношению к ртути аналогично кобальту и, следовательно, если причиной появления волн водорода является образование фазы, снижающей перенапряжение водорода, то в присутствии солей железа также должны наблюдаться волны описываемого характера.

Такого рода волну обнаружили Иванов и Иоффа⁴⁸, полярографируя раствор соли Fe^{2+} в присутствии поверхностно-активного катиона тетрабутиламмония (ТБА) в условиях, когда адсорбция этого катиона зна-

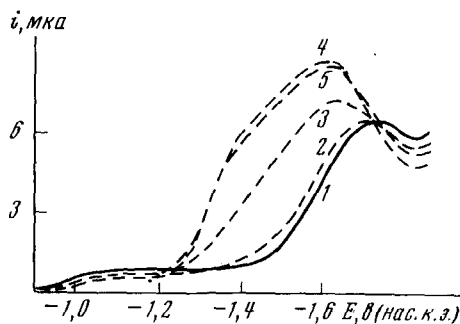


Рис. 13. Полярограмма $4 \cdot 10^{-4}$ М $\text{CoCl}_2 + 2,3 \cdot 10^{-4}$ М цистеина в боратном буфере (рН 9,2) в присутствии различных количеств поверхностно-активного вещества — поливинилацетата: 1—0; 2—1; 3—2; 4—3; 5— $4,8 \cdot 10^{-3}$ %⁵⁷.

чительно усиливается — в концентрированных растворах солей (10 N CaCl_2). Образуется острый максимум, высота которого \sim в 50 раз выше предельного диффузионного тока по железу (рис. 14, кривые 4 и 5).

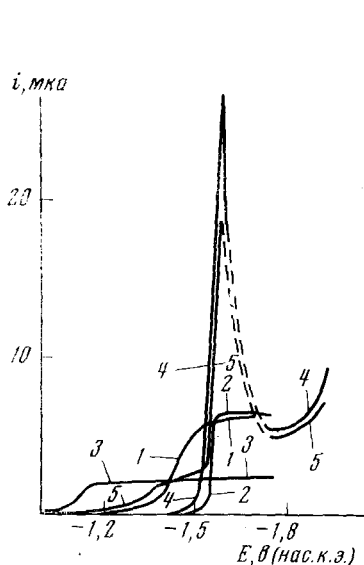


Рис. 14

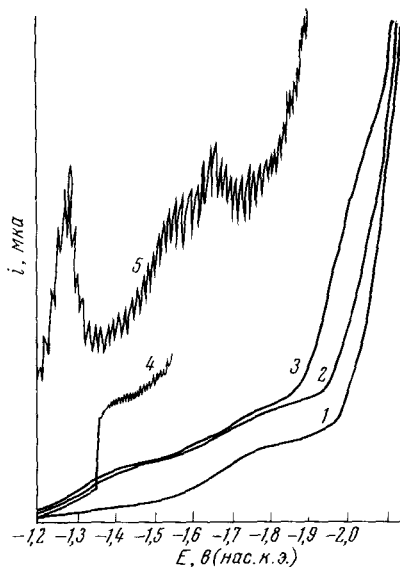


Рис. 15

Рис. 14. Влияние бромистого тетрабутиламмония (ТБА) на кинетику восстановления ионов Fe^{2+} : 1— $1,0\text{ N KCl}$; pH 5,5; 2— $1,0\text{ N KCl}$; $1 \cdot 10^{-3}\text{ N TBA}$; 3— $10,0\text{ N CaCl}_2$; pH 5; 4— 10 N CaCl_2 ; $0,3 \cdot 10^{-3}\text{ N TBA}$; 5— 10 N CaCl_2 , $0,3 \cdot 10^{-3}\text{ N TBA}$, pH ≈ 3 . $[\text{Fe}^{2+}]$ во всех случаях $2 \cdot 10^{-3}\text{ N}^{48}$.

Рис. 15. Полярограмма Co^{2+} в кислом растворе (pH 2,97) при добавлении гипофосфита натрия. Кривые соответствуют: 1 — фон $0,1\text{ N KCl} + \text{HCl}$, 2 — то же + Co^{2+} ($0,64 \cdot 10^{-3}\text{ M}$); 3 — то же, что 2, но + $1 \cdot 10^{-2}\text{ M ГПФ}$; 4 и 5 — то же, что 3, но самопроизвольно увеличился период капанья капилляра, а следовательно, и высота волны⁸.

На микрофотографии висящей ртутной капли, полученной авторами⁴⁸ при потенциале пика, видно обильное выделение водорода. При потенциале, более отрицательном, чем потенциал пика, выделение водорода постепенно прекращается. Следует подчеркнуть, что нисходящая ветвь максимума находится в области отрицательнее пика десорбции ТБА.

Мы также наблюдали волны, напоминающие по свойствам каталитические волны водорода, в растворах кобальта и железа при добавлении раствора гипофосфита натрия (кривая 3 на рис. 15); в отсутствие указанных металлов гипофосфит натрия полярографически неактивен⁸⁶. Введение гипофосфита приводит к образованию сплава Co_xP_y нерастворимого в ртути, играющего роль новой твердой фазы на ртути, причем ранее было отмечено⁸⁷, что на сплаве Co с P определенного состава перенапряжение реакции выделения водорода ниже, чем на кобальте. Во всяком случае на поверхности ртути образуется пленка, имеющая настолько высокую поверхностную активность, что при введении гипофосфита в раствор период капанья капилляра увеличивается примерно в 10 раз, что приводит к изменению формы волны и увеличению предельного тока (см. рис. 15, кривые 4 и 5). Образование подобной волны в случае никеля наблюдается лишь при больших concentra-

циях гипофосфита, но и в этом случае описываемая волна выражена недостаточно четко: она почти сливается с фоном.

В пользу образования твердой фазы на ртути при разряде ионов металлов VIII группы говорит недавно появившаяся работа Этли и Гаррисона⁸⁸. С помощью метода наложения потенциала треугольной формы в сочетании с импедансным методом они показали, что на электроде в виде висющей ртутной капли кобальт при выделении из растворов $1 \cdot 10^{-2} \text{ N Co(NO}_3)_2$ в присутствии KCNS (1—4 M) образует как амальгаму, так и фазовый поверхностный слой твердого кобальта; в последнем случае процесс лимитируется скоростью зародышеобразования и роста кристаллов кобальта.

Волны выделения водорода, напоминающие по свойствам каталитические волны, наблюдаются также при полярографировании растворов металлов подгруппы платины^{49, 89, 90}, причем высоты таких волн в первом приближении обратно пропорциональны растворимости металла в ртути или способности к образованию интерметаллидов со ртутью. Так, например, палладий, который способен к образованию интерметаллидов со ртутью, не дает подобных волн, несмотря на то, что перенапряжение водорода на палладии значительно ниже, чем на ртути. Волны выделения водорода в присутствии хлорида родия⁸, напоминающие по свойствам каталитические, наблюдались также при добавлении гипофосфита и некоторых альдегидов и кетонов.

Таким образом, можно считать, что, по крайней мере в ряде случаев, волны каталитического характера, наблюдаемые в присутствии металлов VIII группы, обусловлены снижением перенапряжения разряда водорода на металлах VIII группы, образующих на ртути в результате разряда металлическую фазу. Это заключение не противоречит выводу Гультия и Майрановского⁹¹, о том, что Co^{2+} ускоряет только такие каталитические процессы, которые протекают либо на поверхности электрода с участием адсорбированного катализатора, либо в очень тонком приэлектродном слое.

Имеются также данные^{92, 93} об образовании каталитических волн водорода в присутствии трехвалентного хрома (с дипиридилем), так что, возможно, это свойство присуще не только металлам VIII группы, а всем металлам, перенапряжение выделения водорода (или других реакций с участием протона) на поверхности которых ниже, чем на ртути. Для появления каталитического тока в этом случае необходимо присутствие в растворе ПАВ, которое образует некоторое подобие «сетки», препятствующей проникновению микрокристалла внутрь ртутной капли. Величина эффекта должна, помимо других факторов, зависеть от прочности такой сетки.

* * *

Ионы рассматриваемых металлов располагаются в следующий ряд в порядке увеличения отрицательных значений потенциалов полуволн: Ni, Co, Fe.

В разбавленных водных растворах, наиболее часто применяемых в качестве фона солей (галогениды и перхлораты щелочных металлов), каждый ион дает одну двухэлектронную волну; $E_{1/2}$ рассматриваемых ионов лежат в довольно узкой области потенциалов, $-1,1 \div -1,4 \text{ в}$ (нас. к. э.). Электрохимический процесс в этих условиях необратим. В растворе ионы никеля, кобальта и железа существуют в виде гексагидратов.

Увеличение концентрации индифферентного электролита, как правило, очень сильно влияет на потенциал полуволны и предельные токи;

это влияние проявляется, в основном, симбатно, для всех трех рассматриваемых катионов. При изучении влияния индифферентного электролита чаще всего необходимо учитывать следующие эффекты, которые действуют нередко одновременно:

1. Уменьшение отрицательных значений ψ_1 -потенциала при увеличении концентрации катиона индифферентного электролита, что приводит к сдвигу $E_{1/2}$ волн рассматриваемых ионов в сторону отрицательных потенциалов; особенно заметно этот эффект проявляется при использовании катионов индифферентного электролита, заряд которых равен $+2$ и более, как, например, при использовании хлорида кальция. Предельные токи в концентрированных растворах фона ниже, чем в разбавленных.

2. Адсорбция ионов индифферентного электролита, постороннего лиганда или комплекса, образованного рассматриваемым ионом металла. Что касается специфической адсорбции ионов индифферентного электролита, то в рассматриваемых нами случаях, как правило, необходимо учитывать специфическую адсорбцию лишь анионов на поверхности электрода, имеющую место, несмотря на отрицательный заряд электродной поверхности. С этим явлением, как правило, сталкиваются при применении достаточно концентрированных растворов галогенид-ионов, причем специфическая адсорбция очень сильно возрастает в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Этот эффект приводит к увеличению отрицательных значений ψ_1 -потенциала, что влечет за собой сдвиг $E_{1/2}$ по оси потенциалов в положительную сторону.

К сдвигу $E_{1/2}$ приводит также перестройка гидратной оболочки иона, внедрение во внутреннюю координационную сферу постороннего лиганда, в качестве которого может быть галогенид-ион, OH^- , CN^- , CNS^- , а также ряд органических и неорганических лигандов (отрицательно заряженных и не несущих заряда), способных образовывать достаточно прочный комплекс с катионом. Внедрение постороннего лиганда в гидратную оболочку облегчает дегидратацию, что приводит к уменьшению отрицательных значений потенциала полуволны и повышению обратимости электрохимического процесса. Нередко на полярограмме наблюдается появление второй волны при потенциалах более положительных, чем на $E_{1/2}$ волны разряда полностью гидратированного иона.

По достижении определенной концентрации комплексообразователя (органического лиганда или аниона фонового электролита) образуется комплекс более прочный, чем гексагидрат. Это приводит к сдвигу $E_{1/2}$ в отрицательную сторону по оси потенциалов, а нередко и к уменьшению предельных токов соответствующих волн.

Влияние вышеперечисленных эффектов в основном аналогично для всех трех рассматриваемых металлов. Влияние состава фона максимально проявляется в случае Ni и постепенно убывает в ряду Ni , Co , Fe , причем восстановление комплексов никеля в достаточно концентрированных хлоридных растворах протекает в положительной области электрокапиллярной кривой. Это может привести к облегчению разряда комплекса состава $(NiX_4)^{2-}$, в то время как восстановление отрицательно заряженных комплексов кобальта и особенно железа, которое происходит на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, будет испытывать некоторое торможение. Добавление в раствор лиганда, образующего прочный комплекс с ионом металла, может настолько увеличить стабильность промежуточно образующегося комплекса с однозарядным ионом, что приведет к раздвоению двухэлектронной волны на отдельные волны, соответствующие переносу одного электрона. При

этом наблюдается возрастание устойчивости и комплекса с металлом, находящимся в нульвалентном состоянии.

Замена воды на органический растворитель существенно влияет на $E_{1/2}$, предельные токи и на степень обратимости волн разряда металлов группы железа. Органический растворитель играет роль лиганда и тогда его влияние подчиняется закономерностям, перечисленным выше. Кроме того, в присутствии органического растворителя уменьшается адсорбируемость органических лигандов или комплексов с такими лигандами, что, как правило, приводит к увеличению поляризации.

В определенных условиях (присутствие поверхностно-активных веществ, оптимальные условия электролиза) выделение металлов VIII группы на поверхности ртутной капли приводит к образованию новой фазы, играющей роль электрода, сильно отличающегося по своим характеристикам от жидкого ртутного электрода. Образование твердой фазы приводит к появлению новых волн на полярограмме — каталитических волн разряда водорода. Появление новой фазы влияет также и на обратимость процесса разряда иона металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun., **3**, 396 (1931).
2. З. А. Соловьева, О. А. Абрамов, ЖФХ, **30**, 7 (1957).
3. A. Schweitzer, Ztschr. Elektrochem., **15**, 602 (1909).
4. Schildbach, Там же, **16**, 967 (1910).
5. F. Foerster, Там же, **22**, 85 (1916).
6. Я. И. Турьян, ДАН СССР, **113**, 631 (1957).
7. С. Г. Майрановский, В сб. Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1969, т. 1, стр. 106.
8. В. Н. Павлов, В. В. Бондарь, ВИНТИ, 3804-71 Деп, РЖХим., **1972**, 16Б1277, Рефераты докладов V Всес. совещ. по полярографии, Кишинев, «Штиинца», 1972 г., стр. 20.
9. Я. Д. Зытнер, А. Л. Ротинян, Ж. прикл. химии, **40**, 813 (1967).
10. В. И. Кравцов, О. Г. Локштанова, ЖФХ, **36**, 2362 (1962).
11. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа, Докл. СССР, **137**, 1149 (1961).
12. G. Reinolds, H. Shalgosky, T. Webber, Anal. chim. acta, **9**, 91 (1953).
13. H. Dahms, J. Electroanal. Chem., **8**, 5 (1964).
14. J.-Z. Brisset, С. г., **C273**, 528 (1971).
15. B. Sosowic, M. Branica, J. Electroanal. Chem., **20**, 269 (1969).
16. С. Г. Майрановский, Двойной слой и его эффекты в полярографии, «Наука», М., 1971.
17. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959.
18. А. Н. Андреев, М. Ф. Смирнова, ЖОХ, **38**, 1434 (1958).
19. А. И. Молодов, В. В. Лосев, ВИНТИ, Сб. Итоги науки, Электрохимия, **7**, 65 (1971).
20. П. Н. Коваленко, **33**, 241 (1959).
21. L. Gierst, H. Hurwitz, Ztschr. Elektrochem., **64**, 36 (1960).
22. H. Hurwitz Там же, **65**, 178 (1961).
23. L. Gierst, Trans. of the Symposium on Electrode Processes. J. Wiley and Sons, N. Y., 1961, стр. 109.
24. J. Dandoy, L. Gierst, J. Electroanal. Chem., **2**, 116 (1961).
25. E. Verdier, R. Pernicelli, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **67**, 965 (1970).
26. N. Hush, J. Scarrott, J. Electroanal. Chem., **7**, 26 (1964).
27. T. J. Swift, R. E. Connik, J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962).
28. A. A. Vlček, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1014 (1957).
29. D. Olson, Analyst. Chem., **39**, 1785 (1967).
30. G. H. Aylward, E. C. Watton, R. W. Lee, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 3347 (1970).
31. Г. Н. Бабкин, К. Я. Гейнрихс, А. Х. Искакова, А. Ф. Омарова, Н. В. Копытова, Труды Ин-та химических наук АН КазССР, **32**, 40 (1971).
32. Г. Н. Бабкин, Ш. С. Самбитов, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **7**, 95 (1964).
33. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., **22**, 948 (1957).
34. A. L. Van Geet, L. N. Hume, Inorg. Chem., **3**, 523 (1964).

35. H. Freud, C. R. Schneider, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4870 (1959).
36. J. S. Coleman, H. Petersen, R. A. Penneman, Inorg. Chem., **4**, 135 (1965).
37. G. Torsi, P. Papofi, J. Electroanal. Chem., **20**, 231 (1969).
38. W. Kemula, L. Jettie, Z. Galus, Там же, **10**, 387 (1965).
39. S. Mukherjee, A. Chakravarti, J. Indian Chem. Soc., **39**, 149 (1962).
40. N. Maki, T. Hirano, S. Musha, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 756 (1963).
41. H. Maki, H. Itatani, Там же, **36**, 757 (1963).
42. N. Maki, T. Hirano, S. Musha, Annual Rept. Radiat. Center Osaka Prefect., **3**, 26 (1962).
43. S. Jha, S. Srivastava, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 810 (1967).
44. K. Zutshi, J. Electroanal. Chem., **6**, 198 (1963).
45. A. Ciana, C. Furlani, Electrochim. Acta, **10**, 1149 (1965).
46. J. Coetzee, J. Hendrick, J. Phys. Chem., **67**, 221 (1963).
47. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
48. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа, ЖФХ, **36**, 1080 (1962).
49. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, «Мир», 1965, стр. 331.
50. A. A. Vlček, Chem. listy, **50**, 828 (1956).
51. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, Электрохимия, **4**, 1446 (1965).
52. Я. И. Турьян, Там же, **8**, 1240 (1969).
53. Ya I. Tur'yan, O. E. Ruvinskii, J. Electroanal. Chem., **23**, 61 (1969).
54. N. Tanaka, Y. Sato, Electrochim. Acta, **13**, 335 (1968).
55. K. Morinaga, K. Nakano, S. Saito, K. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 357 (1966).
56. K. Morinaga, K. Nakano, K. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., **84**, 198 A 14 (1963).
57. I. M. Kolthoff, P. Mader, Analyt. Chem., **42**, 1762 (1970).
58. L. Busulini, F. Todeschini, Ric. sci., **39**, 351 (1969).
59. С. Г. Майрановский, Усп. химии, **33**, 75 (1964).
60. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии «Наука», 1966.
61. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Commun., **5**, 142, 148 (1933).
62. R. Brdička, Research, **1**, 25 (1947).
63. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **20**, 409 (1946).
64. M. Březina, Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, 4031 (1959).
65. H. Sunahara, Rev. of Polarography (Japan), **9**, 233 (1961).
66. И. Д. Иванов, ДАН СССР, **138**, 952 (1961).
67. M. Ito, J. Electrochem. Soc. Japan, **27**, 78 (1959).
68. M. Březina, V. Gultja, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 181 (1963).
69. J. Riha, Electrochim. Acta, **6**, 75 (1962).
70. Е. Н. Виноградова, Г. В. Прохорова, Л. А. Шарова, Н. В. Пронина, Вестн. Моск. ун-та, Химия, **12**, 189 (1971).
71. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Электрохимия, **5**, 103 (1969).
72. Я. И. Турьян, О. Н. Малявинская, Там же, **7**, 181 (1971).
73. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, Там же, **7**, 483 (1971).
74. О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, Там же, **7**, 32 (1971).
75. Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, Там же, **7**, 544 (1971).
76. A. Calusaru, J. Kuta, Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 814 (1966).
77. A. Calusaru, J. Electroanal. Chem., **23**, 157 (1969).
78. H. B. Mark, мл., C. N. Reilley, Analyt. Chem., **35**, 195 (1963).
79. H. B. Mark, мл., J. Electroanal. Chem., **7**, 276 (1964).
80. См.⁴⁹, стр. 397—398.
81. Ю. М. Полукаров, Канд. дисс., Ин-т физ. химии АН СССР, 1952.
82. N. M. Irvin, A. S. Russel, J. Chem. Soc., **1932**, 891.
83. E. Palmaer, Ztschr. Elektrochem., **38**, 70 (1932).
84. J. F. De Wet, R. A. W. Haul, Ztschr. anorgan. Chem., **277**, 96 (1954).
85. Е. Миндович, ЖФХ, **37**, 444 (1963).
86. В. Н. Павлов, В. В. Бондарь, Электрохимия, **7**, 1237 (1971).
87. В. В. Бондарь, К. М. Горбунова, Ю. М. Полукаров, Тезисы докладов Всес. совещ. по электрохимии, Тбилиси, 1969.
88. D. J. Astley, J. A. Harrison, Electrochim. Acta, **15**, 2007 (1970).
89. I. Slendyk, P. Herasymenko, Ztschr. physik. Chem., **A162**, 223 (1932).
90. M. A. El Guebel, J. Chim. Phys., **53**, 753 (1956).
91. В. П. Гулять, С. Г. Майрановский, Электрохимия, **5**, 231 (1969).
92. A. A. Vlček, Nature, **189**, 393 (1961).
93. В. Ф. Торопова, Г. Л. Елизарова, Ж. аналит. химии, **18**, 4 (1963).