

УДК 541.135.8; 541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

E. A. Мамбетказиев, С. И. Жданов

Рассмотрены методы вычисления по полярографическим данным координационных чисел и констант устойчивости комплексов, образующихся в растворе. Описаны методы определения параметров образования единичного комплекса и ступенчатого комплексообразования, образования смешанных и полиядерных комплексов, а также комплексонатов. Показано, как использовать с той же целью кинетические и катализитические волны, волны лигандов и волны необратимых процессов. Обращено внимание на необходимость учета адсорбции компонентов системы с комплексообразованием.

Библиография — 64 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	588
II. Обратимые электродные процессы	589
III. Необратимые электродные процессы	612

I. ВВЕДЕНИЕ

В основе использования полярографии для исследования состава и констант равновесия образования и диссоциации комплексов в растворах лежат простые принципы, впервые сформулированные в 1935 г. в работе Гейровского и Ильковича¹.

Электродный процесс восстановления или окисления любого деполяризатора на ртутном электроде отражается на полярограмме соответствующей волной, основными параметрами которой являются потенциал полуволны $E_{1/2}$ и предельный ток i_d . Гейровский и Илькович вывели уравнение волны $E = f(i)$ для обратимого электродного процесса с участием n электронов и показали, что потенциал $E_{1/2}$ в этом случае близок к нормальному потенциалу (E^0):

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_o}{D_b} \right)^{1/2},$$

где D_o и D_b — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм деполяризатора ($\text{см}^2/\text{с}$). Согласно уравнению Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[B]},$$

потенциал электрода определяется отношением концентраций (точнее, активностей) компонентов окислительно-восстановительной системы. Комплексообразование ведет к уменьшению концентрации той или иной формы деполяризатора, что влияет на положение полярографической волны: она перемещается вдоль оси потенциалов. Направление и величина сдвига волны зависят от того, какой компонент редокс-системы образует более устойчивый комплекс, каков состав комплекса и как велика константа равновесия его образования. Это обстоятельство и ис-

пользуется в полярографии для определения перечисленных параметров комплексообразования в растворах.

Таким образом, полярографический метод исследования равновесий комплексообразования по своей сущности близок к потенциометрическому. В обоих случаях используются зависимости потенциала от концентраций компонентов редокс-системы. Различие заключается лишь в том, что в потенциометрии отношение концентраций компонентов системы варьируют путем изменения состава раствора, а в полярографии — посредством электролиза на индикаторном ртутном капельном электроде, что технически значительно проще. Полярографический метод несколько уступает потенциометрическому в точности; однако полярографическим методом получен огромный экспериментальный материал по комплексообразованию в растворах². Этому способствовало то обстоятельство, что полярография дает возможность получить информацию не только о равновесных свойствах комплексов, но и о механизме и кинетике электродных процессов с их участием, о кинетике диссоциации комплексов и об их электрохимической активности в зависимости от структуры.

В процессе исследования равновесий в растворах методом полярографии рассмотрены случаи простого и ступенчатого комплексообразования; образования смешанно-лигандных и полиядерных комплексов; комплексообразования ионов металла с лигандами, находящимися в сложных кислотно-основных взаимодействиях (например, с комплексонами); образования молекулярных органических комплексов и ионных пар. Значительно усовершенствованы методы расчета по экспериментальным данным, в том числе с использованием ЭВМ. Предложены методы исследования электрохимически неактивных комплексов с помощью индикаторных ионов; стало возможным использование кинетических и катализитических волн, а также волн необратимых процессов. Можно констатировать в целом высокий уровень развития полярографического метода в указанной области.

В данном обзоре освещается современное состояние методов исследования равновесий комплексообразования в растворах с помощью полярографии. Оригинальная литература в предыдущих обзорах³⁻¹² обобщена недостаточно, а ряд важных работ опубликован лишь в последние годы.

II. ОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Случаи обратимого протекания электродных процессов с участием комплексов более благоприятны для исследования состава комплексов и констант равновесия их образования, поскольку удается вывести определенные полезные соотношения даже для очень сложных систем. Поэтому целесообразно по возможности путем подбора экспериментальных условий достичь обратимого протекания электродных процессов. Естественно, прежде чем воспользоваться выведенными для обратимого процесса соотношениями, необходимо убедиться, что процесс действительно обратим. Если процесс полностью или частично необратим, то сдвиг волны вследствие комплексообразования суммируется со сдвигом волны за счет замедленности одной из стадий электродного процесса, т. е. с перенапряжением, и расчет приведет к завышенным значениям констант равновесия образования комплексов.

В полярографии имеется ряд критериев, которыми обычно пользуются для проверки обратимости процесса.

1. Уравнение волны обратимого процесса:

$$E = E_{1/2} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i}{(i_d - i)} ; \quad (1)$$

график спрямляется в системе координат $\lg[i/(i_a - i)] - E$, причем тангенс угла наклона прямой равен $\partial E / \partial \lg[i/(i_a - i)] = 2,3RT/nF$. При 25° он составляет $2,3RT/nF \approx 0,06(B)/n$. Согласно критерию Томеша, который легко получается из уравнения (1), имеем:

$$E_{\frac{1}{4}} - E_{\frac{1}{4}}, B = -\frac{0,06}{n} \lg 9 = -\frac{0,058}{n}.$$

2. Величины $E_{\frac{1}{4}}$ волн прямого и обратного процессов обратимой системы равны между собой. На циклической вольтамперограмме такой системы при использовании стационарного электрода возникают катодная и соответствующая ей анодная горбообразные волны равной высоты, причем потенциалы пиков различаются на $(0,058/n)B$.

3. Для обратимых процессов во всех точках волны самой медленной стадии является диффузия частиц деполяризатора к электроду. Мгновенный диффузионный ток в любой точке волны описывается уравнением Ильковича:

$$i, \text{ мкА} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(c - c_0).$$

Здесь m — скорость истечения ртути из капилляра, $\text{мг}/\text{с}$; t , с — время, прошедшее с начала роста капли; c и c_0 — концентрация деполяризатора соответственно в объеме раствора и у электрода, $\text{ммоль}/\text{л}$. Согласно уравнению Ильковича, на подъеме волны $i = kt^{1/6}$, что можно проверить экспериментально с помощью осциллографического полярографа (для необратимых процессов это уравнение справедливо лишь для верхней части волны).

4. На переменнотоковой полярограмме обратимой системы возникает четкий симметричный пик, потенциал вершины которого приходится только на значение $E_{\frac{1}{4}}$ волны на классической полярограмме. Ширина пика на половинной высоте равна $(0,088/n)B$. В фазоселективной переменнотоковой полярографии такие пики одинаковой формы и высоты: $(i_p)_B = (i_p)_C$ получаются на кривых зависимости от потенциала и активной (i_R) , и реактивной (i_C) составляющих переменного тока.

Для проверки обратимости процесса, конечно, не обязательно использовать все перечисленные критерии — это трудоемко; но надежность выводов, естественно, тем выше, чем большее число критериев используется.

В системе с комплексообразованием в состоянии равновесия одновременно присутствует ряд частиц: незакомплексованные ионы металла, комплексные частицы разного состава и свободный лиганд. Разряжаться на электроде в принципе могут не только свободные ионы металла, как это для простоты обычно принимают при выводе уравнений, но и комплексные частицы. Однако, если процесс обратим и его суммарная скорость определяется только диффузией, то эксперимент не дает информации о том, какая именно частица восстанавливается или окисляется на электроде; исчезновение на электроде электрохимически активной частицы благодаря быстрому равновесию приведет к изменению концентрации у электрода частиц всех типов.

На основе накопленного опытного материала в некоторых случаях можно предвидеть обратимость процесса с участием комплексов^{5, 9}. Если лабильный комплекс металла восстанавливается с предварительной диссоциацией и на электроде разряжаются свободные ионы металла, то процесс в целом будет обратим, когда обратимо восстанавливаются ионы металла⁹. Обратимы системы Tl^+/Tl , Hg^{2+}/Hg , Cu^+/Cu , Cu^{2+}/Cu , Cd^{2+}/Cd , Pb^{2+}/Pb . В некоторых условиях обратимы также системы Sn^{2+}/Sn , Bi^{3+}/Bi , Sb^{3+}/Sb и In^{3+}/In . Лабильные комплексы этих металлов

также восстанавливаются обратимо. Заметим, что перечисленные металлы образуют амальгамы⁵.

Иногда незакомплексованные гидратированные ионы металла восстанавливаются необратимо, тогда как в системе с комплексообразованием процесс становится обратимым. Например, гидратированные ионы In^{3+} и Ni^{2+} восстанавливаются необратимо, а многие комплексы этих металлов — обратимо. Для таких случаев можно, видимо, постулировать, что на электроде разряжаются не свободные ионы металла, а непосредственно комплексные частицы.

Если комплекс восстанавливается не до металлического состояния, а лишь с изменением валентности центрального иона металла-комплексообразователя, то процесс этот, как правило, протекает обратимо только с участием одного электрона³. Обратимы системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu^{+} , V^{3+}/V^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{3+} , $U(VI)/U(V)$, U^{4+}/U^{3+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} , реже Cr^{3+}/Cr^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} , Ru^{3+}/Ru^{2+} , $Nb(V)/Nb(IV)$, Np^{4+}/Np^{3+} .

Обратимость особенно характерна для восстановления инертных комплексов, окисленная и восстановленная формы которых имеют одинаковый состав. Так, обратимы системы феррицианид/ферроцианид, катион феррицений/ферроцен, $Cr(CN)_6^{3-}/Cr(CN)_6^{4-}$ и т. д. Если же окисленная и восстановленная формы имеют разное строение, то система в большинстве случаев необратима. Перечисленные простые эмпирические правила полезны для ориентировочной оценки обратимости изучаемой системы.

В полярографии исследуют растворы, к которым добавлен большой избыток индифферентного электролита. Этим достигается достаточно высокая электропроводность раствора, и омическими потерями потенциала можно пренебречь. Одновременно исключается миграционная составляющая тока, наличие которой излишне усложнило бы картину. Наконец, электролит добавляют также для поддержания постоянства ионной силы раствора. Тем самым обеспечивается постоянство коэффициентов активности, которые обычно малодоступны для измерения. Поэтому полярографическим методом находят не термодинамические константы равновесия образования комплексов, а концентрационные. Путем экстраполяции зависимости концентрационной константы от ионной силы к равной нулю ионной силе можно оценить и термодинамическую константу.

1. Системы с единственным комплексом

Уравнения волны для этого случая вывели Штакельберг и Фрейхольд в 1940 г.¹³ и Лингейн в 1941 г.¹⁴.

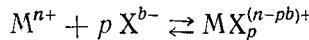
а) Восстановление комплекса с образованием амальгамы

При выводе уравнений волны восстановления комплексов по Лингейну¹⁴ используют уравнение для константы равновесия образования или диссоциации комплекса, уравнение Нернста и уравнение Ильковича, с помощью которого осуществляют переход от концентраций к токам.

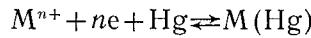
Восстановление комплекса с образованием амальгами:



удобно рассматривать как сумму двух частных реакций:



и



(Здесь X^{b-} — лиганд.) Если эти реакции быстрые и процесс в целом обратим, то для потенциала индикаторного электрода будет справедливо

уравнение Нернста для амальгамного электрода, в которое входят $[M(Hg)]_0$ и $[M]_0$ — соответственно концентрации у поверхности электрода образующейся амальгамы и свободных ионов металла, $f_{M(Hg)}$ и f_M — коэффициенты их активности и a_{Hg} — активность ртути в поверхностном слое ртутного электрода. Так как на ртутном электроде образуется очень разбавленная амальгама, то активность ртути в амальгаме мало отличается от активности чистой ртути и ее можно рассматривать как константу.

Концентрацию ионов металла выражают через константу равновесия образования комплекса и подставляют в уравнение Нернста.

Концентрацию комплекса в растворе и металла в амальгаме вблизи границы раздела находят с помощью уравнений Ильковича для диффузии комплекса в растворе и металла в амальгаме. Так как при восстановлении комплекса высвобождается лиганд, то концентрация лиганда на поверхности электрода при изменении его потенциала вдоль волны не остается постоянной:

$$[X]_0 = [X] + pi/\kappa_X, \quad (2)$$

где $\kappa_X = 605nD_X^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}$, D_X — коэффициент диффузии лиганда, τ — период капания.

Учет изменения концентрации лиганда у электрода сильно усложняет уравнение волны. Поэтому концентрацию лиганда в объеме раствора создают значительно большей, чем ионов металла; тогда слагаемым pi/κ_X в уравнении (2) можно пренебречь и считать, что $[X]_0 = [X]$.

В конечном счете получим:

$$E = E_{1/2} - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i}{i_d} \quad (3)$$

и

$$(E_{1/2})_K = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{K_p f_{M(Hg)}}{f_{MX_p}} - \frac{2,3RT}{2nF} \lg \frac{D_K}{D_a} - p \frac{2,3RT}{nF} \lg [X] f_X. \quad (4)$$

При выводе уравнений (3) и (4) учитывалась диффузия к электроду только комплексных частиц. Если учесть диффузию и свободных ионов M^{n+} , то вместо уравнения (4) получим⁵:

$$(E_{1/2})_K = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{K_p f_{M(Hg)}}{f_{MX_p}} - \frac{2,3RT}{2nF} \lg \frac{D_K}{D_a} - \frac{2,3RT}{nF} \lg (1 + K_p [X]^p f_X^p).$$

В случае прочных комплексов диффузией к электроду ионов M^{n+} можно пренебречь.

Рассмотрение уравнения (3) показывает, что уравнение волны обратимого восстановления комплекса ничем не отличается от уравнения волны любого обратимого процесса. Следовательно, к процессу восстановления комплекса применимы все полярографические критерии обратимости.

В уравнение (4) не входит концентрация комплекса. Поэтому $E_{1/2}$ не зависит от концентрации деполяризатора, как это и должно быть в случае волны обратимого процесса.

Легко показать, что для волны разряда простых ионов справедливо уравнение

$$(E_{1/2})_n = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{f_{M(Hg)}}{f_M} - \frac{2,3RT}{2nF} \lg \frac{D_M}{D_a}. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) для разности потенциалов полуволн комплекса

и простого иона получим:

$$(E_{1/2})_K - (E_{1/2})_n = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{i_{MX_p}}{K_p f_{M^{n+}}} + \frac{2,3RT}{2nF} \lg \frac{D_M}{D_K} - p \frac{2,3RT}{nF} \lg [X] f_X.$$

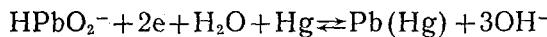
Если эксперимент выполняется в условиях постоянства ионной силы, то вкладом коэффициентов активности обычно пренебрегают. Вклад слагаемого, включающего отношение коэффициентов диффузии, также редко учитывается, хотя последнее на опыте легко определяется как отношение предельных токов. Окончательный вид уравнения для сдвига $E_{1/2}$ при комплексообразовании таков:

$$(E_{1/2})_K - (E_{1/2})_n = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{(i_d)_M}{(i_d)_K} - \frac{2,3RT}{nF} \lg K_p - p \frac{2,3RT}{nF} \lg [X]. \quad (6)$$

Согласно уравнению (6), зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg [X]$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным $-p2,3RT/nF$; из наклона находят координационное число комплекса p . Прямая отсекает на оси ординат (т. е. при $[X]=1$) отрезок, равный $\frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{1}{K_p} \frac{(i_d)_M}{(i_d)_K}$;

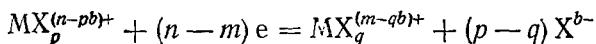
отсюда легко найти константу равновесия образования комплекса K_p .

Лингейн¹⁴ применил уравнение (6) при исследовании гидроксокомплекса свинца и установил, что в интервале концентраций щелочи 0,01—1 н. значение $p=3$. Волне свинца соответствует электродный процесс:

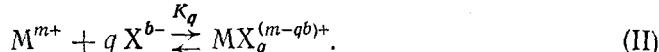
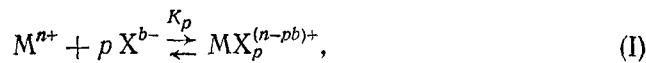


б) Восстановление комплекса из одного окисленного состояния металла-комплексообразователя в другое.

Рассмотрим теперь случай обратимого электродного процесса, в результате которого комплекс восстанавливается не до металла, а до другого по сравнению с исходным валентного состояния металла-комплексообразователя:



Пусть в объеме раствора имеется только один из двух комплексов, например $\text{MX}_p^{(n-pb)+}$. Оба комплекса лабильные и находятся в подвижном равновесии с ионами металла и лигандом:



Лиганд взят в избытке, так что $[X]_0 = [X]$.

С использованием уравнения Нернста, уравнений для констант равновесия реакций (I) и (II), а также уравнений Ильковича для диффузии комплексов $\text{MX}_p^{(n-pb)+}$ и $\text{MX}_q^{(m-qb)+}$ получим:

$$E = E^0 - \frac{RT}{(n-m) F} \ln \frac{K_p}{K_q} - \frac{RT}{(n-m) F} \ln \frac{i}{i_d - i} - \frac{RT}{(n-m) F} \lg \frac{\chi_p}{\chi_q} - \frac{(p-q)}{(n-m)} \frac{RT}{F} \ln [X], \quad (7)$$

$$(E_{1/2})_K = E^0 - \frac{RT}{(n-m) F} \ln \frac{K_p}{K_q} - \frac{RT}{(n-m) F} \ln \frac{\chi_p}{\chi_q} - \frac{(p-q)}{(n-m)} \frac{RT}{F} \ln [X] \quad (8)$$

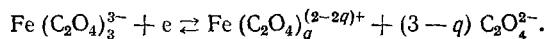
и

$$(E_{1/2})_K - (E_{1/2})_P = \frac{2,3RT}{(n-m)F} \lg \frac{\kappa_{M^{n+q}}}{\kappa_{M^{m+p}}} - \frac{2,3RT}{(n-m)F} \lg \frac{K_p}{K_q} - 2,3 \frac{(p-q)}{(n-m)} \frac{RT}{F} \lg [X]. \quad (9)$$

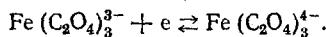
Если в растворе одновременно присутствуют оба комплекса, то в уравнении (7) слагаемое с токами будет иметь вид: $\frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{i - (i_d)_q}{(i_d)_p - i}$, где $(i_d)_p$ — предельный ток комплекса $MX_p^{(n-pb)+}$, а $(i_d)_q$ — предельный ток комплекса $MX_q^{(m-qb)+}$; уравнения (8) и (9) сохранят свой вид. На полярограмме возникает единая анодно-катодная волна, анодная часть которой соответствует окислению комплекса $MX_q^{(m-qb)+}$, а катодная — восстановлению комплекса $MX_p^{(n-pb)+}$.

Уравнения (8) и (9) показывают, что путем исследования зависимости $E_{1/2}$ от $\lg[X]$ в данном случае можно найти только разность координатных чисел и отношение констант устойчивости двух комплексов системы. В частности, если состав комплекса при восстановлении не изменяется, т. е. $p = q = 0$, то потенциал $E_{1/2}$ не будет зависеть от концентрации лиганда; вместе с тем он не будет равен $E_{1/2}$ восстановления простого иона M^{n+} . При добавлении первой же порции лиганда, избыточной по отношению к ионам M^{n+} , волна восстановления ионов M^{n+} сместится в катодном или в анодном направлении в зависимости от того, какой комплекс устойчивее, но при дальнейшем изменении концентрации лиганда сдвигаться не будет.

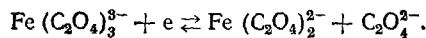
Если известны состав и константа образования одного из двух комплексов, то по уравнениям (8) и (9) можно определить эти параметры для другого комплекса. В качестве иллюстрации рассмотрим систему, состоящую из оксалатных комплексов двух- и трехвалентного железа^{13, 14}:



Эта система была изучена при 25° С и концентрации Fe^{3+} , равной $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. Концентрацию $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ варьировали¹⁴ в интервале $6,1 \cdot 10^{-3} \div 1,76$ М. Растворы содержали также 0,3—0,6 М KCl . Зависимость $E_{1/2}$ волны восстановления оксалатного комплекса Fe^{3+} от логарифма концентрации оксалата показана на рис. 1. График состоит из двух участков. При концентрации оксалата выше $\sim 0,15$ М значение $E_{1/2}$ не зависит от $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$; следовательно, $p = q = 0$ и комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют одинаковый состав:

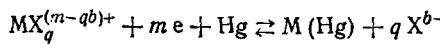


При $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] < 0,15$ М значение $E_{1/2}$ зависит от $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, причем $\partial E_{1/2} / \partial \lg [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 58 \text{ мВ}$, что при $n - m = 1$ соответствует $p = q = 1$. Следовательно, в этих условиях восстановление комплекса $\text{Fe(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}$ ведет к образованию комплекса $\text{Fe(C}_2\text{O}_4\text{)}_2^{2-}$:



Независимость $E_{1/2}$ от концентрации лиганда при частичном восстановлении комплекса характерна для полярографического поведения комплексонатов металлов, которые, как правило, имеют простейший состав 1 : 1.

Если комплекс $MX_q^{(n-q)b+}$ при более отрицательных потенциалах восстанавливается с образованием амальгамы металла-комплексообразователя:



и возникает отдельная вторая волна на полярограмме, то путем анализа свойств двух волн можно определить и состав, и константы устойчивости обоих комплексов. Свойства первой волны полностью соответствуют уравнениям (7) — (9); свойства второй волны описываются уравнениями (3), (4) и (6), но в них следует внести ряд поправок. Во-первых, при

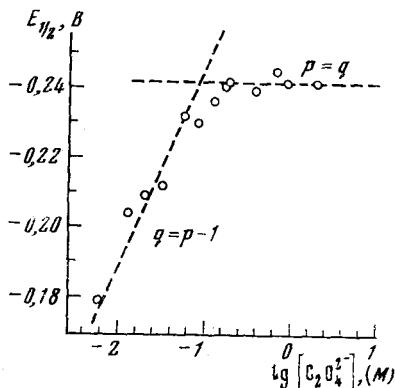


Рис. 1

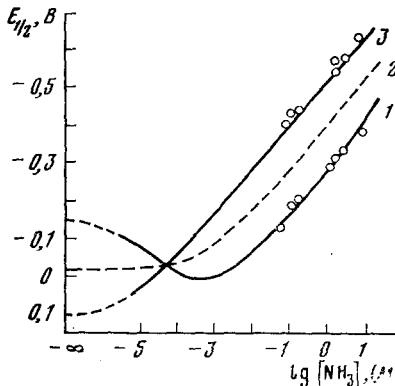


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потенциала полуволны восстановления комплекса $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ от логарифма концентрации оксалат-ионов. Электрод сравнения — насыщенный каломельный¹⁴

Рис. 2. Влияние концентрации аммиака на потенциалы полуволн процессов: 1 — Cu^{2+}/Cu^+ ; 2 — $Cu^{2+}/Cu(Hg)$ и 3 — Cu^+/Cu ($(Cu(NH_3)_2^+)/Cu(Hg)$). Линии — расчет, точки — экспериментальные данные. Электрод сравнения — насыщенный каломельный¹³

потенциалах второй волны сила тока определяется скоростью диффузии комплекса $MX_p^{(n-pb)+}$, а не $MX_q^{(n-qb)+}$, хотя его концентрация и снижается практически до нуля при потенциалах первой волны. Во-вторых, в процессе участвует m электронов. И в-третьих, при потенциалах первой и второй волн различаются характеристики капилляра из-за влияния потенциала на период капания. С учетом перечисленных поправок получаются следующие уравнения¹³:

$$E'' = E''_{1/2} - \frac{2,3RT}{mF} \lg \frac{i''}{i_d'' - i''},$$

$$(E''_{1/2})_K = E''_2 - \frac{2,3RT}{mF} \lg K_q - \frac{2,3RT}{mF} \lg \frac{(n-m)}{m} \frac{\chi_q}{\chi_a} - q \frac{2,3RT}{mF} \lg [X],$$

и

$$(E''_{1/2})_K - (E''_{1/2})_N = \frac{2,3RT}{mF} \lg \frac{m}{(n-m)} \frac{\chi_{M^{n+}}}{\chi_q} - \frac{2,3RT}{mF} \lg K_q - q \frac{2,3RT}{mF} \lg [X].$$

В этих уравнениях E'' и $E''_{1/2}$ — соответственно потенциал любой точки на второй волне и ее потенциал полуволны; E''_2 — нормальный потен-

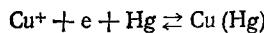
циал для процесса



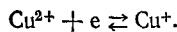
i'' и i_d'' — ток и предельный ток второй волны, отсчитанные от предельного тока первой волны; K_q — константа устойчивости комплекса

$MX_q^{(m-qb)+}$; κ_q — константа уравнения Ильковича для этого комплекса; κ_a — то же для амальгамы M при потенциале предельного тока второй волны; κ_{M^m+} — то же для иона M^{m+} также при потенциале предельного тока второй волны.

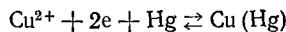
Ярким примером ступенчатого восстановления может служить восстановление некоторых комплексов меди, в частности аммиачных. Незакомплексованные ионы двухвалентной меди восстанавливаются в одну стадию с образованием амальгамы, так как нормальный потенциал процесса



более положителен, чем нормальный потенциал (а, следовательно, и $E_{1/2}$) процесса



В растворах, содержащих аммиак, образуются аммиачные комплексы и двух-, и одновалентной меди, но комплексы одновалентной меди более устойчивы. Волны меди раздвигаются; поэтому при достаточно высокой концентрации аммиака на полярограмме двухвалентной меди возникают две волны, по которым можно исследовать состав и устойчивость комплексов меди в обоих валентных состояниях. Эта система исследована в¹³; полученные опытные и расчетные данные показаны на рис. 2. Видно, что ступенчатое восстановление аммиачного комплекса двухвалентной меди наблюдается при концентрации аммиака $10^{-3} M$ и выше. На рис. 2 показано, комплексам какого состава соответствуют наклоны графиков зависимости $E_{1/2}$ от $lg[NH_3]$. В случае восстановления комплекса двухвалентной меди эта зависимость (кривая 1) имеет аномальную форму: на начальном участке увеличение концентрации аммиака вызывает сдвиг волны в положительном направлении. Обусловлено это тем, что при очень малой концентрации аммиака образуются в основном комплексы Cu^{2+} с одной и двумя молекулами аммиака, тогда как одновалентная медь образует в тех же условиях в основном комплекс с двумя молекулами аммиака. Отношение $K_p/K_q \ll 0$ и $lg(K_p/K_q) < 0$, но это слагаемое в уравнение (9) входит со знаком минус. Кроме того, ($p - q$) равно либо -1 , либо 0 . В результате влияния этих двух параметров и наблюдается первоначальный сдвиг волны в положительную сторону. В присутствии аммиака процесс



не реализуется (кривая 2).

При выводе уравнений волны восстановления комплекса предполагалось, что лиганд присутствует в растворе в достаточно большом избытке. С другой стороны, желательно варьировать концентрацию лиганда в возможно более широких пределах. Необходимо поэтому знать, какой избыток достаточен. Изменение концентрации лиганда у электрода в результате восстановления комплекса обуславливает нежелательный сдвиг волн. По уравнению (см.¹⁵, стр. 137):

$$N = \frac{p^2}{2} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \left(\frac{D_K}{D_X} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{\Delta E_{1/2}}$$

можно рассчитать избыток лиганда N , при котором ошибка измерения $E_{1/2}$ по рассматриваемой причине не превысит $\Delta E_{1/2}$. В этом уравнении $RT/F=25 \text{ мВ}$ при 25° . Так, при измерении $E_{1/2}$ с точностью $\pm 2 \text{ мВ}$ избыток лиганда должен быть не менее 100-кратного, если $p=4$ и $n=1$, и 12-кратного, если $p=2$, при условии, что $(D_K/D_X)^n=1$. Из этих расчетов следует, что требуется тем меньший избыток лиганда, чем меньше p и чем больше n .

в) Комплексы ртути

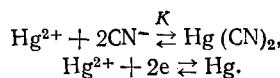
Волны восстановления комплексов ртути или окисления металлической ртути с образованием комплекса имеют необычную форму и свойства. Объясняется это тем, что одним из компонентов окислительно-восстановительной системы является металлическая ртуть, активность которой остается всегда постоянной. Поэтому исходное уравнение Нернста имеет более простой вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [Hg^{2+}]_0.$$

Простые соотношения получаются и в том случае, если в растворе нет избытка лиганда.

Ход рассуждений при выводе уравнений волны обычный: из уравнения для константы устойчивости комплекса находят концентрацию ионов ртути и подставляют ее в уравнение Нернста. От концентрации к токам переходят с помощью уравнения Ильковича. Поэтому здесь целесообразно привести и обсудить только окончательное уравнение^{15, стр. 151}.

Восстановление комплексов ртути рассмотрим на примере электродного процесса



Уравнение волны имеет вид:

$$E = E_{Hg^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^2}{(i_d - i)} \frac{\kappa_K}{(\kappa_X)^2} K, \quad (10)$$

$$(E_{1/2})_K = E_{Hg^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d}{2} \frac{\kappa_K}{(\kappa_X)^2} K. \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) показывают, что волна комплекса ртути спрямляется в координатах $E - \lg[i^2/(i_d - i)]$, причем прямая пересекает ось потенциалов не при $E_{1/2}$, а при потенциале

$$E^* = E_{Hg^{2+}}^0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{\kappa_K}{(\kappa_X)^2} - \frac{2,3RT}{2F} \lg K,$$

зависящем от характеристик капилляра и константы устойчивости комплекса. Потенциал полуволны является функцией концентрации комплекса.

В общем случае для восстановления комплекса HgX_p имеем:

$$E = E_{Hg^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^p}{(i_d - i)} \frac{\kappa_K}{(\kappa_X)^p} K_p$$

и

$$E_{1/2} = E_{Hg^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{i_d}{2} \right)^{p-1} \frac{\kappa_K}{(\kappa_X)^p} K_p.$$

В рассматриваемом примере CN^- — анионы слабой кислоты ($K_a =$

$=[\text{CN}^-][\text{H}^+]/[\text{HCN}] = 7,2 \cdot 10^{-10}$). С учетом этого обстоятельства получаются несколько иные уравнения волны:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^2}{(i_d - i)(\kappa_X)^2} K - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

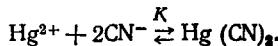
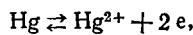
При $[\text{H}^+] \gg K_a$ (т. е. при $\text{pH} < 8$) и постоянной концентрации комплекса $\text{Hg}(\text{CN})_2$ получим:

$$E_{1/2} = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \text{const.}$$

Следовательно, при $[\text{H}^+] \gg K_a$ $E_{1/2}$ является функцией pH. Если же $[\text{H}^+] \ll K_a$ (т. е. при $\text{pH} > 10$), то $E_{1/2}$ не зависит от pH.

На примере восстановления комплекса $\text{Hg}(\text{CN})_2$ показаны принципы учета кислотно-основного равновесия с участием лиганда в случае простых равновесий комплексообразования без учета участия протонированного лиганда в комплексообразовании. Более сложные случаи будут рассмотрены ниже.

Равновесия образования комплексов ртути могут быть исследованы также по влиянию лигандов на анодное растворение ртути. Пусть металлическая ртуть анодно растворяется в присутствии небольшого количества ионов CN^- :



Анионы CN^- связывают образующиеся ионы Hg^{2+} в комплекс, и концентрация ионов ртути у электрода уменьшается. В результате на полярограмме возникает анодная волна, высота которой определяется диффузией ионов CN^- к электроду, а положение — связано в основном с константой устойчивости образующегося комплекса ртути: чем прочнее комплекс, тем при более катодных потенциалах расположена волна.

Уравнение анодной волны имеет вид:

$$E = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{(i_d - i)^2} \frac{(\kappa_X)^2}{\kappa_K K}, \quad (12)$$

$$(E_{1/2})_K = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\kappa_X)^2}{\kappa_K \cdot 0,5 i_d K}, \quad (13)$$

или

$$(E_{1/2})_K = E_{\text{Hg}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{D_X}{D_K} \right)^{1/2} \frac{2}{K [\text{CN}^-]},$$

так как $i_d = \kappa_X [\text{CN}^-]$. Сопоставление уравнений (10) и (11), с одной стороны, и (12) и (13) — с другой, показывает, что анодная волна образования комплекса ртути и катодная волна его восстановления обладают близкими свойствами. Это и понятно: волны соответствуют прямому и обратному процессам одной системы.

Анодные волны ртути удобны для изучения комплексов ртути. Они использовались для исследования равновесия образования комплексов ртути с анионами CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , а также с комплексонами и этилендиамином. При наличии избытка лиганда в растворе для волны восстановления комплекса ртути получим¹⁵:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln (i_d - i) - \frac{RT}{2F} \ln \kappa_K - \frac{RT}{2F} \ln K_p - p \frac{RT}{2F} \ln [\text{X}], \quad (14)$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d}{2} - \frac{RT}{2F} \ln \kappa_k - \frac{RT}{2F} \ln K_p - p \frac{RT}{2F} \ln [X] \quad (15)$$

или

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HgX}_p]}{2} - \frac{RT}{2F} \ln K_p - p \frac{RT}{2F} \ln [X]. \quad (16)$$

Видно, что волна в этом случае еще более несимметрична, она начинается с резкого излома при потенциале

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{HgX}_p] - \frac{RT}{2F} \ln K_p - p \frac{RT}{2F} \ln [X]. \quad (17)$$

Волна представляет собой как бы верхнюю половину нормальной волны восстановления комплекса с образованием амальгамы. Потенциал полуволны является функцией концентрации комплекса, но не зависит от характеристик капилляра; уравнение спрямляется в координатах $E - \lg(i_d - i)$.

Если комплекс восстанавливается с образованием металла, не растворимого в ртути, то волна имеет точно такую же форму и для нее справедливы уравнения (14) — (17).

г) Метод вытеснения¹⁶

Если в растворе присутствует один лиганд X и ионы двух металлов M и N, то равновесная смесь будет содержать свободные ионы M и N и комплексы MX и NX:



$$K_{\text{III}} = [\text{NX}][\text{M}] / [\text{MX}][\text{N}] = K_{\text{NX}} / K_{\text{MX}}$$

От лишних неизвестных в этом уравнении избавляемся с помощью уравнений материального баланса:

$$c_M = [\text{M}] + [\text{MX}],$$

$$c_N = [\text{N}] + [\text{NX}],$$

$$c_X = [\text{MX}] + [\text{NX}].$$

Соотношение получится особенно простым, если опыт провести так, чтобы было $c_M = c_N = c_X = c$. Тогда

$$K_{\text{III}} = [M]^2 / (c - [M])^2 = K_{\text{NX}} / K_{\text{MX}}.$$

С помощью полярографии определяют [M] и вычисляют отношение констант устойчивости комплексов NX и MX. Если известна одна из констант, то из отношения можно определить другую.

Опыт выполняют следующим образом¹⁶. К раствору, содержащему комплекс MX, который восстанавливается с образованием на полярограмме одной волны, добавляют соль с катионом N. При установлении нового равновесия перед волной восстановления комплекса MX возникает волна вытесненных свободных ионов M. Одним из условий применения метода вытеснения является медленность установления равновесия (III). Только в этом случае волна восстановления ионов M будет чисто диффузионной, и ее высота будет характеризовать равновесную концентрацию ионов M. Необходимо также, чтобы катион N и комплекс NX не были электрохимически более активны, чем ионы M.

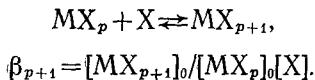
Этот прием широко использован в¹⁶ при исследовании образования комплексонатов металлов полярографическим методом.

2. Ступенчатое комплексообразование

Если в растворе образуется несколько комплексов, то зависимость потенциала полуволны восстановления металла-комплексообразователя от логарифма активности лиганда уже не будет линейной. В этом случае график $E_{1/2} - \lg[X]$ либо состоит из нескольких линейных участков (по числу образующихся комплексов, константы образования которых достаточно сильно различаются), либо он представляет собой плавную кривую с выпуклостью, обращенной в сторону оси абсцисс (по мере увеличения активности лиганда образуются комплексы с большим координационным числом и наклон графика увеличивается). Плавная кривая получается тогда, когда константы устойчивости комплексов различаются недостаточно сильно и области их существования перекрываются. В первом случае к отдельным линейным участкам применимы уравнения, выведенные в предыдущем разделе, и с их помощью можно определить и координационное число p , и константу образования K каждого комплекса. Второй случай требует более сложного анализа.

а) Метод логарифмического графика Яцимирского¹⁷⁻²⁰

Предположим, что при любой концентрации лиганда в растворе образуется не более двух комплексов, находящихся в равновесии:



(β_{p+1} — последовательная константа образования комплекса MX_{p+1}). Лицанд по-прежнему присутствует в растворе в достаточно большом избытке.

Из уравнения для β_{p+1} можно получить выражение для $[\text{MX}_{p+1}]_0$ и затем для $[\text{M}]_0$. Подставив $[\text{M}]_0$ в уравнение Нернста и заменив концентрации токами с помощью уравнения Ильковича, придем к следующим уравнениям волны, $E_{1/2}$ и $\Delta E_{1/2}$:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{(i_d - i)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_k}{\chi_a} - \frac{RT}{nF} \ln [X]^p (1 + \beta_{p+1} [X]), \\ E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_k}{\chi_a} - \frac{RT}{nF} \ln K_p - \frac{RT}{nF} \ln [X]^p (1 + \beta_{p+1} [X]), \\ (E_{1/2})_n - (E_{1/2})_k = \Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln [X]^p (1 + \beta_{p+1} [X]) + \\ + \frac{RT}{nF} \ln K_p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_k}{\chi_M}. \quad (18)$$

Согласно уравнению (18), функция $\Delta E_{1/2} = f(\ln[X])$ на графике криволинейна. Наклон касательной к любой точке этой кривой определяется производной:

$$\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \ln [X]} = \frac{RT}{nF} \left(p + \frac{[X]}{\beta_{p+1}^{-1} + [X]} \right).$$

При $[X] \gg \beta_{p+1}^{-1}$ величина $\partial \Delta E_{1/2} / \partial \ln [X] = RT(p+1)/nF$ и уравнение (18) превращается в (6); в растворе преобладает комплекс MX_{p+1} . При $[X] \ll \beta_{p+1}^{-1}$ значение $\partial \Delta E_{1/2} / \partial \ln [X] = RTp/nF$, и уравнение (18) также превращается в (6); в растворе преобладает комплекс MX_p .

Когда концентрации обоих комплексов равны, т. е. $[X] = \beta_{p+1}^{-1}$, имеем

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln [X]^p + \frac{RT}{nF} \ln K_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_M}{\chi_K} + \frac{RT}{nF} \ln 2, \quad (19)$$

$$\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg [X]} = \frac{2,3RT}{nF} \left(p + \frac{1}{2} \right). \quad (20)$$

В соответствии с выводами, экспериментальные данные представляют в виде графика $\Delta E_{1/2} — \lg[X]$ и проводят ряд касательных с наклонами, определяемыми по уравнению (20) с подстановкой целочисленных значений p (1, 2, 3 и т. д.). Точки касания отвечают равенству концентраций комплексов MX_p и MX_{p+1} , а концентрации лигандов в этих точках численно равны β^{-1} . Зная p и соответствующие величины $[X]$, по уравнению (19) можно вычислить величины K_p . Этот метод Яцимирский назвал методом логарифмического графика.

Если касательную провести, положив $p=0$, то точка касания будет соответствовать равенству концентраций свободных ионов M^{n+} и комплекса MX , а концентрация лиганда в этой точке будет равна константе нестойкости комплекса MX ²¹.

Адамович и Новаковский²², а также Турьян²³, рассмотрели условия применимости метода логарифмического графика. По мнению Адамовича и Новаковского, этим методом можно определить параметры p , K и β даже для несуществующих комплексов в тех случаях, когда по какой-то причине лиганда присоединяются к иону металла не только по одному. Поэтому они рекомендуют использовать метод только для таких комплексов, существование которых доказано независимо. Однако реальное комплексообразование отражается на форме зависимости $E_{1/2}$ от $\lg[X]$, и для несуществующего комплекса по методу Яцимирского в принципе должна получаться соответствующая последовательная константа образования β .

Турьян²³ указал, что метод логарифмического графика является приближенным, потому что предположение о доминировании двух ближайших комплексов при равенстве их концентраций не точно соответствует действительности. Иногда оно вообще не выполняется, причем ситуация зависит от соотношения констант образования комплексов. Поэтому определенные по методу логарифмического графика константы устойчивости комплексов являются приближенными. Тем не менее метод заслуживает внимания благодаря своей простоте.

К методу логарифмического графика близок метод касательных⁹, согласно которому, к кривой $\Delta E_{1/2} = f(\lg[X])$ также строят касательные, но с наклоном, соответствующим уравнению (6), т. е. $\partial \Delta E_{1/2} / \partial \lg [X] = -2,3RTp/nF$ при целочисленных значениях p . Точки касания соответствуют такой концентрации лиганда, при которой в растворе преобладает один комплекс MX_p . Метод касательных также является приближенным, причем, как показывает практика⁹, он приводит к менее точным величинам констант устойчивости, чем метод логарифмического графика. Объясняется это тем, что условие преобладания двух ближайших комплексов обычно соблюдается лучше, чем условие преобладания одного комплекса.

б) Графический метод Дефорда и Юма²⁴.

Если в растворе образуется n комплексов, то каждый из них вызовет сдвиг $E_{1/2}$ в соответствии с уравнением (6). Поэтому суммарный сдвиг $E_{1/2}$ можно определить, просуммировав сдвиги $E_{1/2}$ для всех комплексов:

$$(E_{1/2})_n - (E_{1/2})_K = \frac{RT}{nF} \lg \sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_K}{\chi_M},$$

$$\sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p = F_0 ([X]) = \text{anti} \lg \left\{ \frac{nF}{2,3RT} [(E_{1/2})_n - (E_{1/2})_k] + \lg \frac{(i_d)_M}{(i_d)_k} \right\}, \quad (21)$$

$$F_0 ([X]) = 1 + K_1 [X] + K_2 [X]^2 + \dots + K_n [X]^n. \quad (22)$$

В правой части уравнения (21) находятся величины, которые определяются экспериментально. Если построить график зависимости $F_0 ([X])$ от $[X]$, то, как это следует из уравнения (22), получится кривая линия, экстраполяция которой к $[X]=0$ дает единицу, т. е. константу образования нулевого комплекса.

Для того, чтобы найти K_1 , введем функцию $F_1 ([X])$:

$$F_1 ([X]) = \frac{F_0 ([X]) - 1}{[X]} = K_1 + K_2 [X] + \dots + K_n [X]^{n-1}. \quad (23)$$

График зависимости этой функции также криволинеен; экстраполяция к $[X]=0$ дает величину K_1 .

Построение графика функции $F_2 ([X])$:

$$F_2 ([X]) = \frac{F_1 ([X]) - K_1}{[X]} = K_2 + K_3 [X] + \dots + K_n [X]^{n-2} \quad (24)$$

и экстраполяция его к $[X]=0$ дает K_2 и т. д. График зависимости предпоследней функции от $[X]$ представляет собой наклонную прямую, а для последней функции получается прямая, параллельная оси абсцисс.

Из уравнений (22)–(24) следует, что угол наклона графика функции в его начале равен величине следующей константы устойчивости комплекса:

$$\left(\frac{\partial F_0 ([X])}{\partial [X]} \right)_{[X] \rightarrow 0} = K_1; \quad \left(\frac{\partial F_1 ([X])}{\partial [X]} \right)_{[X] \rightarrow 0} = K_2 \text{ и т. д.}$$

Графический анализ функций Ледена $F ([X])$ по Дефорду и Юму дает возможность установить, сколько и каких комплексов образуется в растворе и определить их константы образования.

На рис. 3 показаны графики функций $F ([X])$ для системы $\text{Cd}^{2+}/\text{CNS}^-$ при постоянной ионной силе, равной 2. Видно, что в этой системе образуются четыре комплексы — CdCNS^+ , $\text{Cd}(\text{CNS})_2$, $\text{Cd}(\text{CNS})_3^-$ и $\text{Cd}(\text{CNS})_4^{2-}$ с константами устойчивости: $K_1 = 11 \pm 0,5$; $K_2 = 56 \pm 2$; $K_3 = 6 \pm 5$ и $K_4 = 60 \pm 10$. Этот пример показывает плодотворность метода графического анализа, но вместе с тем обнаруживает его слабое место, а именно нарастание ошибки по мере усложнения комплекса. При этом существование комплекса $\text{Cd}(\text{CNS})_3^-$ становится сомнительным. Следует отметить, что надежность выводов тем выше, чем прочнее комплексы.

В работе Юма, Дефорда и Кейва²⁵ точность определения величины $E_{1/2}$ составляла $\pm 1 \text{ mV}$. Существенное повышение точности измерений может быть достигнуто путем усовершенствования техники эксперимента. Авторы работы²⁶ готовили растворы непосредственно в ячейке и вводили раствор, содержащий лиганд, с помощью точной микробюrette. Напряжение на ячейку подавали полярографом, а потенциал ртутного капельного электрода относительно электрода сравнения измеряли прецизионным pH-метром. Ток измеряли в момент отрыва капли с помощью незадемптированного зеркального гальванометра. Все измерения осуществляли вручную, а не автоматически. Воспроизводимость измерения потенциала в этих экспериментах составила $\pm 0,2 \text{ mV}$.

Более точные величины констант устойчивости комплексов получаются не при графическом анализе функций Ледена, а путем вычисле-

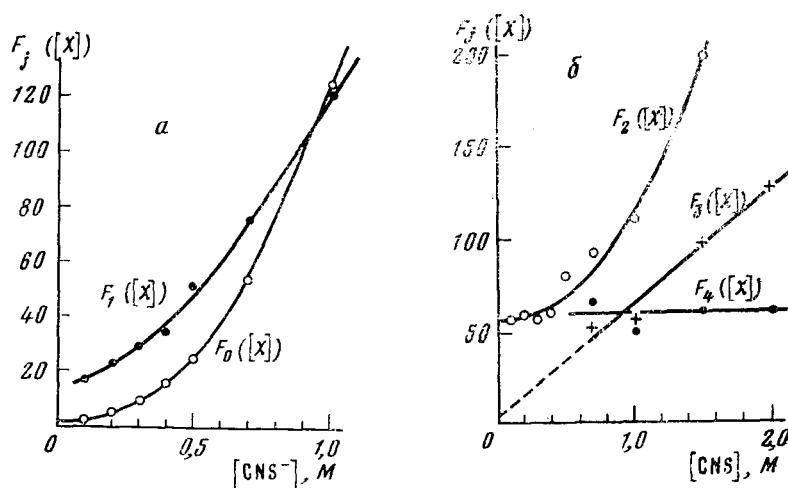


Рис. 3. Анализ функций $F_2([X])$ по Дефорду и Юму для системы $\text{Cd}^{2+}/\text{CNS}^-$ при ионной силе $\mu=2$ (добавки KNO_3)²⁵

ний. Задача сводится к решению системы линейных уравнений типа (22), причем число уравнений (равное числу измерений $F_0([X])$) превышает число неизвестных, т. е. констант образования комплексов:

$$1 + K_1[X]_1 + K_2[X]^2_1 + \dots + K_n[X]^n_1 - F_0([X])_1 = 0, \quad (25)$$

$$1 + K_1 [X]_2 + K_2 [X]_2^2 + \dots + K_n [X]_2^n - F_0([X])_2 = 0, \quad (26)$$

$$1 + K_1 [X]_m + K_2 [X]_m^2 + \dots + K_n [X]_m^n - F_0([X])_m = 0 \quad (27)$$

($m > n$). При вычислениях используют в основном метод наименьших квадратов²⁷⁻²⁹, с помощью которого число уравнений уменьшается до числа неизвестных. Затем полученная система уравнений решается методами матричной алгебры.

Если опыт выполнен таким образом, что

$$[X]_2 - [X]_1 = [X]_3 - [X]_2 = [X]_4 - [X]_3 = \dots = [X]_m - [X]_{m-1},$$

т. е. $\Delta[X] = \text{const}$, то вычисления по методу наименьших квадратов менее трудоемки^{28, 29}.

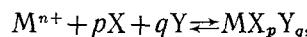
При использовании метода наименьших квадратов приходится делать предположение о числе комплексов, образующихся в растворе. Если предположение не соответствует действительности, то некоторые константы образования комплексов получаются по расчету отрицательными, что лишено физического смысла. Поэтому вычисления повторяют для другого предполагаемого числа комплексов и так поступают до тех пор, пока все константы не получатся положительными. Целесообразно поэтому вычисления по методу наименьших квадратов сочетать с графическим методом, с помощью которого определяется сначала число комплексов и приближенные значения констант.

Значительно менее трудоемки вычисления при использовании методов итерации или последовательного приближения, в частности, метода релаксации³⁰. В этом методе система уравнений (25)–(27) решается путем подбора значений констант K_1 – K_n до тех пор, пока левые части

всех уравнений не будут отличаться от нуля на достаточно малые величины. При вычислении констант устойчивости при ступенчатом комплексообразовании успешно используют ЭВМ^{26, 31}.

3. Смешанные комплексы

Если в растворе образуется только один смешанный комплекс:



то для сдвига $E_{1/2}$ получим³²:

$$(E_{1/2})_K - (E_{1/2})_n = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\chi_M}{\chi_K} - \frac{RT}{nF} \ln K_{pq} - p \frac{RT}{nF} \ln [X] - q \frac{RT}{nF} \ln [Y].$$

Координационные числа p и q можно определить, найдя на опыте зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg[X]$ при $[Y]=\text{const}$ и от $\lg[Y]$ при $[X]=\text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg [X]} \right)_{[Y]=\text{const}} = -p \frac{2,3RT}{nF},$$

$$\left(\frac{\partial \Delta E_{1/2}}{\partial \lg [Y]} \right)_{[X]=\text{const}} = -q \frac{2,3RT}{nF}.$$

В общем случае, когда происходит ступенчатое образование простых и смешанных комплексов, для анализа данных также можно воспользоваться функцией Ледена^{33, 34}:

$$F_{00}([X][Y]) = \sum_{p=0}^{p=m} \sum_{q=0}^{q=n} K_{pq} [X]^p [Y]^q.$$

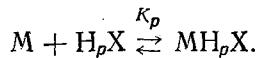
Анализ этих функций может быть сделан графическим методом Дефорда и Юма. Для этого находят зависимости $E_{1/2}$ от концентрации одного лиганда при постоянной концентрации другого и наоборот, причем необходимо брать серии постоянных концентраций каждого лиганда, чтобы исследовать систему полностью.

4. Комплексонаты металлов

Характерной особенностью комплексонов является полидентатность, благодаря чему с ионом металла сравнительно редко взаимодействует более одного лиганда. С другой стороны, комплексоны — это многоосновные кислоты, и для них характерно образование протонированных комплексов, причем число присоединившихся к ним протонов увеличивается с ростом кислотности среды.

Для определения констант устойчивости нормальных и протонированных комплексов с комплексонами Горелов³⁵ предложил прием, основанный на анализе зависимости $E_{1/2}$ от pH при постоянных концентрациях металла и комплексона.

В случае образования комплексов состава 1 : 1 в растворе имеют место равновесия:



Используя выражения для констант равновесия, можно получить:

$$[M] = \frac{\sum_{p=0}^{p=n} [MH_p X]}{[X] \sum_{p=0}^{p=n} K_p [H]^p / k_n k_{n-1} \dots k_{n-p+1}}.$$

Здесь K_p — константа образования комплекса $MH_p X$, а

$$\begin{aligned} k_n &= \frac{[H][X]}{[HX]}; \\ k_{n-1} &= \frac{[H][HX]}{[H_2X]} = \frac{[H]^2[X]}{k_n[H_2X]}; \\ k_{n-2} &= \frac{[H][H_2X]}{[H_3X]} = \frac{[H]^3[X]}{k_n k_{n-1}[H_3X]}. \end{aligned}$$

и т. д., — последовательные константы диссоциации комплексона. Сумму $\sum_{p=0}^{p=n} K_p [H]^p / k_n k_{n-1} \dots k_{n-p+1}$ обозначим через $F_0([H])$:

$$F_0([H]) = K_0 + K_1 \frac{[H]}{k_n} + K_2 \frac{[H]^2}{k_n k_{n-1}} + \dots + K_n \frac{[H]^n}{k_n k_{n-1} \dots k_1}.$$

Подставив выражение для $[M]$ в уравнение Нернста и воспользовавшись обычными преобразованиями (комплексонат восстанавливается с образованием амальгамы), получим:

$$F_0([H]) = \text{anti} \lg \left\{ \frac{nF}{2,3RT} \Delta E_{1/2} + \lg \frac{\alpha_M}{\alpha_K} - \lg (c_X - c_M) + \lg \alpha \right\}, \quad (28)$$

где c_X и c_M — аналитические концентрации комплексона и ионов металла, а

$$\alpha = 1 + \frac{[H]}{k_n} + \frac{[H]^2}{k_n k_{n-1}} + \dots + \frac{[H]^n}{k_n \dots k_1}. \quad (29)$$

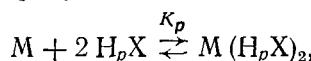
Уравнения (28) и (29) дают возможность определить $F_0([H])$ при данной концентрации ионов водорода. Величины констант образования комплексов находят графическим анализом: строят график зависимости $F_0([H])$ от $[H]$, экстраполируя его к $[H]=0$, находят K_0 .

Затем вычисляют новую функцию:

$$F_1([H]) = \frac{\{F_0([H]) - K_0\} k_n}{[H]} = K_1 + K_2 \frac{[H]}{k_{n-1}} + K_3 \frac{[H]^2}{k_{n-1} k_{n-2}} + \dots$$

Экстраполяция графика $F_1([H])$ к $[H]=0$ дает величину K_1 . Путем вычисления последующих функций можно найти константы образования для всех протонированных комплексов.

Если частицы $H_p X$ образуют комплекс состава 1 : 2



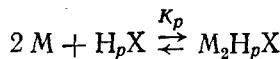
то, как показывают аналогичные выкладки³⁶, необходимо вычислять функции $F_j([H]^2)$:

$$F_0([H]^2) = K_0 + K_1 \frac{[H]^2}{k_n^2} + K_2 \frac{[H]^4}{k_n^2 k_{n-1}^2} + \dots + K_n \frac{[H]^{2n}}{k_n^2 \dots k_1^2}.$$

Для $F_0([H]^2)$ окончательное выражение имеет вид:

$$F_0([H]^2) = \text{antilg} \left[\frac{nF}{2,3RT} \Delta E_{1/2} + \lg \frac{\kappa_M}{\kappa_K} - 2 \lg (c_X - 0,5c_M) + 2 \lg \alpha \right].$$

В случае образования комплексов 2 : 1



анализируют ту же функцию $F_0([H])$, что и при образовании комплекса состава 1 : 1, но конечное выражение для $F_0([H])$ принимает несколько иной вид³⁶:

$$F_0([H]) = \text{antilg} \left[0,903 + \frac{2nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \lg \frac{D_M}{D_K} - 2 \lg c_M - \lg (c_X - 2c_M) + \lg \alpha \right].$$

Состав комплекса и здесь находят по зависимости $E_{1/2}$ от логарифма аналитической концентрации лиганда.

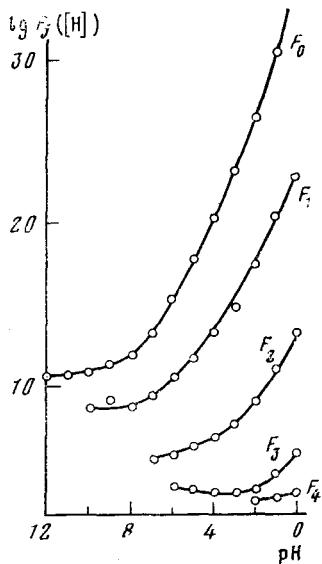
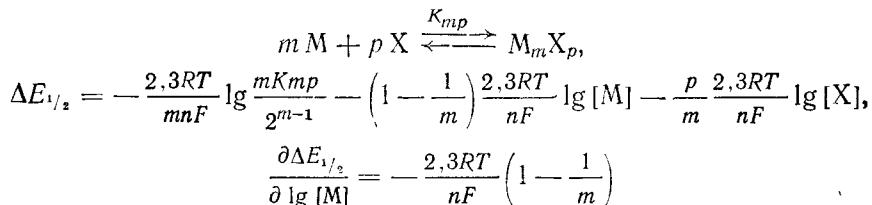


Рис. 4. График зависимости функций $\lg F_j([H])$ от pH для системы Cd^{2+} — оксиэтилидендифосфоновая кислота при концентрации комплексообразующего агента Cd^{2+} равна $1 \cdot 10^{-4} M$

Описанным методом Горелов³⁵ исследовал комплексообразование таллия с этилендиаминететрауксусной и этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой. В этих системах образуются только нормальные и монопротонированные комплексы. Более сложные явления наблюдаются³⁶ в системе Cd^{2+} — оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК). В этой системе образуются комплексы 1 : 1 в интервале концентраций 10^{-3} — $10^{-2} M$ ОЭДФК и 1 : 2 при более высокой концентрации. На рис. 4 приведены функции $F_j([H])$ для комплекса состава 1 : 1. Видно, что ионы Cd^{2+} образуют с ОЭДФК не только нормальный, но и четыре протонированных комплекса (ОЭДФК — пятиосновная кислота). Кроме того, рисунок 4 показывает, что для каждого конкретного комплекса должна быть своя область экстраполяции функции $F_j([H])$, близко примыкающая к области pH существования данного лиганда. Если ион металла имеет высокое значение сродства к гидроксил-ионам, то область высоких значений pH становится недоступной измерениям. В этом случае путем анализа неполной функции $F_j([H])$ все же можно определить константы для некоторых протонированных комплексов.

5. Полиядерные комплексы

Полярографическим методом можно исследовать образование полиядерных комплексов, например, M_mX_p



Эти соотношения получили Сухи и Фошер³², которые с их помощью идентифицировали полимерные комплексы меди с винной кислотой в щелочных средах. В принципе также может быть рассмотрено ступенчатое образование полимерных комплексов.

6. Случай кинетических волн

До сих пор мы рассматривали такие случаи, в которых комплексные частицы и ионы металла находятся между собой в быстром равновесии. Однако встречаются такие системы, в которых одна из стадий диссоциации протекает медленно и на полярограмме возникает кинетическая волна. Предельный ток кинетической волны i_k меньше предельного тока обычной диффузионной волны i_d . Автор³⁷ решил эту задачу при условии, что свободные ионы металла обратимо восстанавливаются с образованием амальгамы и что лиганд присутствует в избытке. Уравнение для разности $E_{1/2}$ имеет следующий вид:

$$(E_{1/2})_k - (E_{1/2})_n = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d}{i_k} - \frac{RT}{nF} \ln \sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p. \quad (30)$$

В этом уравнении $(E_{1/2})_k$ — потенциал полуволны кинетической волны. Уравнение (30) является обобщенным для диффузионной и кинетической волн разряда комплексов с образованием амальгамы при ступенчатом комплексообразовании. Оно отличается от уравнения Дефорда и Юма только поправочным членом $\ln(i_d/i_k)$, который исправляет величину $E_{1/2}$ кинетической волны:

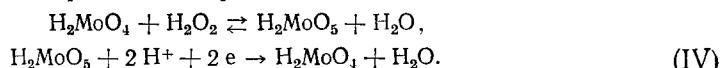
$$(E_{1/2})_d = (E_{1/2})_k - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d}{i_k}.$$

При $i_k = i_d$ (30) превращается в уравнение Дефорда и Юма.

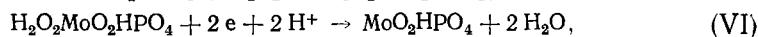
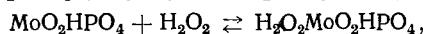
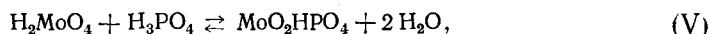
7. Каталитические волны

Яцимирский и Бударин показали³⁸⁻⁴⁰, что комплексообразование можно идентифицировать и исследовать по снижению каталитической активности металлов в полярографии. Например, молибден в кислых растворах катализирует восстановление перекиси водорода, но введение фосфорной кислоты приводит к снижению предельного тока каталитической волны.

Каталитическое действие молибдена объясняют тем, что продукт взаимодействия молибдена с перекисью водорода восстанавливается легче, чем свободная перекись водорода:



В присутствии фосфорной кислоты с перекисью водорода взаимодействует комплекс:



причем реакция (VI) протекает с меньшей скоростью, чем (IV). Поэтому с ростом концентрации фосфорной кислоты предельный ток катализитической волны уменьшается, но не до нуля, а до некоторого предельного значения. Отсюда следует, что комплекс $\text{MoO}_2 \cdot \text{HPO}_4$ также обладает катализитической активностью, хотя и меньшей, чем свободная молибденовая кислота.

При наличии большого избытка H_2O_2 и в отсутствие H_3PO_4 имеем:

$$(i_{\text{K}})_1 = A_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{Mo}].$$

В присутствии достаточно большого избытка H_3PO_4 (например, $0,113 M$ при концентрации ионов водорода $0,444 M$ и $\text{H}_2\text{MoO}_4 5,95 \cdot 10^{-6} M$), когда восстановление H_2O_2 катализируется только комплексом $\text{MoO}_2 \cdot \text{HPO}_4$ (условно MoP), имеем

$$(i_{\text{K}})_2 = A_2 c_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{MoP}].$$

Если фосфорной кислоты недостаточно, чтобы закомплексовать весь молибден, то:

$$i_{\text{K}} = c_{\text{H}_2\text{O}_2} (A_1 [\text{Mo}] + A_2 [\text{MoP}]).$$

Далее

$$[\text{MoP}] = \alpha_1 c_{\text{Mo}},$$

$$[\text{Mo}] = (1 - \alpha_1) c_{\text{Mo}}$$

где $[\text{Mo}]$ и $[\text{MoP}]$ — равновесные концентрации, c_{Mo} — аналитическая концентрация H_2MoO_4 и α_1 — доля образовавшегося комплекса.

$$i_{\text{K}} = c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{Mo}} [\alpha_1 A_2 + (1 - \alpha_1) A_1].$$

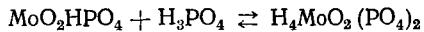
Отсюда

$$\alpha_1 = [(i_{\text{K}})_1 - i_{\text{K}}] / [(i_{\text{K}})_1 - (i_{\text{K}})_2].$$

Определив величину α_1 , можно рассчитать константу равновесия реакции (V):

$$K = \alpha_1 / (1 - \alpha_1) (c_{\text{H}_3\text{PO}_4} - \alpha_1 c_{\text{Mo}}).$$

При еще более высокой концентрации фосфорной кислоты катализитическая волна вновь начинает снижаться и в конце концов исчезает полностью. Это означает, что образуется более сложное соединение:



которое уже не обладает катализитической активностью. Повторяя изложенный ход рассуждений, получим:

$$\alpha_2 = [(i_{\text{K}})_2 - i_{\text{K}}] / (i_{\text{K}})_2.$$

В общем виде при наличии ступенчатого комплексообразования между катализитическим током и концентрацией лиганда должна существовать связь ⁴⁰:

$$i_{\text{K}} = \frac{(i_{\text{K}})_0 + (i_{\text{K}})_1 K_1 [X] + (i_{\text{K}})_2 K_2 [X]^2 + \dots}{1 + K_1 [X] + K_2 [X]^2 + \dots}, \quad (31)$$

где $(i_{\text{K}})_0$ — сила катализитического тока при $[X] = 0$; $(i_{\text{K}})_1, (i_{\text{K}})_2 \dots$ — катализитические активности комплексов $\text{MX}_1, \text{MX}_2, \dots$. По зависимости i_{K} от $[X]$ можно определить константы устойчивости комплексов и их

катализитическую активность. Для этого уравнение (31) преобразуют в уравнение вида:

$$i_k = (i_k)_1 + \varphi_1/K_1 + [(i_k)_2 - i_k]\beta_2[X] + [(i_k)_3 - i_k]\beta_2\beta_3[X]^2 + \dots$$

$$i_k = (i_k)_2 + \varphi_2/\beta_2 + [(i_k)_3 - i_k]\beta_3[X] + \dots,$$

где β — последовательные константы устойчивости;

$$\varphi_1 = [(i_k)_0 - i_k]/[X],$$

$$\varphi_2 = [(i_k)_0 - i_k]/K_1[X]^2 + [(i_k)_1 - i_k]/[X].$$

По зависимости i_k от φ_1 графически путем экстраполяции к $[X] \rightarrow 0$ определяют $(i_k)_1$ и K_1 , а по зависимости i_k от $\varphi_2 = (i_k)_2$ и β_2 . Аналогичным способом можно вычислить $(i_k)_3$ и β_3 и т. д. Величины $(i_k)_1$, $(i_k)_2$ и β_1 , $\beta_2 \dots$ можно найти и другим путем. Для этого уравнение (31) преобразуем, подставив $y = [X]^{-1}$:

$$i_k = \frac{(i_k)_n K_n + (i_k)_{n-1} K_{n-1}y + (i_k)_{n-2} K_{n-2}y^2 + \dots + (i_k)_0 y^n}{K_n + K_{n-1}y + K_{n-2}y^2 + \dots + y^n}. \quad (32)$$

Экстраполируя зависимость i_k от y к $y \rightarrow 0 ([X] \rightarrow \infty)$, находим $(i_k)_n$.

Уравнение (32) можно представить в виде:

$$i_k = (i_k)_{n-1} + \psi_1 \beta_n + [(i_k)_{n-2} - i_k] \frac{y}{\beta_{n-1}} + \dots,$$

$$i_k = (i_k)_{n-2} + \psi_2 \beta_{n-1} [(i_k)_{n-3} - i_k] \frac{y}{\beta_{n-2}} + \dots,$$

где $\psi_1 = [(i_k)_n - i_k]/y$, а $\psi_2 = [(i_k)_{n-1} - i_k]/y - [(i_k)_n - i_k]\beta_n/y^2$. По зависимости i_k от ψ_1 графически определяют $(i_k)_{n-1}$ и β_n , а по зависимости i_k от ψ_2 определяют $(i_k)_{n-2}$ и β_{n-1} . Аналогичным способом можно найти все значения $(i_k)_i$ и β_i .

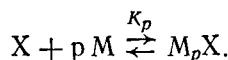
8. Определение характеристик комплекса по сдвигу волны лиганда

Если лиганд, в частности органическое соединение, восстанавливается легче центрального иона металла, то о комплексообразовании можно судить по сдвигу волны лиганда. Авторы работы⁴¹ вывели уравнение для сдвига волны лиганда при условии, что лиганд восстанавливается обратимо, комплексы диссоциируют быстро, ионы металла присутствуют в большом избытке и продукт восстановления лиганда не образует комплексов с ионами металла:

$$F_0([M]) = \text{antilg} \left(\frac{nF}{2,3RT} \Delta E_{1/2} - \lg \frac{(i_d)_k}{(i_d)_n} \right),$$

$$F_0([M]) = 1 + K_1[M] + K_{1/2}[M]^{1/2} + K_{1/3}[M]^{1/3} + \dots$$

В этих уравнениях $(i_d)_n$ и $(i_d)_k$ — это предельные токи волн восстановления лиганда в отсутствие иона металла и в его присутствии соответственно; K_1 , $K_{1/2}$, $K_{1/3} \dots$ это константы равновесия реакций образования комплексов:



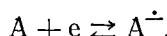
($p=1, 1/2, 1/3 \dots$). Константы образования комплексов находят графическим анализом зависимости $\Delta E_{1/2}$ от $[X]$ или вычислительными ме-

тодами. Этот случай имеет ограниченное применение, поскольку при избытке ионов металла, как правило, образуется лишь комплекс состава 1 : 1.

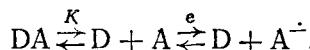
9. Органические молекулярные комплексы с переносом заряда и ионные ассоциаты

Полярографическим методом успешно исследуют образование органических молекулярных комплексов и ионных ассоциатов⁴²⁻⁴⁵. Явления эти более четко выражены в растворителях с низкой диэлектрической константой. Кроме того, растворитель должен быть аprotонным, чтобы процесс восстановления органического соединения протекал обратимо. Поэтому образование молекулярных комплексов изучали в хлорформе и метиленхлориде.

Ароматические соединения в аprotонной среде восстанавливаются обратимо:



Исходная молекула A является значительно более сильным акцептором электрона, чем анион-радикал A^{\pm} . Поэтому при добавлении к раствору донора электронов происходит образование комплекса с A, а не с A^{\pm} , и полная схема электродного процесса такова:



Комплексообразование приводит к сдвигу волны A в катодном направлении, и из зависимости $E_{1/2}$ от концентрации D можно расчетным или графическим методами определить состав и константу устойчивости комплекса. Сдвиг волны акцептора A может быть обусловлен в принципе не только комплексообразованием, но и изменением потенциала жидкостного соединения, а также изменением сольватации. Однако, поскольку, как показывает опыт, $E_{1/2}$ второй волны A при введении D не изменяется, эти эффекты были несущественными. Исследование показало⁴⁴, что в хлористом метилене на фоне 0,5 M $(C_6H_5)_4NClO_4$ 2,3-дихлоро-5,6-дицианохинон образует два комплекса с гексаметилбензолом состава 1 : 1 и 1 : 2; также два комплекса образует 7,7', 8,8'-тетрацианхинодиметан с пиреном. В системах тетрацианэтilen/гексаметилбензол; 7,7', 8,8'-тетрацианхинодиметан/гексаметилбензол; хлоранил/гексаметилбензол; хлоранил/пирен; 1,2,4,5-тетрацианбензол/гексаметилбензол и 1,2,4,5-тетрацианбензол/пирен образуется только по одному комплексу. Константы устойчивости, как правило, существенно отличаются от величин, найденных спектроскопически. В литературе отмечается, что спектроскопическое определение констант равновесия образования комплексов с переносом заряда является трудной задачей, так как картина осложняется изменениями энергетических уровней в молекулах при комплексообразовании. В полярографии этого осложнения нет, поскольку молекула акцептора восстанавливается, будучи в свободном состоянии. Поэтому предполагается, что константы устойчивости комплексов с переносом заряда, найденные полярографическим методом, ближе к истинным, чем константы, определенные спектроскопически.

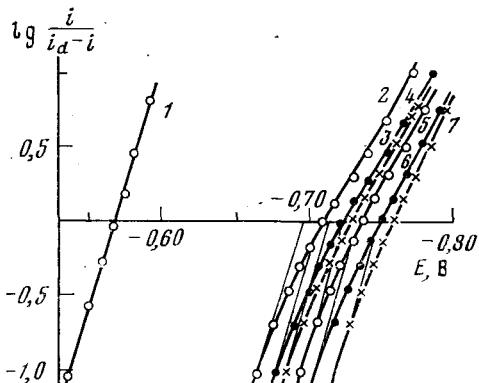
В аprotонных растворителях анион-радикалы A^{\pm} , возникающие при восстановлении органического соединения, взаимодействуют с противоионами индифферентного электролита с образованием ионных ассоциатов. В результате волна восстановления сдвигается в сторону менее отрицательных значений потенциалов. Опыт показывает⁴⁴, что катионы

с меньшим кристаллографическим радиусом и с большим зарядом более эффективны. В диметилформамиде тетраалкиламмониевые катионы не взаимодействуют с анион-радикалами хинонов, тогда как с катионом лития анион-радикал антрахинона образует ассоциат состава 1:1 с $K=39$ л/моль. Дианионы взаимодействуют с катионами сильнее. Например, дианион антрахинона образует ассоциат с тремя ионами лития. Очень большие эффекты наблюдаются при введении в раствор поливалентных катионов. Так, добавление неодима в концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ М обусловливает сдвиг первой волны хинона $3 \cdot 10^{-3}$ М на 550 мВ, а второй — на 950 мВ (в ацетонитриле). Эти равновесия также успешно изучаются полярографическим методом⁴⁴.

10. Влияние адсорбции

Органические лиганды и комплексы адсорбируются на ртути из водных растворов. Следует ожидать поэтому, что волны восстановления комплексов в некоторых случаях будут осложнены вследствие автоингибиции электродного процесса. На это явление в литературе обращается недостаточное внимание. Автоингибиование обуславливает дополнительный сдвиг волны комплекса в катодном направлении и, если его не учитывать, расчет приведет к завышению константы устойчивости комплекса. Автоингибиование полностью или частично элиминирует

Рис. 5. Логарифмический анализ волн Cd^{2+} и комплекса Cd^{2+} с 2,2'-дипиридилом в водных растворах. Концентрация 2,2'-дипиридила: 1 — 0; 2 — $5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $6,3 \cdot 10^{-3}$; 4 — $7,95 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1 \cdot 10^{-2}$; 6 — $1,26 \cdot 10^{-2}$; 7 — $2 \cdot 10^{-2}$ М. Концентрация Cd^{2+} равна $1 \cdot 10^{-4}$ М⁴⁶



ется добавками органического растворителя, так как из органических и смешанных растворителей органические вещества адсорбируются на ртути значительно слабее. Однако следует иметь в виду, что добавка неводных растворителей влияет на равновесие комплексообразования.

Если явление автоингибиции выражено не слишком сильно, то в некоторых случаях удается все же найти истинные значения константы устойчивости. Например, волна восстановления трис-дипиридильного комплекса кадмия деформируется лишь частично, причем нижняя часть волны сохраняет свою форму. Полулогарифмический график волны криволинеен, но нижняя часть имеет наклон, asymptotically приближающийся к теоретическому $2,3 RT/2F \sim 0,03$ В (рис. 5). Это дает возможность путем проведения касательных к нижним частям графика $\lg[i/(i_d - i)] - E$ определить величины $E_{1/2}$, не измененные автоингибицированием, и вычислить истинное значение константы устойчивости⁴⁶. Переменнотоковые измерения показали, что 2,2'-дипиридиол обладает большей поверхностной активностью, чем комплексы кадмия с этим лигандом. На этом основании был сделан вывод, что автоингибирав-

ние обусловлено адсорбцией 2,2'-дипиридила, свободного и высвобождающегося при восстановлении комплекса⁴⁷.

Бонд и Хефтер обнаружили⁴⁸, что величины констант устойчивости комплексов свинца с иодид- и бромид-ионами, найденные полярографическим методом, существенно превышают полученные другими методами значения. Авторы предположили, что благодаря адсорбции анионов на ртути в данном случае наблюдается явление «дополнительного комплексообразования» в двойном электрическом слое, где концентрация лиганда выше, чем в объеме раствора. Однако экспериментальное обоснование такого заключения небезупречно. Так, из работ^{49, 50}, а также⁵¹ следует, что в системах Pb^{2+}/Br^- и Pb^{2+}/I^- более высокой поверхностной активностью обладают комплексы свинца, а не свободные галогеновые ионы. Поэтому эффект дополнительного комплексообразования не мог иметь места. Более вероятно, что расхождение величин констант устойчивости, обнаруженное Бондом и Хефтером, в действительности обусловлено автоингибицированием (адсорбция комплекса). Показано⁵², что постулируемое Бондом и Хефтером явление «дополнительного комплексообразования» исключается по причине несовместимости с термодинамикой обратимых процессов.

III. НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В тех случаях, когда критерии обратимости, перечисленные в начале гл. II, указывают на то, что процесс восстановления комплекса протекает в целом необратимо, использование выведенных для обратимых процессов уравнений становится невозможным: на положение волны влияют не только равновесные свойства комплексов, но и кинетика электродных процессов. Кинетический анализ необратимых волн дает очень интересную информацию о природе частиц, которые непосредственно разряжаются на электроде⁵³⁻⁵⁸. Тем самым открывается возможность исследования связи между реакционной способностью комплексов и их строением.

Разработано несколько подходов, позволяющих исследовать и равновесные свойства комплексов, разряжающихся на ртутном капельном электроде необратимо.

1. Определение характеристик комплекса по сдвигу потенциала полуволны

В работе⁵⁹ подробно рассмотрены принципы исследования равновесий образования комплексов в условиях, когда разряд протекает полностью необратимо. Выведены уравнения для тока в любой точке полярографической волны и для потенциала полуволны при следующих условиях: 1) в растворе образуются только моноядерные комплексы, 2) комплексообразование протекает быстро, 3) каждый комплекс может разряжаться на электроде независимо с образованием амальгамы, 4) специфическая адсорбция в исследуемом интервале потенциалов не имеет места.

Исходным является уравнение для полностью необратимой волны:

$$\frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} = \frac{0,886 k^0 \tau^{1/2}}{D^{1/2}} \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right]. \quad (33)$$

В этом уравнении k^0 — константа скорости при нормальном потенциале E^0 , τ — период капания, $i_{\text{необр}}$ — сила тока при потенциале E необратимой волны.

Скорость процесса $v = kc$ равна сумме скоростей разряда каждого комплекса:

$$kc = k_0[M] + k_1[MX] + k_2[MX_2] + \dots + k_n[MX_n],$$

откуда с учетом равновесий комплексообразования:

$$k = \frac{k_0 + k_1 K_1 [X] + k_2 K_2 [X]^2 + \dots + k_n K_n [X]^n}{1 + K_1 [X] + K_2 [X]^2 + \dots + K_n [X]^n}.$$

Так как $k_p = k_p^0 \exp\left[-\frac{\alpha_p n F}{RT}(E - E^0)\right]$, то

$$k = \frac{\sum_{p=0}^{p=n} k_p^0 K_p [X]^p \exp\left[-\frac{\alpha_p n F}{RT}(E - E^0)\right]}{\sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p}$$

Подставляя выражение для k в исходное уравнение (33), получим:

$$\frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} = 0,886 \left(\frac{\tau}{D_k}\right)^{1/2} \frac{\sum_{p=0}^{p=n} k_p^0 K_p [X]^p \exp\left[-\frac{\alpha_p n F}{RT}(E - E^0)\right]}{\sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p}, \quad (34)$$

где D_k — средний коэффициент диффузии комплекса.

Для анализа экспериментальных данных удобно воспользоваться частными производными A , B и C :

$$A = \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} \right)_{[X]=\text{const}} = -\frac{\alpha n F}{RT}.$$

Здесь α — средний коэффициент переноса. Если число электронов известно (а это случается часто), то из производной A находят α . Эта величина полезна при выяснении механизма электродного процесса: если она не зависит от E и $[X]$, то при изменении концентрации лиганда и потенциала вдоль волны механизм не изменяется, т. е. разряжается одна и та же частица, и вычисления упрощаются. Если же α зависит от E , то это значит, что на электроде протекают две реакции с разными α .

Производная B имеет вид:

$$B = \left(\partial \frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} / \partial \ln [X] \right)_{E=\text{const}} = p_{\text{эл}} - p.$$

В этом уравнении $p_{\text{эл}}$ — это среднее координационное число разряжающихся комплексов, а p — среднее координационное число для комплексов, образующихся в растворе. Если разность $p - p_{\text{эл}}$ при максимальных $[X]$ равна максимальному координационному числу для данного катиона, то на электроде разряжаются свободные катионы. Во всяком случае, если независимым путем найдена величина p , то по производной B можно установить, какой комплекс разряжается на электроде.

Производная C равна:

$$C = -\left(\frac{\partial E}{\partial \ln [X]} \right)_{i_{\text{необр}}=\text{const}} = p - p_{\text{эл}}.$$

Если разность $p - p_{\text{вл}}$ в каком-то интервале значений $[X]$ остается постоянной, то можно предполагать, что в растворе доминирует только один комплекс и только один комплекс разряжается.

Общее уравнение волны полностью необратимого восстановления комплексов весьма сложно. Однако в действительности часто встречаются более простые случаи, когда на электроде восстанавливается только одна из находящихся в равновесии частиц.

Если путем исследования производных A , B и C установлено, что на электроде разряжаются свободные катионы, то уравнение (34) упрощается:

$$\frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} = 0,886 \left(\frac{\tau}{D_k} \right)^{1/2} k_0^0 \frac{\exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right]}{\sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p}.$$

Отсюда

$$(E_{1/2})_k = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(0,886 \left(\frac{\tau}{D_k} \right)^{1/2} k_0^0 \right) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p,$$

$$(E_{1/2})_n - (E_{1/2})_k = \Delta E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \sum_{p=0}^{p=n} K_p [X]^p - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{(i_d)_n}{(i_d)_k}.$$

Это выражение подобно уравнению для $\Delta E_{1/2}$ в случае обратимого восстановления комплексов и анализируется точно так же, т. е. графическим анализом по Дефорду и Юму, вычислительными методами или методом логарифмического графика Яцимирского.

Если же анализ производных A , B и C показал, что восстанавливаются не свободные катионы, а один из комплексов MX_i , то уравнение (34) принимает вид:

$$\frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} = 0,886 \left(\frac{\tau}{D_k} \right)^{1/2} k_i^0 \frac{\exp \left[-\frac{\alpha_i n F}{RT} (E - E^0) \right]}{\sum_0^n K_j K_i^{-1} [X]^{(j-i)}}. \quad (35)$$

Сумма в уравнении (35) имеет вид:

$$\begin{aligned} \sum_0^n \frac{K_j}{K_i} [X]^{(j-i)} &= \frac{1}{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_i [X]} + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 \dots \beta_i [X]^{(i-1)}} + \dots + \\ &+ \frac{1}{\beta_i [X]} + 1 + \beta_{i+1} [X] + \beta_{i+1} \beta_{i+2} [X]^2 + \dots + \beta_{i+1} \beta_{i+2} \dots \beta_{n-1} [X]^{(n-i)}, \end{aligned}$$

где β_i — последовательные константы устойчивости комплексов. Эту сумму можно существенно упростить, сделав разумное предположение, что концентрации более простых комплексов, чем разряжающийся на электроде комплекс MX_i , пренебрежимо малы. Тогда

$$\frac{i_{\text{необр}}}{i_d - i_{\text{необр}}} = 0,886 \left(\frac{\tau}{D_k} \right)^{1/2} k_i^0 \frac{\exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \right]}{\sum_i^n [X]^{(j-1)} \prod_{i+1}^n \beta_m},$$

$$(E'')_{k'} = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(0,886 \left(\frac{\tau}{D_k} \right)^{1/2} k_i^0 \right) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \sum_i^n [X]^{(j-1)} \prod_{i+1}^n \beta_m$$

и

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \sum_i^n [X]^{(j-1)} \prod_{i+1}^j \beta_m - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{(i_d)_i}{(i_d)_k}. \quad (36)$$

Уравнение (36) решается особенно просто, если разность максимального координационного числа и координационного числа разряжающегося комплекса ($n-i$) не превышает 2 (в этом случае зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\ln[X]$ линейна). При наличии смеси комплексов в растворе со значением $(n-i) > 2$ можно воспользоваться методом логарифмического графика.

2. Исследование комплексообразования по предельным токам диффузии

Предельный ток диффузии является вторым источником информации о комплексообразовании в классической полярографии. В самом деле, комплексообразование приводит к существенному изменению размеров частицы; при этом необходимо иметь в виду не только размеры центрального иона и лигандов, но и сольватной оболочки вокруг комплексной частицы. Это приводит к изменению коэффициента диффузии частицы. Зависимость предельного тока от концентрации лиганда часто носит закономерный характер, и ее можно использовать для определения констант устойчивости комплексов^{60, 61}. Так, если в растворе образуется только один комплекс MX_1 , то средний коэффициент диффузии D будет равен:

$$D = (D_m + D_{mX}K_{mX}[X])/(1 + K_{mX}[X]).$$

Средний коэффициент диффузии определяется из величины предельного тока при данной концентрации лиганда, коэффициент диффузии свободных ионов металла D_m — из предельного тока в отсутствие лиганда и коэффициент диффузии комплекса D_{mX} — из предельного тока при большом избытке лиганда, когда в растворе присутствует практически только комплекс. Переход от случая образования одного комплекса к более общему случаю ступенчатого комплексообразования принципиальных затруднений не вызывает.

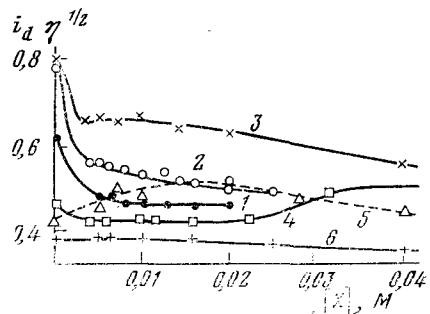


Рис. 6. Зависимость предельного тока Cd^{2+} , исправленного на вязкость среды ($i_d \eta^{1/2}$), от концентрации 2,2'-дипиридила. Содержание этанола: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — ~ 100 об. %⁴⁶

Использование диффузионных предельных токов для расчета констант равновесия имеет то преимущество перед основанными на измерении потенциалов полуволны методами, что оно применимо ко всем процессам независимо от обратимости. В обзоре¹² описаны случаи успешного применения этого метода при исследовании равновесий образования ионных ассоциатов.

Однако при использовании расчетов по предельным токам диффузии требуется осторожность, поскольку случаи аномальных зависи-

мостей коэффициентов диффузии от концентрации лиганда. Например, в системе Cd^{2+} — 2,2'-дипиридил в смешанном водно-спиртовом растворителе наблюдается необычный характер влияния концентрации лиганда (рис. 6), и использование данного метода становится затруднительным⁴⁶.

3. Индикаторный метод

В⁶² предложен индикаторный метод определения констант устойчивости, пригодный тогда, когда комплекс восстанавливается необратимо либо вообще электрохимически неактивен. Сущность его заключается в следующем. Подбирают индикаторный ион, комплексы которого с данным лигандом восстанавливаются обратимо и при менее отрицательных потенциалах, чем исследуемый комплекс. Экспериментально или расчетным путем (если известны константы устойчивости) строят зависимость E_{η} индикаторного иона от концентрации лиганда. Затем в раствор вводят исследуемый катион и измеряют изменение E_{η} индикаторного иона, происходящее вследствие комплексообразования исследуемого иона с данным лигандом. По графику $E_{\eta} = f([X])$ для индикаторного иона находят концентрацию свободного лиганда. Зная равновесную концентрацию лиганда $[X]$ и аналитические концентрации лиганда c_x и исследуемого металла C_m , можно рассчитать функцию образования для исследуемого металла при потенциале полуволны:

$$\bar{n} = \left(c_x - [X] - \frac{1}{2} n_i c_i \right) / C_m.$$

Здесь \bar{n}_i — функция образования индикаторного иона, а c_i — его аналитическая концентрация. Из величин функций образования исследуемого иона методом Бьеерума или Фронеуса²⁰ можно определить константы устойчивости. Метод индикаторного иона неоднократно проверялся^{61, 63, 64}.

* * *

Таким образом, обзор литературы показывает, что методом классической полярографии можно решать самые разнообразные задачи, связанные с равновесиями образования комплексов и ионных ассоциатов в растворах практически без ограничений по сложности равновесий и по обратимости электродных процессов. Необходимо отметить, что многие соотношения, выведенные для классической полярографии, применимы (без преобразований или с некоторыми непринципиальными изменениями) и при использовании других разновидностей полярографии (осциллографической и переменнотоковой полярографии, хронопотенциометрии и т. д.)¹².

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Heyrovsky, D. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Commun., 7, 198 (1935).
2. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability constants of metal-ion complexes, Spec. Publ. of Chemical Society, London, № 17, 1964.
3. К. Б. Яцимирский, Успехи химии, 22, 410 (1953).
4. P. Papoff, M. Caliumi, Gazz. chim. ital., 84, 1006 (1954).
5. J. Koryta, Chem. Techn. Berlin, 7, 464 (1955).
6. H. Irving, Advances in Polarography (Proc. II Intern. Cong., Cambridge, 1959), Pergamon Press, v. 1, 1960, p. 42.
7. H. L. Schlafer, In Kompexbildung in Lösung. Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen, Springer Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1961, S. 179.
8. J. Koryta, Progress in Polarography, Intersci. Publ., N. Y.—London, v. 1, 1962, p. 291.
9. J. Hala, Chem. Listy, 59, 365 (1965).
10. D. R. Crow, J. V. Westwood, Quart. Rev., 19, 57 (1965).

11. D. R. Crow, Polarography of Metal Compexes, Acad. Press, London, 1969.
12. R. Tamamushi, G. D. Sato, Progress in Polarography, Intersci. Publ., N. Y.—London—Sydney—Toronto, v. 3, 1972, p. 1.
13. M. von Stackelberg, H. von Freyhold, Z. Electrochem., 46, 120 (1940).
14. J. J. Lingane, Chem. Rev., 29, 1 (1941).
15. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, М., «Мир», 1965.
16. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 37, 937 (1954).
17. К. Б. Яцимирский, Сб. статей по общей химии, I, 193 (1953).
18. К. Б. Яцимирский, Успехи химии, 22, 410 (1953).
19. К. Б. Яцимирский, Ж. неорган. химии, I, 412 (1956).
20. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1959.
21. Я. И. Турьян, Г. Ф. Серова, Ж. неорган. химии, 2, 336 (1957).
22. Л. П. Адамович, М. С. Новаковский, Ж. общей химии, 25, 1308 (1955).
23. Я. И. Турьян, Там же, 26, 2084 (1956).
24. D. De Ford, D. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
25. D. N. Hume, D. De Ford, G. C. B. Cave, Там же, 73, 5323 (1951).
26. I. Piljac, B. Grabaric, I. Filipovic, J. Electroanalyt. Chem., 42, 433 (1973).
27. Ю. С. Ляликов, Изв. Молд. фил. АН СССР, 1960, № 12 (78) 13.
28. P. Kivalo, J. Rastas, Suom. Kem., 30B, 128 (1957).
29. J. Rastas, P. Kivalo, Там же, 30B, 143 (1957).
30. K. O. Watkins, M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 187 (1961).
31. K. Momoki, H. Sato, H. Ogawa, Analyt. Chem., 39, 1072 (1967).
32. P. Souchay, J. Faucherre, Bull. soc. chim. France, 1947, 529.
33. W. B. Schaap, D. L. McMasters, J. Am. Chem. Soc., 83, 4699 (1961).
34. H. Matsuda, Rep. Gov. Chem. Ind. Inst., Tokyo, 61, 315, (1966).
35. И. П. Горелов, Ж. аналит. химии, 29, 1057 (1974).
36. Б. Д. Мулькина, С. И. Жданов, Е. А. Мамбетказиев, Ж. общ. химии, 48, 29 (1978).
37. J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 2903 (1959).
38. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Там же, 26, 215 (1961).
39. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Ж. неорган. химии, 6, 1850 (1961).
40. К. Б. Яцимирский, Л. И. Бударин, Там же, 7, 1824 (1962).
41. E. Casassar, L. Eek, J. chem. phys. et phys.-chim. biol., 64, 971 (1967).
42. M. E. Peover, Proc. Chem. Soc., 1963, 167.
43. M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., 60, 417 (1964).
44. M. E. Peover, J. D. Davies, Polarography 1964 (Proc. III Internat. Congr. Southampton), v. 2, ed. G. J. Hills, McMullan, London—Melbourne, 1966, p. 1003.
45. R. D. Holm, W. R. Carter, J. A. Blander, J. Phys. Chem., 71, 3960 (1967).
46. А. Шалдыбаева, С. И. Жданов, Е. А. Мамбетказиев, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 11, 15 (1975).
47. Е. А. Мамбетказиев, А. Шалдыбаева, С. И. Жданов, Там же, 13, 1371 (1977).
48. A. M. Bond, G. Heftet, J. Electroanalyt. Chem., 31, 477 (1971).
49. V. S. Srinivasan, A. K. Sundaram, Austral. J. Chem., 15, 729 (1962).
50. V. S. Srinivasan, A. K. Sundaram, Там же, 15, 734 (1962).
51. F. S. Anson, D. J. Barclay, Analyt. Chem., 40, 1791 (1968).
52. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. Electroanalyt. Chem., 39, 339 (1972).
53. H. Gerischer, Z. phys. Chem., 202, 292 (1953).
54. H. Gerischer, Z. Electrochem., 57, 604 (1953).
55. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Ж. физ. химии, 35, 1058 (1961).
56. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Там же, 35, 518 (1961).
57. А. Г. Стромберг, Там же, 38, 2999 (1964).
58. А. Г. Стромберг, М. К. Иванцова, ДАН СССР, 100, 303 (1964).
59. J. Bernat, M. Baranowska-Zralko, Electrochim. Acta, 17, 1867 (1972).
60. V. Кацена, L. Matoušek, Coll. Czech. Chem. Commun., 18, 294 (1953).
61. Z. Zabransky, Там же, 24, 3075 (1959).
62. A. Ringbom, L. Eriksson, Acta Chem. Scand., 7, 1105 (1953).
63. N. C. Li, T. L. Shu, C. T. Fujii, J. M. White, J. Am. Chem. Soc., 77, 859 (1955).
64. P. Kivalo, R. Luoto, Suom. Kem., 30B, 163 (1957).

Казахский Государственный университет,
Алма-Ата;
ВНИИ чистых химических реактивов
и особо чистых химических веществ