

УДК 541.13; 541.15

**ИОНЫ МЕТАЛЛОВ В НЕОБЫЧНЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ  
СОСТОЯНИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И СТАДИЙНОСТЬ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*****Ершов Б. Г.***

Рассмотрены вопросы стадийного протекания электрохимических реакций разряда — ионизации металлов в водных растворах. Приведены данные о радиационно-химическом получении металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления. Обобщены результаты исследований физико-химических свойств таких частиц в водных растворах и особенностей их химических реакций с органическими и неорганическими соединениями. Обсуждено влияние ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления на стадийность электродных реакций.

Библиография — 162 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2137
II. Стадийные реакции в электрохимической кинетике	2138
III. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления	2143
IV. Реакции ионов металла в необычных и неустойчивых состояниях окисления	2151

**I. ВВЕДЕНИЕ**

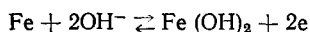
Предполагается, что сложные электрохимические окислительно-восстановительные реакции включают несколько элементарных (одно-электронных) электрохимических актов [1—3]. На промежуточных этапах таких реакций, например реакций анодного растворения или катодного осаждения металлов, возникают ионы в необычных и неустойчивых состояниях окисления. Поскольку в настоящее время, как правило, отсутствует возможность прямого экспериментального наблюдения таких промежуточных короткоживущих продуктов электрохимической реакции, то заключение о стадийности ее протекания делается на основе анализа кинетических закономерностей. Однако сами критерии стадийности таковы, что с их помощью чаще всего не представляется возможным однозначно обосновать механизм процесса. В то же время методами радиационной химии получены ионы металлов в неустойчивых состояниях окисления, преимущественно в водных растворах, и достаточно подробно изучены их свойства. Нам представляется полезным и

важным рассмотреть и обсудить эти данные, что может способствовать более глубокому обоснованию механизма стадийных реакций разряда — ионизации металлов.

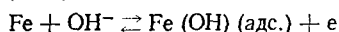
## II. СТАДИЙНЫЕ РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

В основе теории стадийных электродных процессов находится положение о том, что переход нескольких электронов в одном элементарном акте разряда — ионизации металла менее вероятен, чем последовательный их переход через промежуточные одноэлектронные стадии. Таким образом, стадийность электрохимических реакций предполагает образование ионов металлов промежуточной валентности.

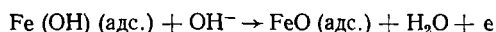
По-видимому, с наибольшей полнотой идея о стадийности электрохимических реакций была высказана в работах [4, 5], в которых исследовано анодное растворение железа в щелочных растворах, протекающее по суммарной реакции:



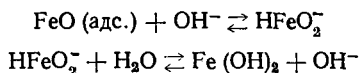
Экспериментальные данные были объяснены на основе предположения об образовании в одноэлектронном процессе промежуточного поверхностного соединения  $\text{Fe}(\text{OH})$  (адс.):



с последующей замедленной стадией



и быстрыми реакциями образования конечного продукта



Изучение механизма стадийного электродного процесса на твердом электроде затруднено из-за несовершенства его реальной поверхности, а также из-за того, что помимо электрохимической реакции разряда — ионизации имеются, например, еще стадии диффузии разрядившихся частиц к месту роста кристалла, включения их в решетку и т. д. Для теоретического анализа и экспериментального обоснования стадийного механизма более перспективен амальгамный электрод, который имеет ряд существенных преимуществ перед твердыми электродами. Поэтому в дальнейшем мы преимущественно будем обсуждать данные, относящиеся именно к стадийным электродным процессам на амальгамах.

### 1. Критерии стадийности

Выводы о стадийности электрохимической реакции наиболее часто обосновываются путем анализа кинетики ее протекания. Теоретические закономерности таких процессов развиты в работах [2, 3, 6—9] и получили название «критериев стадийности» электродных реакций; всесторонний анализ их сделан в обзоре [3].

Стадийность сложных электрохимических реакций может быть выявлена при изучении кинетики катодного и анодного процессов. Пусть суммарная реакция разряда — ионизации металла выражается уравнением



и имеется одна медленная стадия, лимитирующая протекание процесса:



Тогда, в соответствии с теорией замедленного разряда [10], скорости анодного и катодного процессов определяются как

$$i_{am} = k_{am} [M^{(m-1)+}]_s \exp\left(\frac{\beta_m F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right) \quad (3)$$

$$i_{km} = k_{km} [M^{m+}]_s \exp\left(-\frac{\alpha_m F (\varphi - \psi_1)}{RT}\right) \quad (4)$$

где  $\psi_1$  — величина потенциала на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода по отношению к потенциалу в объеме раствора, а  $\alpha_m$  и  $\beta_m$  — истинные коэффициенты переноса  $m$ -й стадии, для которой справедливо равенство:

$$\alpha_m + \beta_m = 1 \quad (5)$$

С помощью уравнения Нернста определяем концентрации промежуточных частиц  $M^{(m-1)+}$  и  $M^{m+}$  и получаем вместо (3) и (4) соответственно (индексы  $s$  и  $v$  в уравнениях (3), (4), (6) и (7) обозначают поверхностную и объемную концентрации)

$$i_{am} = k_{am} [M^{(m-1)+}]_v \exp\left(\frac{\beta_m F \varphi}{RT}\right) \exp\left[-\frac{(m-1+\beta_m) F \psi_1}{RT}\right] \quad (6)$$

$$i_{km} = k_{km} [M^{m+}]_v \exp\left(-\frac{\alpha_m F \varphi}{RT}\right) \exp\left[-\frac{(m-\alpha_m) F \psi_1}{RT}\right] \quad (7)$$

Кажущиеся коэффициенты переноса анодного ( $\beta$ ) и катодного ( $\alpha$ ) процессов связаны с истинными коэффициентами  $\beta_m$  и  $\alpha_m$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \beta &= m - 1 + \beta_m \\ \alpha &= n - m + \alpha_m \\ \alpha + \beta &= n \end{aligned} \quad (8)$$

Признаки стадийности можно сформулировать, исходя из анализа кинетических закономерностей электродного процесса. В том случае, если имеется одна лимитирующая стадия, признаком стадийности является зависимость отношения кажущихся коэффициентов переноса, определяемых из наклонов анодной и катодной кривых, от номера лимитирующей стадии  $m$

$$\beta/\alpha = (m - 1 + \beta_m)/(n - m + \alpha_m) \quad (9)$$

а также то, что их сумма равна общему числу электронов, участвующих в реакции (1), т. е. подчиняется уравнению (8).

В том случае, если лимитирующей стадией двухстадийного процесса является первая, а следующая стадия — реакция диспропорционирования, то кинетические уравнения катодного и анодного процессов совпадают с уравнениями для одноэлектронных реакций. Наконец, для процессов со сравнимыми скоростями последовательных стадий обнаруживается отклонение суммы кажущихся коэффициентов переноса от общего числа электронов, участвующих в электродном процессе ( $\alpha + \beta < 2$ ). В этом случае наиболее важными признаками стадийности становятся: расхождение значений тока обмена, определяемых из анодной и катодной тафелевских прямых, а также расхождение между истинным и экстраполированным значениями тока обмена.

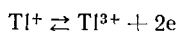
Методы анализа поляризационных кривых для обоснования стадийности электрохимических процессов совершенствуются. Так, в работе [11] развит подход с использованием ЭВМ для анализа переходных участков поляризационных кривых при изучении быстрых электродных реакций. Установлены характерные изменения их формы и кривых производной для простого одностадийного процесса или для двух последовательных процессов, протекающих со сравнимыми скоростями; эти изменения оказываются достаточными критериями обоснования стадийности.

## 2. Стадийные реакции

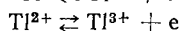
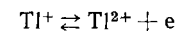
Для иллюстрации применения критериев стадийности к изучению электрохимических процессов и выявления участия на промежуточных этапах реакции металлов в необычных состояниях окисления рассмотрим кратко отдельные примеры. Изучение поляризационных кривых для меченой амальгамы цинка (0,4 М) и 0,1 М  $\text{ZnSO}_4 + 0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  позволило установить [12, 13], что сумма кажущихся коэффициентов переноса в области равновесного потенциала близка к 2, а их отношение составляет  $\sim 1,6$ . Аналогичные результаты получены для амальгамы индия в присутствии избытка  $\text{NaClO}_4$  [14, 15] (найденно  $\alpha + \beta \sim 3,1$  и  $\beta/\alpha \approx 2,4$ ). Из критериев стадийности следует, что в обоих случаях мы сталкиваемся со сложными электрохимическими процессами, лимитирующими стадии которых — отщепление последнего электрона (в случае анодного процесса) и присоединение первого электрона (для катодного процесса), т. е. полученные данные позволяют предполагать возможность электрохимического образования и существования ионов  $\text{Zn}^+$  и  $\text{In}^{2+}$  в водных растворах.

Анализ литературных данных (см. обзоры [1—3]) показывает, что существенное различие между кажущимися коэффициентами переноса анодных и катодных процессов является общим для многоэлектронных процессов разряда — ионизации металлов; при этом, как правило,  $\beta > \alpha$ . Так, например, для амальгам кадмия  $\beta$  составляет 1,36—1,78 [16—19], а  $\alpha$  находится в пределах 0,24—0,28 [20—21], для амальгам меди  $\beta = 1,60$  и  $\alpha = 0,41$  [22], а для амальгам галлия, олова и свинца значения  $\alpha$  составляют 0,23 [23], 0,4—0,6 [24] и 0,5 [25] соответственно при  $\beta = 1,3—1,6$ .

Примером стадийной окислительно-восстановительной реакции с двумя последовательными стадиями, протекающими со сравнимыми скоростями, является процесс



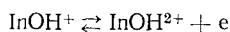
Изучение кинетики реакций, протекающих в 15 N растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на платиновом электроде, показало, что после внесения поправок на диффузию на поляризационных кривых обнаруживаются линейные участки с  $\beta = 0,64$  и  $\alpha = 0,36$ , т. е.  $\alpha + \beta < 2$  [26]. Экстраполяция этих участков к равновесному значению потенциала дает существенно отличающиеся токи обмена, т. е. происходят сравнимые по скорости одноэлектронные реакции ионизации:



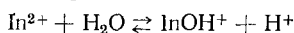
Сходная картина наблюдается и при поляризационных измерениях для системы  $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 2e$  в концентрированных растворах  $\text{HClO}_4$  [27]. Здесь  $\alpha = 0,86$ ,  $\beta = 0,24$ , а ток обмена, найденный экстраполяцией тафелевского участка анодной ветви поляризационной кривой, превышает ток обмена, определенный аналогичным образом на его катодной ветви. Полученные данные могут быть поняты, если предположить образова-

ние трехвалентного свинца на промежуточной стадии электрохимического процесса.

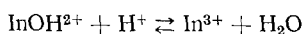
Скорость разряда — ионизации многих металлов сильно зависит от величины pH. Среди возможных причин такой зависимости важную роль может играть то, что электродный процесс является стадийным и концентрация ионов  $H^+$  оказывает различное влияние на скорость отдельных стадий. Именно таким образом в случае амальгамы индия удается объяснить уменьшение скорости электродного процесса с ростом кислотности среды [28, 29]. Показано участие в лимитирующей стадии процесса не простых ионов  $In^{2+}$ , а частично гидролизированных



с предшествующей стадией гидролиза

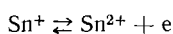


и последующей химической стадией

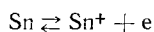


Различные скорости анодного и катодного процессов разряда — ионизации висмута также были объяснены, исходя из стадийного механизма процесса и с учетом реакций гидролиза висмута в промежуточных состояниях валентности [30]. На скорость электродных реакций оказывает влияние также природа и концентрация анионов в растворе, что может быть связано с особенностями комплексообразования ионов металлов на всех промежуточных стадиях сложного электродного процесса, с условиями электронного переноса или, наконец, с адсорбцией анионов на электроде [29].

Давно известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) сильнее тормозят процесс разряда — ионизации многовалентных металлов, чем одновалентных [31, 32]. Уже в этом можно было усматривать указание на стадийность электрохимического процесса вследствие различного действия ПАВ на отдельные составляющие его стадии. Достаточно подробно кинетика электродных процессов на амальгаме олова в присутствии камфары (ПАВ) изучена в работах [33—35]. Данные поляризационных и адсорбционных измерений с обработкой на ЭВМ показали, что камфара в  $\sim 70$  раз тормозит скорость окислительно-восстановительной стадии

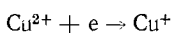
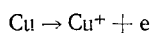


и только в 5 раз замедляет стадию образования и разряда однозарядных катионов:



Неодинаковое действие ПАВ на отдельные стадии обусловлено, по-видимому, различием в природе этих стадий и в энергиях, необходимых для перестройки гидратной оболочки при их протекании.

Тормозящее действие ПАВ в различных областях потенциала, которые отвечают разным лимитирующим стадиям, наблюдалось при изучении кинетики стадийного процесса разряда — ионизации висмута на амальгамном электроде в присутствии гидрохинона [36]. Изучение механизма разряда — ионизации меди позволило установить [37—39] наличие двух сопряженных стадий



на скорость протекания которых оказывает влияние природа раствори-

теля (изучались водный раствор 2М  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и ледяная уксусная кислота).

Следует учитывать, что критерии стадийности не являются однозначными, поскольку они выводятся наиболее часто при целом ряде допущений (одноэлектронные стадии являются реакциями первого порядка и только электрохимическими, т. е. отсутствуют дополнительные химические стадии, а также отсутствуют и параллельные электрохимические реакции; отсутствует специфическая адсорбция исходных, промежуточных и конечных продуктов; отсутствуют диффузионные затруднения и т. д.). Поэтому безусловно важным является применение дополнительных приемов и других методов для изучения стадийных электрохимических процессов. Так, электрохимические измерения в сочетании с радиохимическими [3] успешно применены для исследования закономерностей изотопного обмена при стадийном механизме электродного процесса [40].

В последние годы широкое распространение для изучения многостадийных реакций анодного растворения или катодного осаждения металлов и идентификации неустойчивых промежуточных частиц получил метод вращающегося дискового электрода с кольцом. Сущность метода заключается в следующем [41]. На центральном (дисковом) электроде протекает многостадийная электродная реакция и определяется зависимость тока  $i_D$  от  $\omega_D$ . Продукты реакций промежуточных стадий диффундируют от диска к кольцу, где также вступают в реакцию и генерируют ток  $i_R$ . Изучается зависимость тока  $i_R$  от  $i_D$  при различных скоростях вращения диска, что позволяет определить кинетические характеристики отдельных стадий сложного электродного процесса.

Следует отметить, что чаще всего при этом методе также не осуществляется прямой идентификации возникающих промежуточных продуктов, и выводы о механизме электродного процесса делаются, исходя из предложенной кинетической схемы отдельных реакций. Тем не менее заметные успехи в развитии теории метода, использование вычислительной техники дают в ряде случаев достаточно веские основания для суждения о механизме отдельных стадий электродных процессов и о природе промежуточных короткоживущих продуктов, в них участвующих. Так, например, имеются указания на образование неустойчивых ионов низших валентностей:  $\text{Al}^+$  при растворении алюминия в безводной уксусной кислоте [42],  $\text{Be}^+$  при растворении бериллия [43, 44]. Интересной особенностью растворения бериллия является протекание процесса по двухэлектронному — с образованием  $\text{Be}^{2+}$  и одноэлектронному — с образованием  $\text{Be}^+$  механизмам. Время жизни  $\text{Be}^+$  в растворе  $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$  с.

В то же время не удалось установить образования  $\text{Mg}^+$  при анодном растворении магния в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaBr}$ , что дает основание для предположения о его быстром исчезновении в ходе гомогенной реакции (за время  $\leq 0,1$  с) [45, 46]. Образование ионов  $\text{V}^{4+}$  при анодном растворении металла в концентрированной хлорной кислоте установлено в [47], а в работе [48] определены критерии электрохимического и химического механизмов образования  $\text{Cu}^+$  в реакции  $\text{Cu}^0$  с  $\text{Cu}^{2+}$  в 1 N растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

К настоящему времени представление о стадийности электродных процессов с образованием промежуточных ионов в необычных и неустойчивых состояниях окисления нашло свое обоснование при использовании критериев стадийности для изучения механизма многих электрохимических процессов не только на амальгамных электродах, но и в процессах растворения и осаждения многих поливалентных металлов на

твердых электродах. Рассмотрение всех этих многочисленных работ не входит в задачу настоящего обзора, с некоторыми из них можно ознакомиться в обзорах [1, 49—52].

Рассмотрение приведенных выше данных, несомненно, свидетельствует о важной, если не преобладающей, роли стадийных реакций в электрохимических процессах. Поэтому прямое экспериментальное наблюдение ионов металлов в промежуточных состояниях валентности в водных и других растворах, пусть даже получаемых иными, не электрохимическими способами, а также изучение их природы и свойств может оказать существенное влияние на формирование и уточнение взглядов на механизм стадийных реакций.

### III. ИОНЫ МЕТАЛЛОВ В НЕОБЫЧНЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

За последние годы развитие метода импульсного радиолиза и метода матричной стабилизации короткоживущих ионов и радикалов в условиях низкотемпературного радиолиза позволило получить ионы многих металлов в водных растворах в необычных и неустойчивых состояниях окисления и изучить их свойства.

#### 1. Радиационно-химическое получение

Образующиеся при радиолизе воды и водных растворов гидратированный электрон  $e_{aq}^-$  и гидроксильный радикал  $OH$  обладают ярко выраженными восстановительными ( $E^0(e_{aq}^-/1/2H_2) = -2,9\text{ В}$ ) и окислительными ( $E^0(OH/H_2O) = 2,8\text{ В}$ ) свойствами соответственно. Поэтому при облучении водных растворов многих солей в результате быстрых реакций одноэлектронного восстановления ионов металлов гидратированными электронами



или одноэлектронного окисления их радикалами  $OH$

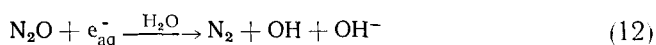


могут быть получены химически очень активные короткоживущие ионы металлов в промежуточных состояниях окисления.

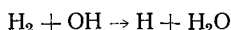
Природа и свойства этих ионов в жидких растворах успешно изучаются методом импульсного радиолиза с помощью быстрой регистрации оптических спектров, а также вызванного их образованием изменения электропроводности среды [53—58]<sup>1</sup>. При низкотемпературном радиолизе замороженных водных растворов солей (обычно при 77 К) возникающие в реакциях (10) и (11) ионы металлов устойчивы и исследуются стационарными методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии [57]. Условия экспериментов могут быть подобраны таким образом, что в системе будут осуществляться преимущественно реакции окисления или восстановления. Для этого в водный раствор вводят соответствующие акцепторы  $e_{aq}^-$  или  $OH$ , в результате реакций с которыми происходит «трансформация» восстановителя ( $e_{aq}^-$ ) или окислителя ( $OH$ ) в окислитель или восстановитель соответственно.

<sup>1</sup> Основы метода импульсного радиолиза и различные экспериментальные приемы, позволяющие определять физико-химические параметры короткоживущих частиц, подробно рассмотрены в специальной монографии [54].

Так, при насыщении раствора  $N_2O$  имеет место реакция



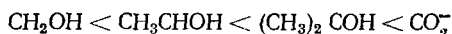
в результате которой  $e_{aq}^-$  трансформируется в радикал  $OH$ . При насыщении раствора молекулярным водородом под высоким давлением основная часть радикалов  $OH$  генерирует активные восстановители — атомы водорода:



Чаще всего, однако, применяют добавки органических соединений  $RH$  (спирты, формиат-ионы и т. д.), которые реагируют с  $OH$ , образуя органические радикалы  $R$ :



Восстанавливающая способность последних возрастает в ряду [58]:



Уже в первых экспериментах, выполненных методом импульсного радиолиза в 1963—1965 гг. [59—67], было показано, что  $e_{aq}^-$  действительно активно восстанавливают многие ионы металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и т. д.) в деаэрированных нейтральных водных растворах их солей. Позднее были проведены более детальные исследования механизма реакций восстановления металлов, природы и свойств возникающих частиц в случае водных растворов  $Zn^{2+}$  [68—70],  $Cd^{2+}$  [68, 69, 71, 72],  $Hg^{2+}$  и соединений ртути [73—82],  $Ga^{3+}$  [83, 84],  $In^{3+}$  [83],  $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$  [85—89],  $Pb^{2+}$  [90, 91],  $Bi^{3+}$  [92],  $Mn^{2+}$  [93],  $Ni^{2+}$  [68, 69, 94],  $Co^{2+}$  [68, 69],  $Cu^{2+}$  [95, 96],  $Ag^+$  [97—99],  $Au^{3+}$  [100, 101], соединений  $Pt$  [102—105] и  $Pd$  [106].

Помимо перечисленных элементов методом импульсного радиолиза исследованы некоторые лантаниды и актиниды в неустойчивых состояниях окисления, а также многие комплексные соединения (см. монографии [53, 54]). Установлено, что большинство реакций  $e_{aq}^-$  с аквакомплексами и хлоридными комплексами металлов являются диффузионно-контролируемыми ( $10^9$ — $10^{10}$  л/моль·с). Реакционная способность понижается при замещении молекул воды в координационной сфере иона металла на такие лиганды, как  $OH^-$ ,  $NH_3$ , этилендиамин, глицин и др. При этом отмечается интересная особенность, заключающаяся в том, что константа скорости реакции  $e_{aq}^-$  с  $M^{n+}$  резко уменьшается при замещении лигандом последней молекулы воды [67]. По-видимому, это вызвано тем, что молекула воды выполняет роль своеобразного переносчика электрона от  $e_{aq}^-$  к иону металла, являясь одновременно частью гидратной сферы  $e_{aq}^-$  и иона металла. Поэтому многие лиганды как бы изолируют ион металла от его восстановления  $e_{aq}^-$ .

## 2. Оптические свойства

Ионы металлов в неустойчивых состояниях окисления, как правило, обнаруживают оптическое поглощение в ультрафиолетовой области. Оно характеризуется высокими значениями коэффициента экстинкции (табл. 1). Спектр поглощения аквакомплексов металлов с электронной конфигурацией внешних оболочек вида  $(N-1)d^{10}Ns^1$ , где  $N$  — номер

ТАБЛИЦА 1

Характеристики оптического поглощения металлов в неустойчивых состояниях окисления в водных растворах ( $\lambda$ , нм;  $\epsilon$ , л·моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>)

Частица	pH	$\lambda_{\text{макс}}$	$10^{-3} \epsilon$	Ссылки
Ag <sup>0</sup>	5—7	360	—	[66, 97]
Zn <sup>+</sup>	5—7	300	7,5	[68]
Zn <sup>+</sup>	5—7	300	13	[70]
Cd <sup>+</sup>	3—7	300	13	[68]
Hg <sup>+</sup>	2—4,3	255	14	[74]
HgOH	5,5—7,0	233; 265 пл.	10; 5 пл.	[76]
HgCl	1—7	245; 330 пл.	7,5; 2,3 пл.	[75]
HgBr	1—7	280; 350 пл.	5,1; 4,3 пл.	[78]
HgI	1—7	360	5,5	[79]
HgCN	1—7	285	(3,5—3,8)	[77, 81]
HgCNS	1—7	415	4,4	[81]
Hg <sub>2</sub> (I)	1—3,5	285; 300 пл.	14; 9	[82]
Ga <sup>2+</sup>	≤2,3	265	6,4	[83, 84]
GaOH <sup>+</sup>	2,9—3,9	265; 300 пл.	5,7	[84]
In <sup>2+</sup>	≤2,0	~250	20	[83]
Tl <sup>2+</sup>	≤1,0	≤225	12	[86]
TiOH <sup>+</sup>		≤250; 360 пл.	3,0	[89]
TiCl <sup>+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	263; 342 пл.	7,7; 4,4 пл.	[87]
TiCl <sub>2</sub>	1 M HClO <sub>4</sub>	280; 342 пл.	6,4; 4,7 пл.	[87]
TiCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	304; 362 пл.	10; 9,3 пл.	[87]
Pb <sup>+</sup>	3—4	300	3,0	[90, 91]
Pb <sup>3+</sup>	3—4	200		[91]
Bi <sup>2+</sup>	5—7	335		[92]
Co <sup>+</sup>	5—7	320; 375	2,3 (311 нм)	[68]
Ni <sup>+</sup>	5—7	300	3,6; 6	[68, 94]
Cu <sup>3+</sup>	2	265	1,1	[66, 95]
CuOH <sup>+</sup>	5,7	295	5,7	[95]
Mn <sup>+</sup>	5—7	~300		[63]
Mn <sup>3+</sup>	5—7	≤250	2,1 (258 нм)	[93]
AuCl <sub>2</sub>	≤2	270	5	[101]
AuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≤2	260	8	[101]
AuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	≤2	330	5	[101]
Pt(III)	1—13, Cl <sup>-</sup>	410	~3,5	[102, 103]
Pt(III)	7, Cl <sup>-</sup>	450	2,8	[103]
Pt(I)	1—12, Cl <sup>-</sup>	310	~3	[102, 103]
Pt(I)	12, CN <sup>-</sup>	360; 295 пл.	8,4 (360 нм)	[102]
Pd(I)	7, Cl <sup>-</sup>	~340		[106]
Pd(III)	7, Cl <sup>-</sup>	320	4,7	[106]
Pd(III)	1 M HCl	340	18	[106]

периода (Ag<sup>0</sup>, Zn<sup>+</sup>, Ga<sup>2+</sup> и т. д.) представляет собой одиночную колоколообразную полосу. Для ионов, имеющих изоэлектронную структуру, т. е. для ионов элементов одного периода, наблюдается смещение полосы поглощения в более коротковолновую УФ-область по мере увеличения заряда аквакомплекса. При этом прослеживается близкая к линейной зависимость энергии оптического перехода ( $E_{\lambda_{\text{макс}}}$ ) от заряда иона [107, 108].

Поглощение аквакомплексов металлов *s*- и *p*-блоков, т. е. элементов подгрупп IB—VB периодической системы Менделеева, находящихся в электронном состоянии <sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> (неспаренный электрон расположен на *s*-орбитали) обусловлено переходом  $a_{1g}^* \rightarrow t_{1u}^*$  [108]. Такой переход качественно интерпретируется как перенос электронной плотности от

центрального иона металла к лигандам. При этом для октаэдрической структуры аквакомплекса в полуэмпирическом варианте метода МО установлен значительный вклад ковалентной составляющей в образование химической связи  $M-OH_2$ . Вклад ковалентности возрастает с увеличением заряда центрального иона металла.

Для хлоридных комплексов металлов групп IB—VB металлов наблюдается совокупность полос поглощения, обусловленных переходами  $2t_{1u} \rightarrow a_{1g}^*$  и  $3t_{1u} \rightarrow a_{1g}^*$  (октаэдрическая структура комплекса), т. е. электрон фактически переносится с лигандов на центральный атом. В отличие от аквакомплекса энергия оптического перехода ( $E_{\lambda_{\max}}$ ) уменьшается для изоэлектронной серии ионов металлов с ростом формального состояния окисления [109].

В оптических спектрах гидроксокомплексов  $MOH^{m+}$  (где  $m = [(n-1) \pm 1]$ ) происходит расщепление основной полосы, характерной для ионов  $M^{(n \pm 1)+}$  (табл. 1). Аналогичная картина обнаруживается и для соединений  $HgX$  (где  $X=Cl, Br, I, CN$ ) [81].

### 3. Состояние ионов металлов в водных растворах

Ионы металлов в водных растворах образуют с молекулами воды или присутствующими анионами комплексы, состав и структура которых определяются в значительной мере природой и концентрацией аниона и величиной pH. Восстановление или окисление иона металла изменяет его электронную конфигурацию. Это часто приводит к изменению координационного числа, поляризуемости и других взаимосвязанных характеристик иона. В табл. 2 сопоставлены значения кристаллографических

ТАБЛИЦА 2

Кристаллографические радиусы ионов металлов групп IB—IVB [108]

$M^{n+}$	Cu <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>
$r(M^{n+})$	0,96	0,74	0,62	0,53	1,26	0,97	0,81	0,71	1,37	1,10	0,95	0,84
$M^{(n-1)+}$	Cu <sup>0</sup>	Zn <sup>+</sup>	Ga <sup>2+</sup>	Ge <sup>3+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Cd <sup>+</sup>	In <sup>2+</sup>	Sn <sup>3+</sup>	Au <sup>0</sup>	Hg <sup>+</sup>	Tl <sup>2+</sup>	Pb <sup>3+</sup>
$r(M^{(n-1)+})$	1,278	1,063	0,908	0,791	1,445	1,224	1,059	0,934	1,442	1,244	1,094	0,975

радиусов ионов металлов групп IB—IVB в высшем состоянии окисления (электронная конфигурация  $(N-1)d^{10}$ ) и в состоянии окисления на единицу меньше (электронная конфигурация  $(N-1)d^{10}Ns^1$ ). В последнем случае для изоэлектронных серий радиус вычислялся [108] по уравнению Полинга [110]:

$$r_Z = \frac{C_{N-}}{Z_{\text{эфф}}^*} Z^{-2/(N_B-1)}$$

Здесь  $Z_{\text{эфф}}^*$  — эффективный заряд ядра,  $Z$  — порядковый номер элемента,  $N_B$  — борновский коэффициент отталкивания, а  $C_N$  — постоянный коэффициент для изоэлектронных серий ионов элементов 4, 5, 6 периодов, определяемый из известных радиусов  $Cu^0$ ,  $Ag^0$  и  $Au^0$ . Поскольку  $r(M^{(n-1)+}) > r(M^{n+})$ , то естественно ожидать, что кислотно-основные свойства ионов металлов в необычных состояниях окисления будут отличаться от аналогичных свойств металлов в высших состояниях окисления. Изменится также их способность к образованию комплексов с

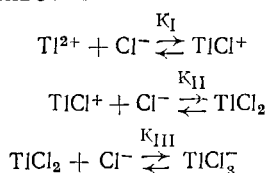
ТАБЛИЦА 3

Константы устойчивости хлоридных комплексов для Tl(I), Tl(II) и Tl(III) в водных растворах

Комплекс	Среда	$K_I$	$K_{II}$	$K_{III}$	$K_{IV}$	Ссылки
$TlCl_3^{2-}$	4 M $NaClO_4$	0,8	0,2	0,1	—	[111]
$TlCl_3^-$	1 M $HClO_4$	$6,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	13	—	[87]
$TlCl_4^-$	0,5 M $HClO_4$	$5,2 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	553	44	[112]

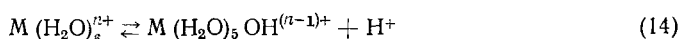
растворенными лигандами и другие свойства. Исследования, выполненные методом импульсного радиолиза, подтверждают такой вывод.

В работе [87] исследованы хлоридные комплексы  $Tl(II)^2$  и рассчитаны константы их устойчивости



Значения констант приведены в табл. 3, где они сравнены с соответствующими константами для стабильных форм Tl(I) и Tl(III). Видно, что с увеличением заряда центрального иона таллия величина константы устойчивости сильно возрастает. Аналогичным образом изменяется и склонность ионов металлов гидролизываться в водных растворах.

Например, величины рК реакции



для частиц  $Hg^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $Tl^{3+}$  составляют 3,5; 2,6; и 1,3 соответственно [113]. В то же время значения рК для ионов  $Hg^+$ ,  $Ga^{2+}$  и  $Tl^{2+}$  равны 5,1 [75];  $\geq 3,3$  [84] и 4,6 [88]. Таким образом, способность ионов металлов после их одноэлектронного восстановления к замещению молекул воды в координационной сфере на ионы  $OH^-$  снижается, т. е. они гидролизуются в меньшей степени, чем ионы в более высоком состоянии окисления. Напротив, ионы  $Cu^{3+}$ , полученные в результате окисления  $Cu^{2+}$  радикалами  $OH^\cdot$  по реакции (11), более легко гидролизуются, чем ионы  $Cu^{2+}$ . Значение рК реакции (14) для  $Cu^{3+}$  составляет  $\sim 2,9$  [64, 95], т. е. заметно меньше рК для  $Cu^{2+}$ , равного 7,5 [113].

Следует подчеркнуть, что образование на промежуточных стадиях ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления практически всегда предполагает влияние рН и концентрации анионов на кинетику суммарного электродного процесса. Это может быть обусловлено существенно иными кислотно-основными свойствами ионов металлов в необычных состояниях окисления по сравнению со свойствами их в обычных состояниях окисления. На примеры, подтверждающие такой вывод, мы указывали выше в случае реакций разряда — ионизации In [28, 29] и Bi [30] на амальгамном электроде. Адсорбция анионов  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др. на поверхности электрода и образование комплексов с металлами в растворе оказывают влияние на кинетику электрохимического акта. Предполагается, например, что адсорбция  $OH^-$ -групп на электроде облегчает выход Fe [114—116], Ni [117] и Co

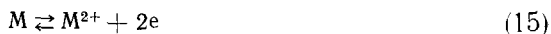
<sup>2</sup> Здесь и в дальнейшем в скобках римскими цифрами указывается степень окисления элемента.

[118] в раствор через промежуточное образование гидроксокомплексов  $\text{MOH}$ , т. е. ионы  $\text{OH}^-$  благоприятствуют стадийному протеканию процессов растворения металлов (см. обзоры [49—51]).

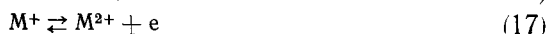
Устойчивость ионов металлов в необычных состояниях окисления в водных растворах определяется природой лиганда и степенью закомплексованности иона. Так, константа скорости реакций диспропорционирования ионов  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})^+$  и  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  заметно возрастает с увеличением числа гидроксильных групп в координационной сфере [89]. Аналогичное влияние оказывают ионы  $\text{Cl}^-$  в случае хлоридных комплексов  $\text{Ti}(\text{II})$  [87] и  $\text{Au}(\text{II})$  [101]. Таким образом, изменяя значение pH или концентрацию анионов в растворе, можно влиять на устойчивость ионов металла в необычном состоянии окисления, на их стационарную концентрацию и тем самым на кинетику электродного процесса.

#### 4. Окислительно-восстановительные потенциалы

Первопричиной стадийного протекания сложного электрохимического процесса являются неодинаковые термодинамические условия для осуществления каждого составляющего его акта; т. е. если окислительно-восстановительные потенциалы пар  $\text{M}^+/\text{M}$  и  $\text{M}^{2+}/\text{M}^+$  в суммарном электродном процессе



заметно отличаются, то имеются основания ожидать, что скорости реакций ионизации — разряда



будут также отличаться. Конечно, следует учитывать и то, что в общем случае вероятность перехода нескольких электронов в одном элементарном акте должна быть меньшей, чем вероятность одноэлектронного перехода. Кроме того, энергии активации одностадийного разряда ионов  $\text{M}^{2+}$  могут оказаться существенно выше, чем стадийного процесса, протекающего с образованием промежуточной частицы  $\text{M}^+$  [3]. Скорость самой медленной стадии будет лимитировать электродный процесс. При этом, как это обычно делается, мы предполагаем, что отсутствуют диффузионные затруднения, т. е. что диффузия реагентов протекает быстро и их концентрации у поверхности и в объеме одинаковы. Для рассматриваемой нами реакции ионизации — разряда металла скорости стадий (16) и (17) анодного и катодного процессов даются выражениями (6) и (7) соответственно.

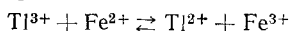
Для определения окислительно-восстановительного потенциала реакции



необходимо знать константу ее равновесия  $K_p = k_+/k_-$ . Поскольку ионы металлов в необычных состояниях окисления являются весьма активными и короткоживущими частицами, то реакции с их участием, как правило, необратимы и одновременное определение  $k_+$  и  $k_-$  удастся осуществить в весьма ограниченном числе случаев. Наиболее часто можно определить константу скорости прямой реакции, например реакций восстановления ионов металлов или их окисления радикалами  $\text{OH}$  с образованием ионов в неустойчивых состояниях окисления, а также последующего их диспропорционирования или взаимодействия с какими-либо соединениями. Кроме того, всегда имеются трудности при одновре-

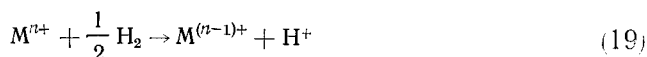
менном измерении концентраций нескольких реагентов быстрой реакции (18), обусловленные перекрыванием их оптических спектров, что существенно усложняет определение  $K_p$ .

Константа равновесия реакции



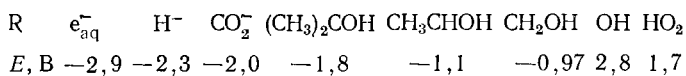
в работе [86] определена равной  $4,1 \cdot 10^{-8}$  в 1 М растворе  $\text{HClO}_4$  и из известного значения потенциала  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  определен потенциал пары  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  (0,3 В). В работе [119] изучены реакции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  с  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Используя принятые значения константы скорости обмена  $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+}$  и  $\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{+}$ , на основе теории Маркуса [120, 121] определены  $K_p$  и рассчитаны  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{+}) = -(2,0 \pm 0,4)$  В и  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^{+}) = -(1,8 \pm 0,4)$  В. Систематические определения потенциалов металлов в необычных состояниях окисления осуществлены приближенными теоретическими и экспериментальными методами.

Для термодинамического расчета окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$  необходимо определить свободную энергию  $\Delta F$  реакции



Для этого рассматриваются составляющие ее стадии, свободные энергии для каждой из которых, исключая стадию гидратации иона  $\text{M}^{(n-1)+}$ , известны. Авторы работы [122] предположили, что для реакции (19), где  $\text{M}^{n+}$  — двухвалентный катион, значение  $\Delta G_{\text{гидр}}(\text{M}^{n+})$  будет следовать той же зависимости от ионного радиуса, как и в случае щелочных металлов. Кроме того, поскольку сами значения радиусов для  $\text{M}^{n+}$  известны не были, то их также находили приближенным способом. Так, радиус иона  $\text{Zn}^{2+}$  принимался средним между значениями радиусов иона  $\text{Cu}^{+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Тогда потенциал  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{+})$  получался из двух значений, соответствующих окислительно-восстановительным потенциалам для щелочных металлов с радиусами, равными радиусам  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{+}$ . Аналогично для  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  нижние значения  $r_i$  принимались равными радиусам ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , а верхние — радиусам ионов  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Tl}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$  и  $\text{Cs}^{+}$  соответственно. В случае  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  предполагалось, что их радиусы те же, что и радиусы ионов этих металлов в двухвалентном состоянии.

В табл. 4 приведены полученные таким образом значения  $E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+})$ . Оценочный характер таких расчетов достаточно очевиден. Тем не менее, в ряде случаев имеется качественное согласие с опытными данными. Так например,  $e_{\text{aq}}^-$  действительно восстанавливает  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , но не реагирует с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . В то же время найденные значения  $E^0$  для  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  не согласуются с тем фактом, что указанные ионы с высокими константами скорости реагируют с  $e_{\text{aq}}^-$ . Поэтому более перспективным, по-видимому, следует считать приближенный метод экспериментальной оценки значений потенциалов. С этой целью изучаются их реакции с радикалами R, значения потенциалов ( $E$ ) которых уже известны:



Исследование методом импульсного радиолиза водных растворов  $\text{Zn}^{2+}$  показывает [70], что  $e_{\text{aq}}^-$  реагирует с  $\text{Zn}^{2+}$  с образованием  $\text{Zn}^{+}$ . В то же время атом H либо восстанавливает очень медленно, либо вооб-

ТАБЛИЦА 4

## Окислительно-восстановительные потенциалы ионов металлов в неустойчивых состояниях окисления

$M^{n+}$	Расчет [122]			Опыт
	$r(M^{(n-1)+}), \text{ \AA}$	Энергия гидратации $M^{(n-1)+}$ , ккал/г-ион	$E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+}), \text{ В}$	$E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+}), \text{ В}$
$Zn^{2+}$	0,74—0,96	112—98	—(2,5÷3,2)	—(2,4±0,2) [70] *; —(2,0±0,4) [119]
$Cd^{2+}$	0,97—1,26	98—84	—(1,9÷2,5)	—(1,9±0,1) [72]; —(1,8±0,4) [119]
$Hg^{2+}$	—	—	—	—(1,4±0,3) **
$Ga^{3+}$	—	—	—	~ -0,65 [123]
$In^{3+}$	—	—	—	~ -0,45 [123]
$Tl^{3+}$	—	—	—	+0,3 [86]
$Sn^{4+}$	—	—	—	+0,7 [124]
$Pb^{2+}$	1,20—1,40	78—69	—(1,1÷1,5)	—(1,0±0,1) [90]
$Pb^{4+}$	—	—	—	+ (1,8±0,3) **
$Mn^{2+}$	0,8	108	—3,1	~ -2,0 [63, 93] *
$Fe^{2+}$	0,76	110	—3,1	—(2,7±2,3) [63, 125] *
$Co^{2+}$	0,74	112	—3,1	≥ -2,7 [63, 68, 69] *
$Ni^{2+}$	0,72	113	—2,7	—2,7 [94]
$Mg^{2+}$	0,65—0,95	118—98	—(4,0÷4,8)	< -2,7 [53, 67] *
$Ca^{2+}$	0,99—1,33	97—81	—(4,8÷5,5)	< -2,7 [53, 67] *
$Ba^{2+}$	1,35—1,69	80—68	—(4,6÷5,1)	< -2,7 [53, 67] *

\* Получено на основании литературных данных о реакциях  $M^{n+}$  с  $e^-_{aq}$  и органическими радикалами.

\*\* Получено на основании зависимости  $E^0$  от заряда иона в периоде и группе (рис. 1).

ще не восстанавливает  $Zn^{2+}$ . Из этого можно заключить, что значение  $E^0(Zn^{2+}/Zn^+)$  по абсолютной величине меньше —2,9В и близко —2,3В. С определенным основанием можно принять его равным —(2,4±0,2)В, что находится в согласии с рассчитанным в [119] значением —(2,0±±0,4)В.

Ион  $Cd^{2+}$  восстанавливается помимо  $e^-_{aq}$  также под действием Н и радикала  $CO_2^-$ , но не восстанавливается спиртовыми радикалами. Более того, показано, что они окисляют  $Cd^{2+}$ ; на основании этого сделан вывод о том, что  $E^0(Cd^{2+}/Cd^+) \sim 1,9В$  [72]. В табл. 4 приведены для металлов в водных растворах значения потенциалов, определенные таким образом.

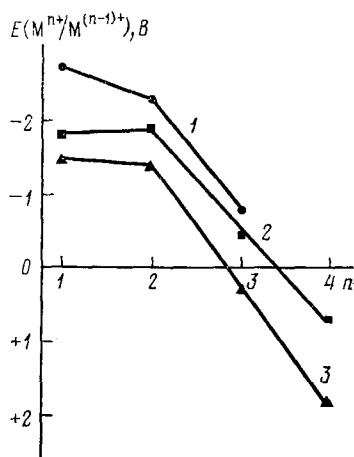
На рисунке показано изменение этих потенциалов для изоэлектронных серий ионов металлов 4, 5 и 6 периодов от величины заряда. Первыми членами этих серий являются медь, серебро и золото соответственно. Приводимые обычно для них окислительно-восстановительные потенциалы относятся к реакциям на металлическом электроде [123]. В случае атомов металла, возникающих в объеме раствора, потенциал должен быть исправлен на свободную энергию сублимации при комнатной температуре — $\Delta G_{суб}^0$ . Вычитание  $\Delta G_{суб}^0/e$  (где  $e$  — заряд) из  $E^0(M^+/M_{тв})$  приводит к следующим значениям  $E^0(M^+/M_{ат})$  для меди, серебра и золота соответственно: —2,7; —1,8 и —1,5 В.

Из рисунка следует, что в пределах одной подгруппы, т. е. для изоэлектронных ионов, величина  $E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+})$  закономерно возрастает с увеличением номера периода. Кроме того, в пределах одного периода, т. е. для изоэлектронных ионов, значение  $E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+})$  сильно возрастает с повышением заряда катиона. Так, например, ионы металлов в электронном состоянии  $^2S_{1/2}$ , т. е. имеющие неспаренный электрон на

s-орбитали, которые находятся во второй подгруппе ( $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Cd}^+$  и  $\text{Hg}^+$ ), являются сильными восстановителями, а в четвертой подгруппе ( $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{3+}$ ) проявляют свойства эффективных окислителей.

Установленный ход зависимости  $E^0$  от положения элемента в периоде и группе позволяет предсказать или уточнить значения потенциалов. Так, можно предполагать, что значение  $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+)$  должно составлять  $-(1,4 \pm 0,3)$  В, а  $E^0(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{3+}) = +(1,8 \pm 0,3)$  В. Поскольку  $E^0(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) = 1,7$  В [123], то мы можем рассчитать потенциал  $E^0(\text{Pb}^{3+}/\text{Pb}^{2+})$ . Он оказывается равным  $+(1,6 \pm 0,3)$  В. Это согласуется с ранее сделанным выводом о том, что значение этого потенциала находится между 1,5 и 2,6 В, поскольку при  $\text{pH} \sim 4$   $\text{Pb}^{2+}$  окисляются радикалами  $\text{OH}\cdot$ , но не окисляются или окисляются крайне медленно радикалами  $\text{NO}_2$  [91].

Зависимости окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$  от заряда  $n$  для металлов 4 периода — Cu, Zn, Ga (1); 5 периода — Ag, Cd, In, Sn (2) и 6 периода — Au, Hg, Tl, Pb (3) и (см. текст)



Таким образом, выводы об образовании на промежуточных этапах электрохимических процессов ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления ( $\text{Zn}^+$ ,  $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Ga}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^+$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$  и многих других) находят свое подтверждение в радиационно-химических экспериментах.

#### IV. РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В НЕОБЫЧНЫХ И НЕУСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Особенности химических реакций ионов металлов в промежуточных состояниях валентности друг с другом или с присутствующими в растворе соединениями могут определять кинетику электродного процесса. Методом импульсного радиоллиза в последние годы изучены подобные реакции, протекающие в объеме раствора.

##### 1. Реакции диспропорционирования и димеризации

Условием протекания в системе реакции диспропорционирования, как и любой другой химической реакции, является выигрыш в энергии, т. е.  $\Delta G$  должно быть меньше нуля. Рассмотрим два варианта изменения величин окислительно-восстановительных потенциалов при увеличении степени окисления металла. В первом варианте последовательное увеличение степеней окисления требует все больших затрат энергии, т. е. отрыв каждого следующего электрона становится все более энергоемким. Естественно, что при этом окислительно-восстановительный потенциал последовательно возрастает. Нетрудно видеть, что в

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости (л/моль·с) реакций рекомбинации ионов металлов в неустойчивых состояниях в водных растворах

Реакция	pH	$2k \cdot 10^{-9}$	Ссылки
$2Zn^{+} \rightarrow Zn^0 + Zn^{2+}$	5—7	0,3	[70]
$2Cd^{+} \rightarrow Cd_2^{2+}$	5—7	3,0	[72]
$2Hg(I) \rightarrow Hg_2^{2+}$	1,9	8,0	[73]
То же	2,0	4,5	[74]
»	4,3	5,2	[74]
»	2,4	4,2	[80]
»	4,8	3,5	[80]
»	9,8	8,6	[80]
»	10,2—10,8	11,5	[80]
$2HgOH \rightarrow Hg_2(OH)_2$	5—7	4,4	[76]
$2HgCl \rightarrow Hg_2Cl_2$	~7	8,0	[75]
$2HgBr \rightarrow Hg_2Br_2$	5—7	8,0	[78]
$2HgI \rightarrow Hg_2I_2$	5—7	5,0	[79]
$2HgCNS \rightarrow Hg_2(CNS)_2$	~7	6,0	[82]
$2HgCN \rightarrow Hg_2(CN)_2$	5—7	12	[77]
$2Ga(II) \rightarrow Ga(I) + Ga(III)$	2,4—3,0	8,1	[83,84]
$2In(II) \rightarrow In(I) + In(III)$	2,0—2,4	18	[83]
$2Tl^{2+} \rightarrow Tl^{+} + Tl^{3+}$	1 M HClO <sub>4</sub>	0,12	[85]
То же	»	0,19	[86]
$2TlOH^{+} \rightarrow Tl(I) + Tl(III)$	>5	5,0	[88]
То же	»	3,7	[89]
$2Tl(OH)_2 \rightarrow Tl(I) + Tl(III)$	>8	6,3	[89]
$2Pb^{+} \rightarrow Pb^0 + Pb^{2+}$	~5	0,17	[90]
$2PbH^{+} \rightarrow H_2 + Pb^{2+} + Pb$	~5	0,4	[90]
$Ag^0 + Ag^{+} \rightarrow Ag_2^{+}$	5—7	$k=5,9$	[97]
$2Ag^{2+} \rightarrow Ag^{+} + Ag^{3+}$	5—7	3,8	[97]
$Tl^0 + Tl^{+} \rightarrow Tl_2^{+}$	1 M HClO <sub>4</sub>	$k>100$	[85]
$2Au^0 \rightarrow Au_2$	1—2	5,0	[100]
$2AuCl_2 \rightarrow Au(I) + Au(III)$	1—2	1,4	[101]
$2Au(Cl_3)^{-} \rightarrow Au(I) + Au(III)$	1—2	0,86	[101]
$2Au(Cl_4)^{2-} \rightarrow Au(I) + Au(III)$	1—2	0,025	[101]
$2Pt(I) \rightarrow Pt^0 + Pt(II)$	5—7	4,1	[102]
То же	1—2	2,5	[102]
$2PtCl_4^{-}Cl^{-} \rightarrow PtCl_4^{2-} + PtCl_6^{2-}$	~2	~1	[103]

данной ситуации реакция диспропорционирования

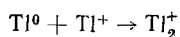
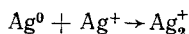


становится невозможной. Действительно, переход  $M^{(n-1)+}$  в более высокую степень окисления  $M^{n+}$  не произойдет, поскольку экзотермичность перехода  $M^{(n-1)+} \rightarrow M^{n+}$  меньше эндотермичности перехода  $M^{(n-1)+} \rightarrow M^{(n-2)+}$ . Во втором варианте переход  $M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+}$  требует большей затраты энергии, чем переход  $M^{(n-1)+} \rightarrow M^{(n-2)+}$ , т. е.  $E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+}) > E^0(M^{(n-1)+}/M^{(n-2)+})$ . В этом случае реакция диспропорционирования становится возможной, поскольку в системе происходит выигрыш энергии ( $\Delta G < 0$ ).

Таким образом, условием протекания реакции диспропорционирования является инверсия уровней потенциальной энергии системы. Сопоставление данных табл. 4 с известными потенциалами металлов для стабильных валентных форм [123] показывает, что для большинства металлов в промежуточных неустойчивых состояниях окисления обнаруживается такая инверсия уровней и это создает благоприятные предпосылки для быстрого исчезновения таких ионов за счет реакции диспропорционирования. Действительно, исследования методом импульсного

радиолиза гибели ионов металлов в необычных состояниях окисления показывают, что их рекомбинация сопровождается наиболее часто диспропорционированием (табл. 5).

Исключение, по-видимому, составляют ионы металла, имеющие один неспаренный электрон на  $s$ - или  $p$ -орбиталях и невысокий заряд (0 или +1) — это  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Cd}^+$  и  $\text{Hg}^+$  (электронная оболочка имеет конфигурацию  $(N-1)d^{10}Ns^1$ ) и  $\text{Tl}^0$  и  $\text{Pb}^+$  (оболочка  $(N-1)d^{10}Ns^2Np^1$ ). Для указанных частиц характерным является образование димеров с обобществлением неспаренных электронов на  $\sigma_s$ - или  $\sigma_{p_z}$ -связях. Так, ионы  $\text{Cd}^+$  и  $\text{Hg}^+$  с высокими константами скорости рекомбинируют, образуя  $\text{Cd}_2^{2+}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Более удивительной является способность  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Hg}^+$  и других указанных ионов металла к образованию неустойчивых димерных частиц типа  $\text{Cd}_2^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{3+}$  и др., в которых связь между атомами осуществляется одним электроном (половинная химическая связь). Так, установлено, что атомы  $\text{Ag}^0$  [97—99] и  $\text{Tl}^0$  [85—89], образующиеся при восстановлении ионов  $\text{Hg}^+$  и  $\text{Tl}^+$  ( $\geq 10^{-5}$  М) гидратированными электронами, исчезают вследствие протекания реакции псевдопервого порядка:

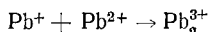


При низкотемпературном (77 К) радиолизе водных растворов  $\text{Ag}^+$  получены методом ЭПР прямые доказательства существования ионов  $\text{Ag}_2^+$  [126—128]. В работе [69] методом импульсного радиолиза установлено влияние исходной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на процесс гибели  $\text{Cd}^+$  в водных растворах, содержащих метиловый спирт. Исчезновение ионов  $\text{Cd}^+$  в растворах 0,1 М  $\text{Cd}^{2+}$  происходит по реакции псевдопервого порядка. После полного исчезновения поглощения, соответствующего ионам  $\text{Cd}^+$ , обнаруживается относительно долгоживущее поглощение при 280 нм. Какого-либо мнения о природе этого поглощения авторы [69] не высказывают. Нам представляется возможным, что в указанных условиях ионы  $\text{Cd}^+$  реагируют с ионами  $\text{Cd}^{2+}$ :



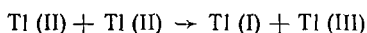
Образование парамагнитных димерных ионов  $\text{Cd}_2^{3+}$  зафиксировано методами ЭПР и оптической спектроскопии в  $\gamma$ -облученных при 77 К водных стеклообразных растворах, содержащих 0,1 М  $\text{CdSO}_4$  [129, 130]. Максимум оптического поглощения  $\text{Cd}_2^{3+}$  в твердой матрице также находится при  $\sim 280$  нм. Стабилизация этого иона, по-видимому, осуществляется в результате обобществления одного неспаренного электрона на  $\sigma$ -связи  $\text{Cd}—\text{Cd}$ . Константа скорости реакции (21), очевидно, существенно меньше, чем реакции рекомбинации ионов  $\text{Cd}^+$ . Поэтому процесс (21) преобладает только при высоких концентрациях ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Существование частиц  $\text{Hg}_2^{3+}$  также установлено методом ЭПР и оптической спектроскопии при низкотемпературном  $\gamma$ -радиолизе водных растворов  $\text{Ag}^{2+}$  [129, 130].

Ионы  $\text{Pb}^+$  имеют изоэлектронную с  $\text{Tl}^0$  структуру и поэтому можно ожидать, что при высоких концентрациях ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе они будут исчезать по реакции



Для жидких водных растворов данные об этой реакции отсутствуют, но в условиях низкотемпературного  $\gamma$ -радиолиза водных кислых и щелочных растворов  $\text{Pb}^{2+}$  образование частицы  $\text{Pb}_2^{3+}$  зафиксировано оптическим методом [131, 132].

Для ионов  $Ga^{2+}$ ,  $In^{2+}$ ,  $Tl^{2+}$  и других образование димеров при их рекомбинации не является характерным, что, по-видимому, связано с преобладанием электростатического отталкивания. Согласно [83, 84], гибель  $Ga^{2+}$  и  $In^{2+}$  происходит по реакции второго порядка и обусловлена их диспропорционированием или взаимодействием с радикалами  $OH\cdot$ . Реакции  $Tl$  (II) исследованы при импульсном радиолизе водных дезаэрированных растворов, содержащих  $Tl$  (I) и  $Tl$  (III) [85—89]. В этих условиях в реакциях  $e_{aq}^-$  с  $Tl$  (III) и  $OH\cdot$  с  $Tl$  (I) образуются только  $Tl$  (II). Показано, что последние исчезают в результате реакции



на константу скорости которой существенное влияние оказывает наличие в растворе ионов  $Cl^-$  [87], а также величина pH [88, 89]. Ионы  $Pb^{2+}$  диспропорционируют с образованием  $Pb^0$ , которому соответствует поглощение с  $\lambda_{\max} < 250$  нм [90].

Гибель ионов переходных металлов в неустойчивых состояниях окисления ( $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  и др.) в отсутствие акцепторов радикалов  $OH\cdot$  происходит по механизму реакции второго порядка [62—67, 93, 94], по-видимому, в результате взаимодействия друг с другом и с радикалом  $OH\cdot$ . В присутствии органических соединений — акцепторов радикалов  $OH\cdot$ , процесс гибели моновалентных ионов происходит в более сложных реакциях и приводит к образованию промежуточных металлорганических соединений.

## 2. Реакции с неорганическими соединениями

Влияние различных добавок на кинетику электродных процессов и, в частности, на коррозию металлов может быть связано с особенностями реакций ионов металлов в неустойчивых состояниях с этими добавками. Механизм реакций  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и многих других ионов металлов с различными неорганическими соединениями ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_3^-$  и т. д.) изучен с помощью метода импульсного радиолиза [65, 69, 70, 133—138]. Показано, что ионы металла восстанавливают их с достаточно высокими скоростями. В табл. 6 приведены значения констант скоростей реакций ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с некоторыми неорганическими соединениями в водных растворах, которые сопоставлены с соответствующими значениями констант для таких активных восстановителей, как  $e_{aq}^-$  и  $H\cdot$ .

По своей способности реагировать с неорганическими окислителями ионы металлов могут быть расположены в следующем порядке:  $Zn^{2+} \geq Cd^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+} \geq Cr^{2+} > Cu^{2+}$ . Однако нередко исключения из предлагаемой последовательности. Так, с молекулярным  $O_2$  ион  $Ni^{2+}$  взаимодействует практически столь же быстро, как  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , а  $Co^{2+}$  реагирует даже с большей скоростью. Реакционная способность определяется электронной структурой ионов, природой акцептора и механизмом конкретной окислительно-восстановительной реакции. В ионах  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  электрон локализуется на внешней s-орбитали, где он заметно распространяется и на внешнюю сферу. Вследствие этого указанные ионы являются хорошими восстановителями. Однако при переходе от  $Zn^{2+}$  к  $Cd^{2+}$  уже отмечается некоторое снижение реакционной способности по отношению ко многим окислителям (см. табл. 6).

В еще более заметной степени это уменьшение характерно для  $Hg^{2+}$ . Так, согласно [80], константа скорости реакции  $Hg^{2+}$  с  $O_2$  составляет  $4 \cdot 10^8$  л/моль·с, т. е. почти на порядок меньше, чем для  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ . Такое снижение реакционной способности в группе  $Zn—Cd—Hg$  легко по-

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости реакций  $e^-_{aq}$ , H и  $M^{(n-1)+}_{aq}$  с неорганическими соединениями в водных растворах (л/моль·с)

Соединение	$e^-_{aq}$	H*	Zn+	Cd+	Ni+	Co+
N <sub>2</sub> O	$5,6 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^7$ [133]	$2 \cdot 10^8$ [133]	$6,3 \cdot 10^6$ [133]	$1,0 \cdot 10^9$ [138]
	—	—	$3,7 \cdot 10^6$ [138]	$3,5 \cdot 10^8$ [138]	$9,1 \cdot 10^6$ [138]	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1,23 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^9$ [133]	$1,55 \cdot 10^9$ [133]	$4,3 \cdot 10^7$ [133]	$1,6 \cdot 10^9$ [138]
	—	—	$2,3 \cdot 10^9$ [138]	$2,2 \cdot 10^9$ [138]	$3,2 \cdot 10^7$ [138]	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$4,6 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^9$ [133]	$2,0 \cdot 10^9$ [133]	$1,5 \cdot 10^9$ [133]	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^9$ [133]	$3,5 \cdot 10^8$ [111]	$1,4 \cdot 10^6$ [133]	$1,8 \cdot 10^9$ [138]
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4 \cdot 10^8$	—	$\leq 3 \cdot 10^8$ [133]	—	—	—
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2,1 \cdot 10^9$	$1,95 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^9$ [133]	$1,25 \cdot 10^8$ [133]	$8,4 \cdot 10^6$ [133]	$7,1 \cdot 10^9$ [138]
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$7,7 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^9$ [133]	$2,3 \cdot 10^9$ [133]	$2,2 \cdot 10^8$ [133]	$4,3 \cdot 10^9$ [138]
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^9$ [138]	$2,4 \cdot 10^9$ [138]	$1,5 \cdot 10^8$ [138]	$2,8 \cdot 10^9$ [138]
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$ [138]	$1,6 \cdot 10^{10}$ [138]	—	—
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$2,6 \cdot 10^{10}$	$2,8 \cdot 10^{10}$	—	$1,3 \cdot 10^{10}$ [65]	$7,5 \cdot 10^9$ [65]	$1,06 \cdot 10^{10}$ [65]
Cu <sup>2+</sup>	$3,3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$ [133]	$1,2 \cdot 10^8$ [133]	$2,4 \cdot 10^7$ [133]	$4,1 \cdot 10^8$ [133]

\* Константы скорости приведены в монографии [53].

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости металлов в неустойчивых состояниях окисления с  $O_2$  в водных растворах (л/моль·с)

Частица *	$10^{-8} k$	Частица	$10^{-8} k$
$Ag_2^+$	3,8 [133]	$Hg_2(l)$	11 [82]
$Au^0$	36 [100]	$HgCl$	10 [75]
$Cd^+$	30 [138]	$Ni^+$	18 [65, 133]
$Co^+$	60 [138]	$Pb^+$	39 [65]
$Cr^{2+}$	1,6 [137]	$Pt(CN)_4^{3-}$	0,18 [102]
$Hg^+$	4,0 [80]	$Zn^+$	28 [65, 133]

\* Для  $Cu^+$  значение  $k \leq 10^{-6}$  л/моль·с [133].

нять, если вспомнить, что в том же порядке в группе повышается устойчивость нижних состояний окисления и ион  $Hg^+$  является уже достаточно стабильным, например в димерной форме. В переходных металлах дополнительный электрон включается во внутреннюю  $d$ -орбиталь, что делает их ионы по большей части менее реакционноспособными восстановителями, чем ионы  $Zn^+$  или  $Cd^+$ .

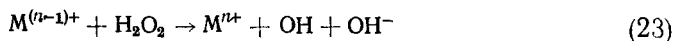
Следует отметить, что реакционной способности ионов  $M^{(n-1)+}$  не является обратным по отношению к ряду реакционной способности  $e_{aq}^-$  по отношению к  $M^{n+}$ . В то же время не обнаруживается какой-либо определенной корреляции в относительных значениях констант скоростей реакции  $e_{aq}^-$ ,  $H$  и ионов  $M^{(n-1)+}$ , что свидетельствует о различных механизмах окислительно-восстановительных реакций этих частиц. Например,  $M^{(n-1)+}$  в противоположность  $e_{aq}^-$  очень медленно реагирует с  $H_3O^+$ , если реакция вообще имеет место. Причина этого заключается, возможно, в том, что окислительно-восстановительный потенциал ионов  $M^{(n-1)+}$  чаще всего слишком мал, чтобы они могли восстановить  $H_3O^+$ .

Ввиду важности реакций низковалентных форм металлов с молекулярным кислородом в процессах их коррозии в растворах несколько подробнее рассмотрим их механизм. Методом импульсного радиолиза подробно изучены реакции  $Ag^0$ ,  $Hg^0$ ,  $Zn^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Pb^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Co^+$ ,  $Ni^+$  и  $Cr^{2+}$  с  $O_2$ , значения констант скоростей которых приведены в табл. 7. Оказалось, что реакция окисления (за исключением  $Cu^+$ ,  $Ni^+$  и  $Cr^{2+}$ ) протекала с образованием ион-радикала  $O_2^-$ :



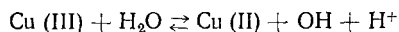
Для  $Ni^+$  и  $Cr^{2+}$  установлено образование достаточно стабильных комплексов  $NiO_2^+$  и  $CrO_2^{2+}$  соответственно. Комплекс  $NiO_2^+$  протонируется ( $pK_a=3,2$ ), и обе его формы исчезают в результате внутримолекулярной реакции распада на  $Ni^{2+}$  и  $O_2^-$  или  $HO_2$  [137—140]. Исследование реакции взаимодействия  $Cu^+$  с  $O_2$  показало [137], что она либо очень медленная, либо обратимая, причем обратный процесс протекает существенно быстрее прямого. Приведенные данные указывают на то, что образование устойчивых комплексов типа  $MO_2^{(n-1)+}$ , по-видимому, является характерным для переходных металлов с незаполненной внутренней  $d$ -орбиталью. Образование комплекса связано с акцептированием на эти уровни свободной пары электронов молекулы  $O_2$ .

Взаимодействие металлов в неустойчивых состояниях окисления с  $H_2O_2$  приводит к образованию радикалов  $OH$  [133, 138]:



Реакции (22) и (23) с позиций коррозионных процессов представляют собой промежуточные стадии анодного растворения металла. При этом  $O_2$  и  $H_2O_2$  обычно рассматривают как катодные деполяризаторы. На промежуточных стадиях они могут выступать в качестве активных соединений, участие которых в химических реакциях непосредственно на аноде может лимитировать растворение металла.

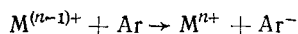
Методом импульсного радиолиза получены и исследованы некоторые ионы металлов в неустойчивых состояниях окисления, проявляющие свойства сильных окислителей. К числу их принадлежит ион  $Cu(III)$ , который способен окислить ионы  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ , спирты и  $H_2O_2$  [66, 95]. Более того, установлено [95], что существует обратимая реакция



в которой  $Cu(III)$  разлагает воду с образованием радикалов  $OH$ . Вычисленное значение константы равновесия этой реакции при  $pH$  3,65, равное  $9,0 \cdot 10^5$  моль $^{-1}$ ·л, предполагает, что окислительно-восстановительный потенциал пары  $Cu^{3+}/Cu^{2+}$  только на 0,2 В ниже потенциала пары  $OH/H_2O$ .

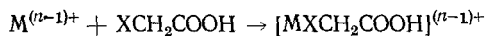
### 3. Реакции с органическими соединениями

Влияние органических соединений на кинетику электродных реакций разряда — ионизации металла наиболее часто связывают с их адсорбцией на электроде, образованием коллоидных растворов и т. д. По-видимому, не исключено и возможное участие органических соединений на промежуточных этапах в реакциях с ионами металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления. Такого рода реакции изучены методом импульсного радиолиза в существенно меньшей степени, чем реакции с неорганическими соединениями. Показано [141], что  $M^{(n-1)+}$  эффективно восстанавливают по одноэлектронному механизму ароматические красители  $Ar$ :



Константы скорости этой реакции для некоторых ионов с  $n$ -бензохиноном, менахиноном и бензофеноном в водных растворах при  $pH$  5—6 приведены в табл. 8.

Исследование механизма взаимодействия металлов с галогеналифатическими кислотами показало [142], что реакция включает перенос атома галогена:



а не перенос электрона, т. е. механизм оказывается общим с найденным для атома  $H$ , но отличным от механизма реакции с  $e_{aq}^-$  [143].

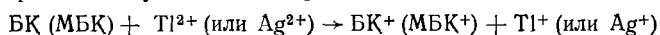
ТАБЛИЦА 8

Константы скорости ( $10^{-9}k$ , л/моль·с) реакций ионов металлов с органическими соединениями в водных растворах при  $pH \sim 5 \div 6$  [141]

Соединение	Cd+	Co+	Ni+	Pb+	Zn+
Бензохинон	4,8	5,1	0,23	4,1	4,8
Менахинон	4,6	4,0	2,4	3,7	3,8
Бензофенон	1,0	2,5	—	—	2,5

Примечание. Для реакции 2-метоксибензойной кислоты ( $pH \sim 3$ ) с  $Ag^{2+}$  и  $Ti^{2+}$  значения  $k$  равны  $1,2 \cdot 10^9$  и  $6,8 \cdot 10^9$  л/моль·с соответственно [144, 145].

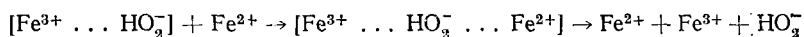
Ионы  $Tl^{2+}$  и  $Ag^{2+}$  проявляют свойства «мягких» окислителей и, в частности, с бензойной (БК) и метоксибензойными (МБК) кислотами реагируют с очень высокими константами скорости ( $\sim 10^9$  л/моль·с), образуя короткоживущие анион-радикалы [144, 145]:



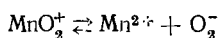
Здесь уместно отметить, что производные бензойной кислоты являются распространенными ингибиторами коррозии, и их влияние на коррозионный процесс может быть в определенной степени обусловлено и протеканием реакций указанного типа.

#### 4. Образование промежуточных комплексов

В одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях с радикалами (Н, ОН, спиртовые радикалы и т. д.) и молекулярными соединениями ионы металлов склонны к образованию неустойчивых комплексов. Например, в быстрой реакции окисления  $Fe^{2+}$  радикалами ОН образуется ион  $FeOH^{2+}$  [146]. В реакциях  $Fe^{2+}$  с радикалами  $HO_2$  или  $Fe^{3+}$  с  $H_2O_2$  возникает комплекс  $Fe^{3+} \dots HO_2^-$  [125]. Он нестабилен и исчезает в реакции первого порядка, константа скорости которой не зависит от pH (в интервале значений pH 0—2,1) и от концентраций  $O_2$  и  $Fe^{2+}$ , но слегка возрастает с увеличением концентрации  $Fe^{2+}$ . Последнее обстоятельство дает основание для предположения о том, что процесс распада комплекса может катализироваться ионами  $Fe^{2+}$ ; с участием которых на промежуточной стадии, по-видимому, возникают мостиковые соединения:

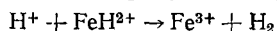


Ионы других переходных металлов  $M^{n+}$  в водных растворах, реагируя с ион-радикалами  $O_2^-$ , по-видимому, образуют комплексы  $MO_2^{(n-1)+}$ . Так, например, методом импульсного радиолитического анализа в водных аэрированных растворах  $Mn(ClO_4)_2$  обнаружены частицы  $MnO_2^+$  [93]. Константа равновесия реакции



определена равной  $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^4$  М<sup>-1</sup>. Ранее мы указывали на то, что  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ , взаимодействуя с молекулярным кислородом, также образуют промежуточные комплексы  $NiO_2^+$  [137, 138] и  $CrO_2^{2+}$  [139, 140]. Надо полагать, что эти же комплексы должны быть продуктами реакции  $Ni^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  с ион-радикалом  $O_2^-$ .

Атомы водорода реагируют с  $Fe^{2+}$  с образованием неустойчивого гидрида  $FeH^{2+}$ , который исчезает в результате реакции

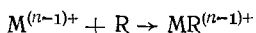


с константой скорости  $\sim 1 \cdot 10^4$  л/моль·с [125]. По-видимому, образование гидридов является характерным и для других переходных металлов ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др.) в их реакциях с атомами Н. Эти металлы имеют незаполненную внутреннюю d-оболочку. В то же время для металлов, имеющих заполненную внутреннюю d-оболочку, указанные реакции не являются характерными (Hg, Cd, Zn и др.).

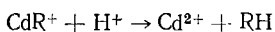
Приведенные данные коррелируют с известной классификацией металлов на две группы по проявляемым ими электрохимическим свойствам [147, 148]. Для первой — металлы групп платины и железа — характерна высокая теплота адсорбции атомов водорода и скорость выделения молекулярного водорода лимитируется химической реакцией их

димеризации. Причиной этого может быть образование достаточно прочных химических связей с атомами металла на поверхности электрода. Для второй группы металлов (Hg, Cd, Zn и др.) характерно наличие более слабых адсорбционных связей с атомами водорода. Лимитирующей стадией выделения водорода для них является процесс замедленного разряда. Можно предполагать, что сопутствующее различным электродным процессам наводороживание металлических материалов обусловлено стадийным механизмом реакций разряда — ионизации, на промежуточных этапах которых образуются гидридные комплексы.

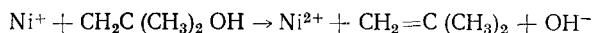
С органическими, например спиртовыми, радикалами металлы в обычных состояниях окисления образуют нестойкие металлоорганические соединения [69, 72, 77, 94, 149]:



Эти соединения, как правило, обнаруживают характерные для каждого из них линии оптического поглощения в УФ-области спектра. Время существования таких промежуточных комплексов определяется скоростью гидролиза. Так, например, кадмийорганические соединения  $CdR^+$  распадаются по реакции



с константами скорости:  $161\text{ с}^{-1}$  для  $R = (CH_3)_2COH$  и  $257\text{ с}^{-1}$  для  $R = CH_3CHOH$  [72]. Никельорганические соединения являются более стойкими, и время их жизни составляет  $\sim 1\text{ с}$  в том случае, если  $R$  — метанольный или этанольный радикал, и возрастает для других более сложных радикалов [94]. Соединения никеля легко окисляются под действием  $H_2O_2$ . В случае водных растворов 2-метил-2-пропанола обнаружено [94], что возникающие органические радикалы реагируют с  $Ni^+$  с образованием изобутена:

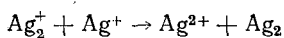


Константа скорости этой реакции составляет  $3 \cdot 10^9\text{ л/моль} \cdot \text{с}$ .

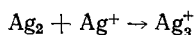
К настоящему времени образование нестойких металлоорганических соединений показано методом импульсного радиолиза в реакциях спиртовых радикалов с  $Zn^+$  [69], с  $HgCN$  [77], с ионом  $Cr^{2+}$  [149]. Хроморганические соединения более устойчивы к гидролизу, чем никельорганические. Например, соединение  $CrCH_2OH^{2+}$  разлагается в воде с константой скорости  $\sim 7 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$  [149].

## 5. Восстановление металлов

Химическое восстановление металла из водных растворов его солей, несомненно, осуществляется через ряд промежуточных стадий, в которых участвуют металлы в необычных валентных формах. Радиационно-химические методы и, в частности, метод импульсного радиолиза оказываются весьма перспективными для исследования механизма восстановления катионов и нуклеации металла в водных растворах. Химические стадии восстановления достаточно специфичны для разных катионов ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  и др.) и являются, как правило, сложными. Например, атомы  $Ag^0$ , образующиеся при действии электронного импульса длительностью 2 мкс на водный раствор  $10^{-5}\text{ М } Ag^+$ , насыщенный аргонном и содержащий  $0,1\text{ М } CH_3OH$ , спустя несколько десятков микросекунд исчезают в ходе реакции с ионом  $Ag^+$  с образованием  $Ag_2^+$ . Гибель последних сопровождается образованием двух новых частиц:



На более медленную реакцию исчезновения  $\text{Ag}_2$  по реакции псевдопервого порядка заметное влияние оказывает концентрация  $\text{Ag}^+$ . Предполагается, что имеет место процесс:



Спустя миллисекунды возникает долгоживущее оптическое поглощение при 390 нм, которое, по мнению авторов работы [97], обусловлено ассоциацией  $\text{Ag}_3^+$  с образованием агломератов металлического серебра



Рассмотренные данные показывают, насколько сложным и многостадийным оказывается даже такой, казалось бы, простой процесс как нуклеация атомарного серебра в водном растворе  $\text{Ag}^+$ . Восстановление катиона до металла включает большое число промежуточных стадий — одноэлектронное восстановление катиона, диспропорционирование или димеризацию продукта восстановления, возникновение сложных кластеров, последующее их укрупнение и выделение осадка металла. Радиационно-химическое восстановление катионов и образование осадка металла наиболее эффективно происходит при радиолизе деаэрированных, нейтральных водных растворов солей в присутствии добавок органических соединений (формиат-ион, спирты и т. д.). Последние акцептируют радикалы ОН и тем самым предупреждают обратное окисление восстановленных сольватированными электронами или атомами Н ионов металла.

Процесс образования гранул металла при импульсном облучении водных растворов солей несколько подробнее рассмотрим на примере осаждения кадмия. Установлено [71], что спустя  $\sim 10^{-4}$  с после действия электронного импульса полностью исчезает оптическое поглощение, обусловленное короткоживущими ионами  $\text{Cd}^+$  и  $\text{Cd}_2^{2+}$ , которые являются предшественниками атомов металла, и устанавливается полная прозрачность раствора. Эта прозрачность сохраняется вплоть до  $\sim 0,1$  с, после чего возникает новое поглощение во всей оптической области, которое достигает постоянного значения спустя  $\sim 10$  с. Оптическая плотность  $D$  нарастает в ультрафиолетовой части спектра по закону  $D \sim \lambda^4$ , что является характерным для растворенных веществ, которые не поглощают, а рассеивают свет.

Изучение влияния ионной силы на скорость появления диспергированного металлического кадмия показало [72], что выделение металла из пересыщенного раствора происходит в реакциях сложных кластеров кадмия, имеющих эффективный заряд  $+5,5$ . Время, необходимое для нуклеации и роста зерен металла, уменьшается с увеличением пересыщенности растворов, т. е. пропорционально поглощенной дозе за импульс. Спустя несколько минут после помутнения раствора выделившийся металл начинает осаждаться. При этом наблюдается относительный спад поглощения в УФ-области спектра и увеличение поглощения в длинноволновой части [72], вызванное укрупнением агломератов металла. Кривые осаждения удовлетворительно описываются законом для реакций псевдопервого порядка по концентрации  $\text{Cd}^0$  с константой скорости  $(5 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  [71].

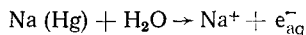
Аналогичные закономерности образования и осаждения металла обнаружены и в случае импульсного радиолиза водных растворов  $\text{Ag}^+$  и его аммиачного комплекса [97, 98], а также  $\text{Ni}^{2+}$  [94]. В работе [71] установлено, что при одинаковых условиях импульсного облучения водных растворов солей, многих металлов индукционное время  $t_0$  (время

нуклеации), определяемое по экспериментально обнаруживаемому поmutнению, зависит от природы катиона и изменяется в ряду  $Pb^{2+} \simeq \simeq Cd^{2+} \gg Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ .

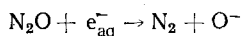
## 6. Растворение металлов

Устойчивость металла, а также скорость его растворения в водном или другом растворе определяется величиной его электродного потенциала. Скорость растворения снижается при сдвиге потенциала в отрицательную область и при достижении определенного значения потенциала становится равной нулю. Щелочные и щелочноземельные металлы растворяются в воде с примерно постоянной скоростью. Поскольку их окислительно-восстановительные потенциалы более отрицательные, чем  $-2,9$  В, то можно ожидать, что при этом образуются гидратированные электроны.

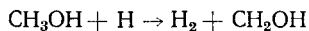
Действительно, с помощью метода конкурирующих акцепторов получены данные [150, 151], указывающие на возможность их возникновения при взаимодействии амальгамы натрия с водой:



Основанием для такого вывода послужило то, что в водном растворе, содержащем  $N_2O$  и  $CH_3OH$ , при добавлении амальгамы натрия основным продуктом является  $N_2$ , образующийся по реакции



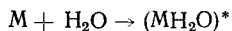
а не  $H_2$ , который должен был бы возникать в результате реакции



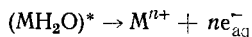
если бы первичным продуктом растворения амальгамы был атом  $H$ . Однако опыты с чистым натрием скорее указывают на наличие иного механизма растворения металла в воде (см. монографию [53]).

Высказывалось мнение [152, 152] о том, что генерирование  $e_{aq}^-$  происходит при катодной поляризации электрода. Подобное заключение следовало из того факта, что в нейтральном растворе, содержащем  $N_2O$ , отмечалось заметное снижение (на  $\sim 35\%$ ) выхода  $H_2$  на гладком платиновом электроде. В то же время присутствие  $CH_3OH$  не оказывало влияния на отношение выходов образующихся  $N_2$  и  $H_2$ . Эти данные с определенностью указывают на то, что  $N_2$  возникает в реакции с участием электрона. При этом, однако, есть основания полагать, что реакция электрона протекает непосредственно на катоде с адсорбированными  $N_2O$ , а не с гидратированными электронами в объеме раствора.

Представления о важной роли образования  $e_{aq}^-$  в процесса химического растворения металлов развиты в работе [154], и с этой позиции рассмотрены критерии их нестойкости. Предполагалось, что первой стадией растворения является образование незаряженного активированного комплекса:



На второй стадии происходит его диссоциация на  $e_{aq}^-$  и ион металла:



Каждая из стадий не является электрохимической и в них не происходит переноса зарядов через границу раздела металл — раствор. Поэтому скорость суммарного процесса не должна зависеть от потенциала. В то же время можно было ожидать (и это обнаруживается экспериментально)

влияния pH, характера поверхности и общей плотности тока на скорость растворения.

Согласно [154], металл может самопроизвольно растворяться, если

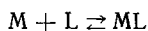
$$S_M + \sum_1^n I_{n+} \leq A_{M^{n+}(p)}^{H_2O} + nA_{e^-(p)}^{H_2O}$$

где  $S_M$  — свободная энергия сублимации металла,  $\sum_1^n I_{n+}$  — сумма потенциалов ионизации металла от 1 до  $n$ , а  $A_{M^{n+}(p)}^{H_2O}$  и  $A_{e^-(p)}^{H_2O}$  — свободные реальные энергии гидратации ионов  $M^{n+}$  и электронов соответственно. Указанный критерий оправдывается в случае щелочных и щелочноземельных металлов. Однако прямых экспериментальных доказательств образования  $e_{aq}^-$  при катодной поляризации электрода или химическом растворении металлов в воде к настоящему времени не получено.

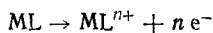
Подробное критическое обсуждение указанных гипотез содержится в статьях [155, 156]. Вероятность термоэмиссионного выхода электрона в водный раствор, согласно теоретическим оценкам [157], оказывается весьма низкой, и вклад такого механизма в катодные токи даже при высоких отрицательных потенциалах, по-видимому, не будет значительным. Вероятность же обычных катодных реакций переноса электронов на адсорбированные ионы или молекулы при этих потенциалах будет существенно выше.

Однако полностью исключить возможность образования  $e_{aq}^-$  в реакциях некоторых металлов с водой, например щелочных и щелочноземельных, по-видимому, нельзя. На это, в частности, указывает обнаруженное в работе [158] возникновение  $e_{aq}^-$  при конденсации диспергированных натрия и калия с парами воды на охлаждаемую при 77 К поверхность. Отметим также, что катодная генерация сольватированных электронов экспериментально обнаружена в растворителях, которые являются устойчивыми при значительных отрицательных потенциалах — гексаметилфосфотриамиде, жидком аммиаке, некоторых аминах и др. (см. обзор [159]).

Влияние природы анионов на скорость коррозии металлов скорее всего указывает на то, что они принимают непосредственное участие в этом процессе. Согласно представлениям Колотыркина и сотр. [49—51], анодное растворение металлов осуществляется через стадию образования промежуточного комплекса металла (M) и лиганда (L)



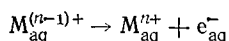
Адсорбция лигандов снижает энергию выхода электрона и ускоряет коррозию металла



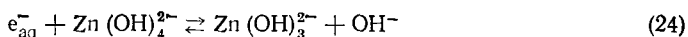
Процесс растворения железа в кислых растворах, в частности, согласно существующим представлениям [51], протекает с образованием промежуточного неустойчивого соединения  $FeOH$ , в котором железо существует в необычном состоянии окисления +1. Видимо, возникновение неустойчивых координированных соединений типа  $ML^{n+}$  на промежуточных стадиях электрохимического или химического растворения металлов является достаточно общим явлением. В первой части настоящего обзора обсуждались экспериментальные данные, указывающие на образование в электрохимических реакциях металлов в необычных

состояниях окисления (например,  $Zn^{+}$ ,  $In^{2+}$ ,  $Tl^{2+}$  и др.). По-видимому, процесс их диспропорционирования (или димеризации) в ряде случаев может оказаться более предпочтительным, чем последующая ионизация (см. гл. IV, ч. 1).

Специально следует отметить, что в том случае, если  $E^0(M^{n+}/M^{(n-1)+}) \leq E^0(e_{aq}^{-}/1/2H_2)$ , ионизация  $M^{(n-1)+}$  в водных растворах, особенно при высоких значениях рН, может протекать с образованием гидратированного электрона:



На возможность таких обратимых реакций указывалось ранее [160] на примере взаимодействия  $e_{aq}^{-}$  с  $Zn$  (II) и  $Al$  (III) в водных растворах щелочей. Позднее методом импульсного радиолиза было установлено [161, 162], что скорость гибели  $e_{aq}^{-}$  действительно уменьшается с увеличением концентрации  $Zn$  (II). Это было объяснено существованием равновесной реакции:



Константа равновесия для 3М раствора  $LiOH$  оказалась равной  $0,1 M^{-1}$ , т. е. значение  $E^0(Zn(II)/Zn(I))$  в этих условиях всего на  $\sim 0,09$  В положительнее  $E^0(H_2O/e_{aq}^{-})$ .

Окислительно-восстановительные потенциалы пар  $Zn^{2+}/Zn^0$  и  $Al^{3+}/Al^0$  в кислой среде равны  $-0,76$  и  $-1,66$  В соответственно [123]. В щелочной среде эти металлы существуют в форме гидроксокомплексов и потенциалы пар  $Zn(OH)_4^{2-}/Zn^0$  и  $Al(OH)_4^{-}/Al^0$  сдвигаются в отрицательную область и составляют  $-1,22$  и  $-2,35$  В [123]. Поэтому, очевидно, следует, что и потенциал пары  $Zn(OH)_4^{3-}/Zn(OH)_4^{2-}$  также сместится в отрицательную область по сравнению с потенциалом пары  $Zn^{+}/Zn^{2+}$  ( $\sim -2,4$  В) и, таким образом, станет сопоставимым по величине с  $E^0(H_2O/e_{aq}^{-})$ . Такой подход позволяет предсказать возможность обнаружения обратимых реакций типа (24), и не только для гидроксокомплексов металлов в щелочной среде, но и для цианидных и других комплексов в нейтральных растворах. Для них также имеет место значительный отрицательный сдвиг потенциала [123], а следовательно, может реализоваться ситуация, когда

$$E^0(MX_{n-1}^{n-}/MX_{n-1}^{(n+1)-}) \lesssim E^0(e_{aq}^{-}/1/2H_2)$$

\* \*  
\*

Таким образом, развитие современных радиационно-химических методов исследования и прежде всего метода импульсного радиолиза позволило существенно продвинуться за последние полтора десятилетия в новую область химии металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления. Обнаружение таких короткоживущих частиц, изучение их свойств, установление закономерностей в свойствах, несомненно, должно оказать стимулирующее влияние на развитие тех областей химии, где на промежуточных этапах окислительно-восстановительных реакций могут принимать участие металлы в неустойчивых валентных формах. Конечно, получение в радиационно-химических экспериментах тех или иных ионов металлов в необычных состояниях окисления ни в коей мере нельзя рассматривать как указание на то, что они обязательно образуются и в электрохимической реакции. Однако существующие

данные о свойствах таких промежуточных частиц могут способствовать обоснованию и изучению механизма многостадийных электрохимических реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Симонова М. В., Ротинян А. Л. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 734.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
3. Лосев В. В. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971, т. 6, с. 65.
4. Кабанов Б. Н., Лейкус Д. И. Докл. АН СССР, 1947, т. 58, с. 1685.
5. Kabanov V., Burstein R., Frumkin A. Disc. Faraday Soc., 1974, v. 259, p. 1.
6. Vetter K. J. Z. Naturforsch., 1952, B. 7a, S. 328; 1953, B. 8a, S. 823.
7. Vetter K. J. Z. Electrochem., 1953, B. 39, S. 596.
8. Лосев В. В., Молодов А. И. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 2289, 2487.
9. Лосев В. В., Будов Г. М. Там же, 1963, т. 37, с. 578, 842, 1461.
10. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952.
11. Лосев В. В., Городецкий В. В., Мишенина К. А., Слуцкий И. П. Электрохимия, 1974, т. 10, с. 728; 1975, т. 11, с. 29; 1976, т. 12, с. 57, 1677.
12. Лосев В. В. Докл. АН СССР, 1958, т. 100, с. 111.
13. Лосев В. В., Хопин А. М. Тр. 4-го Совещания по электрохимии. М., 1959, с. 116.
14. Будов Г. М., Лосев В. В. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, с. 1321.
15. Будов Г. М., Лосев В. В. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 1230.
16. Gerischer H., Krause M. Z. phys. Chem., 1957, N. F., B. 10, S. 264.
17. Vielstich W., Delahay P. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1874.
18. Kooijman D. J., Sluyters J. H. Electrochim. Acta, 1967, v. 12, p. 693.
19. Salie G. Z. Phys. Chem., 1970, B. 244, S. 1.
20. Hurlen T. Electrochim. Acta, 1962, v. 7, p. 653.
21. Hampson N. A., Larkin D. J. Electroanal. Chem., 1968, v. 18, p. 401.
22. Лосев В. В., Срибный Л. Е., Молодов А. И. Электрохимия, 1966, т. 2, с. 1431.
23. Asada K., Delahay P., Sandaram A. K. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3396.
24. Meibuhr S., Yeager E., Kozawa A., Novorka F. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 100, p. 190.
25. Randles J. E. Trans. Symp. on Electrode Processes, 1961, p. 209.
26. Vetter K. J., Thiemke G. Z. Electrochem., 1960, B. 64, S. 805.
27. Hampson N. A., Jones P. C., Philips R. F. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2045; 1968, v. 46, p. 1325.
28. Молодов А. И., Лосев В. В. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, с. 1432; Электрохимия, 1965, т. 1, с. 651, 1253; 1968, т. 4, с. 835.
29. Лосев В. В., Молодов А. И. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1972, т. 8, с. 25.
30. Городецкий В. В., Лосев В. В. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 631.
31. Neugrosky J. Disc. Faraday Soc., 1947, v. 1, p. 212.
32. Лошкарев М. А., Крюкова А. А. Ж. физ. химии, 1952, т. 26, с. 731.
33. Городецкий В. В., Слуцкий И. П., Лосев В. В. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1401.
34. Слуцкий И. П., Городецкий В. В., Родин Н. П., Дембровский М. А., Лосев В. В. Там же, 1976, т. 12, с. 354, 363.
35. Слуцкий И. П., Городецкий В. В., Лосев В. В. Там же, 1977, т. 13, с. 205.
36. Lovregsek B., Mekjavic I. Electrochim. Acta, 1972, v. 17, p. 1095.
37. Молодов А. И., Маркосьян Г. Н., Лях Л. И., Лосев В. В. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 522.
38. Янов Л. А., Молодов А. И., Лосев В. В. Там же, 1978, т. 14, с. 1663.
39. Молодов А. И., Янов Л. А., Голодницкая Д. В., Маслюк Г. Н. Там же, 1979, т. 15, с. 122.
40. Молодов А. И., Лосев В. В. Там же, 1972, т. 8, с. 464, 930, 934.
41. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1976, т. 1, с. 57.
42. Kiss L., Varsanyi L. M., Dudas E. Acta chim. Acad. Sci. Hung., 1973, v. 79, p. 73.
43. Neusler K. E. Z. Electrochem., 1961, B. 65, S. 192.
44. Eckert J., Forker W. Z. phys. Chem. (Leipzig), 1973, B. 253, S. 153.
45. Hull M. N. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 38, p. 1.
46. Кузьмичев О. В., Кабанов Б. Н., Попова Т. И., Симонова Н. А. Электрохимия, 1972, т. 8, с. 947.
47. Городецкий В. В., Аленина А. Г., Лосев В. В. Там же, 1969, т. 5, с. 227.
48. Молодов А. И., Янов Л. А., Лосев В. В. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 513.
49. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971, т. 7, с. 5.

50. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. В кн.: Итоги науки, сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, т. 4, с. 5.
51. Флорианович Г. М. В кн.: Итоги науки, сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, М., 1978, т. 4, с. 136.
52. Молодов А. И., Лосев В. В. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия, М.: ВИНТИ, 1971, т. 7, с. 65.
53. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
54. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Метод импульсного радиолиза и его применение. М.: Атомиздат, 1980.
55. Дорфман Л. Методы исследования быстрых реакций. М.: Мир, 1977.
56. Buxton G. V., Sellers R. N. Coord. Chem. Revs., 1977, v. 22, p. 195.
57. Ershov B. G., Pikaev A. K. Radiation Res. Revs, 1969, v. 2, p. 1.
58. Frank A. J., Gratzel M., Henglein A., Janata E. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 80, S. 547.
59. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 242.
60. Adams G. E., Baxendale J. H., Boag J. W. Ibid., 1963, p. 242.
61. Adams G. E., Baxendale J. H., Boag J. W. Proc. Roy. Soc., 1964, A277, p. 549.
62. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P. Science, 1965, v. 148, p. 637.
63. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P. Proc. Roy. Soc., 1965, A286, p. 320.
64. Baxendale J. H. In: Pulse Radiolysis. London — New York, 1965, p. 15.
65. Baxendale J. H., Fielden E. M., Scott D. A. Ibid., p. 107.
66. Baxendale J. H., Fielden E. M., Keene J. P. Ibid., p. 207, 217.
67. Anbar M., Hart E. J. J. Phys. Chem., 1965, p. 69, p. 973, 1244.
68. Barkatt A., Rabani J. Ibid., 1975, v. 79, p. 2592.
69. Buxton G. V., Sellers R. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, p. 558.
70. Rabani J., Mulac W. A., Matheson M. S. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 99.
71. Barkatt A., Rabani J. Ibid., 1975, v. 79, p. 1359.
72. Kelm M., Lilie J., Henglein A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, p. 1132.
73. Faraggi M., Amozig A. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1972, v. 4, p. 353.
74. Fujita S., Horii S., Taniguchi S. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2868.
75. Nazhat N. B., Asmus K. D. Ibid., 1973, v. 77, p. 614.
76. Fujita S., Horii H., Mori T., Taniguchi S. Ibid., v. 79, p. 960.
77. Fujita S., Horii H., Mori T., Taniguchi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3067.
78. Fujita S., Horii H., Mori T., Taniguchi S. Ibid., 1976, v. 49, p. 1250.
79. Fujita S., Horii H., Mori T., Taniguchi S. Chem. Letters, 1976, p. 865.
80. Пикаев А. К., Сибирская Г. К., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 638.
81. Jungbluth H., Beyrich J., Asmus K. D. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1049.
82. Пикаев А. К., Сибирская Г. К. Radiochem. Radioanal. Letters, 1979, v. 38, p. 39.
83. Сухов Н. Л., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 375.
84. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. Там же, 1973, т. 13, с. 55.
85. Cercek B., Ebert M., Swallow A. T. J. Chem. Soc., 1966 (A), p. 612.
86. Schwarz H. A., Comstock D., Yandell J. K., Dofson R. W. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 488.
87. Dodson R. W., Schwarz H. A. Ibid., 1974, v. 78, p. 392.
88. O'Neil P., Schulte-Frohlinde D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, p. 387.
89. Bonifácio M., Asmus K. D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 2074.
90. Breitenkamp M., Henglein A., Lilie J. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 80, S. 973.
91. Сухов Н. Л., Ершов Б. Г. Химия высоких энергий (в печати).
92. Панчвидзе М. В., Махонина Л. В., Нанобашвили Е. М. Сообщ. АН Гр. ССР, 1976, с. 82.
93. Pick-Kaplan M., Rabani J. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1840.
94. Kelm M., Lilie A., Henglein A., Janata E. Ibid., 1974, v. 78, p. 882.
95. Meyerstein D. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 638.
96. Meyerstein D. Ibid., 1971, v. 10, 2244.
97. Pukies J., Roebke W., Henglein A. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, B. 72, S. 842.
98. Pukies J., Roebke W. Ibid., 1968, B. 72, S. 1101.
99. Henglein A. Ibid., 1977, B. 81, S. 556.
100. Ghosh-Mozumder A. S., Hart E. J. Chem., 1968, v. 81, p. 193.
101. Baxendale J. H., Koulkes-Pujo A. M. J. chim. et phys.-chim. biol., 1970, v. 67, p. 1602.
102. Ghosh-Mozumder A. S., Hart E. J. Int. J. Rad Phys Chem., 1969, v. 1, p. 165.
103. Adams G. E., Broszkewicz A. K., Michael B. D. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1256.
104. Stores D. K., Waltz W. L., Brodovitch J. C., Eager R. J. Int. J. Rad. Phys. Chem., 1975, v. 7, p. 693.
105. Brodovitch J. C., Storer D. K., Waltz W. L., Eager R. L. Ibid., 1976, v. 8, p. 465.
106. Broszkewicz R. K. Ibid., 1974, v. 6, p. 249.

107. Ершов Б. Г., Александров А. И., Сухов Н. Л., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1086.
108. Aleksandrov A. I., Ionova G. V., Ershov B. G. Radiat. Phys. Chem., 1979, v. 13, p. 199.
109. Александров А. И., Ершов Б. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 907.
110. Pauling L. Z. Krist., 1928, B. 67, S. 377.
111. Nilsson R. O. Ark. Kemi., 1956, B. 10, S. 363.
112. Woods M. J. M., Gallagher P. K., Hughes Z. Z. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1313.
113. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979.
114. Heusler K. E. Z. Electrochem., 1958, S. 62, S. 582.
115. Hurlen T. Acta chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1533, 1564.
116. Иванов В. Ф., Иофа З. А. Докл. АН СССР, 1961, т. 137, с. 1149.
117. Hollnagel M., Landsberg R. Z. Phys. Chem., 1959, B. 212, S. 94.
118. Кравцов В. И., Локитанова О. Г. Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 2363.
119. Navon G., Meyerstein D. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4064.
120. Marcus R. A. Ibid., 1965, v. 43, p. 3477.
121. Marcus R. A. Adv. Chem. Series, 1965, v. 50, p. 138.
122. Baxendale J. H., Dixon R. S. Z. phys. Chem., 1964, B. 43, S. 161.
123. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Ид-во иностр. лит., 1954.
124. Berdnikov V. M., Makarshin L. L., Ryokina L. S. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 9, p. 275.
125. Jayson G. G., Keene J. P., Stirling D. A. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2453.
126. Shields L. Ibid., 1966, v. 62, p. 1.
127. Shields L., Symons M. C. R. Mol. Phys., 1966, v. 11, p. 57.
128. Eachus R. S., Symons M. C. R. J. Chem. Soc., 1970, p. 3080.
129. Eachus R. S., Symons M. C. R. Ibid., 1970, p. 3029.
130. Александров А. И., Ершов Б. Г., Пикаев А. К., Спицын В. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 249.
131. Ершов Б. Г., Александров А. И., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 1120.
132. Ershov B. G., Aleksandrov A. I. Int. J. Radiat. Phys. and Chem., 1977, v. 10, p. 327.
133. Meyerstein D., Mulac W. A. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 784.
134. Meyerstein D., Mulac W. A. Ibid., 1969, v. 73, p. 1091.
135. Meyerstein D., Mulac W. A. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1818.
136. Buxton G. V., Dainton F., McCracken D. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, p. 1243.
137. Sellers R. M., Simic M. G. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6145.
138. Buxton G. V., Sellers R. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, p. 1464.
139. Sellers R. M., Simic M. G. Chem. Commun., 1975, p. 401.
140. Ilan Y. A., Ardon M. Isr. J. Chem., 1975, v. 13, p. 15.
141. Rao R. S., Hayon E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 865.
142. Anbar M., Neta P. J. Chem. Soc., 1967, A, v. 834, p. 841.
143. Anbar M., Neta P. Ibid., 1967, v. 834, p. 837.
144. O'Neil P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D. Angew. Chem., 1975, B. 87, Sp. 417.
145. O'Neil P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 25.
146. Keene J. P. Radiation Res., 1964, v. 22, p. 14.
147. Антропов Л. И. Ж. физ. химии, 1950, т. 24, с. 1428.
148. Антропов Л. И. Там же, 1954, т. 28, с. 1336.
149. Baxendale J. H., Fiti M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1985.
150. Hughes G., Roach R. J. Chem. Commun., 1965, p. 600.
151. Walker D. C. Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 2226.
152. Walker D. C. Там же, 1967, v. 45, p. 807.
153. Walker D. C. Quart. Rev. (London), 1967, v. 21, p. 79.
154. Антропов Л. И. В кн.: Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971, т. 6, с. 5.
155. Conway B. F., McKinnon D. I. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 3663.
156. Conway B. F. In: Modern aspects of electrochemistry. New York: Plenum Press, 1972, p. 83.
157. Бродский А. М., Фрумкин А. Н. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 658.
158. Bennet J. E., Mile B., Thomas A. J. Chem. Soc., 1964, p. 1393.
159. Кристаллик Л. И., Алпатова Н. М. Электрохимия, 1976, т. 12, с. 163.
160. Anbar M., Hart E. J. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 271.
161. Пикаев А. К., Макаров И. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 927.
162. Pikaev A. K., Makarov I. E., Sibirskaya G. K. VI Int. Congr. of Radiation Research., Abstracts, Tokyo, 1979, p. 273.