

Н. В. НИКОЛАЕВА и В. Н. ПРЕСНЯКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ***(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 IX 1952)*

При исследовании восстановления некоторых анионов на ртутном катоде, в том числе комплексных анионов платины, на поляризационных кривых были обнаружены минимумы тока при потенциалах более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда ртути ( $-0,5$  в против н.к.э.) (1). Добавление посторонних электролитов приводит к повышению силы тока при отрицательном заряде поверхности ртути. В работе А. Н. Фрумкина и Г. М. Флорианович (2) было показано, что такая аномальная зависимость  $i$  от  $\varphi$  и от концентрации фона при восстановлении анионов может быть объяснена, если предположить, что скорость реакции определяется стадией присоединения электрона к исследуемому аниону.

Нами было исследовано восстановление тетранитроплатоата калия на капельном ртутном электроде, причем был обнаружен ряд новых явлений. На рис. 1 представлены кривые восстановления  $K_2[Pt(NO_2)_4]$  с добавками различных количеств КВг. Для раствора без добавки при положительных зарядах поверхности наблюдается небольшой ток, который еще более уменьшается при прохождении через точку нулевого заряда ртути и начинает резко возрастать при потенциале  $-1,4$  в против н.к.э. Спад тока в области потенциала нулевого заряда, как и для ранее исследованных анионов, может быть объяснен с точки зрения теории замедленного разряда и связан с изменением знака заряда поверхности ртути при переходе через точку нулевого заряда.

Если в раствор добавлять посторонний электролит, например КВг, то происходит резкое возрастание тока (рис. 1, 2, 3, 4). Чем больше концентрация постороннего электролита, тем больше наблюдаемый ток. Так, в случае добавки КВг увеличение концентрации в 10 раз приводит к увеличению тока в 3,5 раза. Величина тока, зависит кроме того, от природы постороннего аниона и от времени, протекшего после приготовления раствора.

Сравнивая величины тока на  $I - \varphi$ -кривых  $[Pt(NO_2)_4]^-$ , полученных при одинаковых условиях (например, через  $1\frac{1}{2}$  часа после приготовления раствора, при концентрации постороннего электролита  $1 N$ ) в присутствии различных посторонних анионов, видим, что токи возрастают в последовательности  $NO_2^- < NO_3^- < SO_4^{--} < Cl^- < Br^-$  (рис. 2).

Было исследовано также влияние рН раствора на восстановление аниона  $[Pt(NO_2)_4]^-$ . Как видно из рис. 3, форма поляризационных кривых резко изменяется в зависимости от рН раствора (изменение значений рН осуществлялось добавлением HCl или KOH). При  $pH > 2,7$  на  $I - \varphi$ -кривых восстановления  $[Pt(NO_2)_4]^-$  наблюдается две волны: при потенциале положительнее нулевого заряда ртути ток слабо растет с ростом отрицательного значения потенциала, затем наблюдается спад

тока при потенциале нулевого заряда ртути и резкое возрастание при потенциале  $-1,6$  в против н.к.э. При  $\text{pH} < 2,7$  на поляризационных кривых наблюдается резкое возрастание тока при потенциале от  $-0,5$  до  $-0,6$  в против н.к.э. При исследовании восстановления  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  в  $1 N \text{KCl}$  в растворах с различным  $\text{pH}$  поляризационные кривые имеют еще более сложную форму.

Величина тока  $I - \varphi$ -кривых восстановления  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$  при введении посторонних электролитов зависит также от времени, протекшего после приготовления раствора. На рис. 4 дана зависимость максимальных токов (величина тока при  $\varphi = -0,5$  в против н.к.э.) от времени,

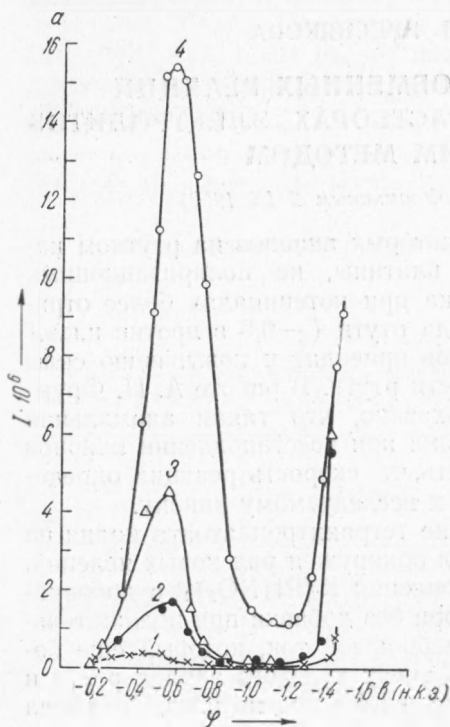


Рис. 1. Кривые  $I - \varphi$ , снятые в растворах: 1 — раствор  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ ; 2 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 10^{-2} N \text{KBr}$ ; 3 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 10^{-1} N \text{KBr}$ ; 4 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 1 N \text{KBr}$

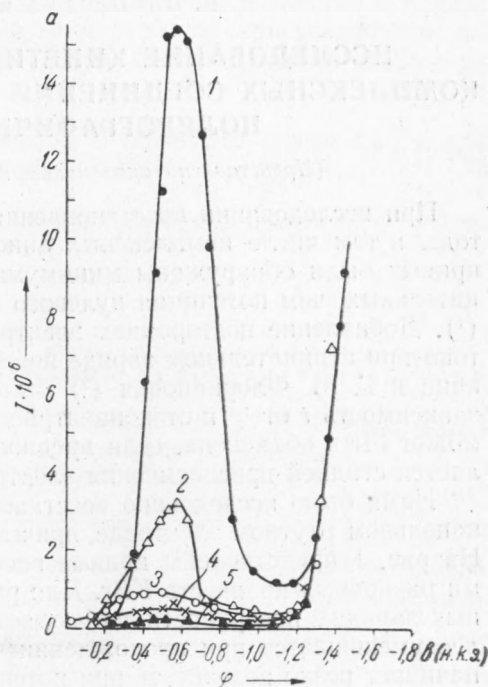


Рис. 2. Кривые  $I - \varphi$ , снятые в растворе  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  с добавками: 1 —  $1 N \text{KBr}$ , 2 —  $1 N \text{KCl}$ , 3 —  $1 N \text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 —  $1 N \text{KNO}_3$ , 5 —  $1 N \text{NaNO}_2$

протекшего с момента приготовления раствора. Как видно из рис. 4, 1, ток восстановления  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$  растет во времени, достигает некоторого максимального значения, а затем начинает падать. Скорость, с которой ток увеличивается во времени, зависит от природы постороннего электролита. Нами было исследовано изменение тока во времени для растворов  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$  в присутствии  $1 N \text{KCl}$  и  $1 N \text{KBr}$ . При добавке  $1 N \text{KBr}$  ток достигает своего максимального значения через 2 часа, при добавке  $1 N \text{KCl}$  — через 8 час.

Возрастание тока при введении постороннего электролита при положительном и нулевом заряде ртути не может быть объяснено изменением строения двойного слоя и указывает на то, что в объеме раствора происходит реакция замещения внутрисферных нитрогрупп на анионы фона. Это же подтверждает зависимость наблюдаемого эффекта от времени. В результате этой реакции образуются новые комплексные анионы, например  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]^-$ , которые восстанавливаются легче, чем исходный анион. Чем больше концентрация постороннего электролита, тем быстрее

и, возможно, полнее идет реакция замещения, вследствие чего ток резко возрастает с ростом концентрации фона (рис. 1).

Наблюдаемая нами зависимость величины тока от природы постороннего аниона (рис. 2) может быть объяснена тем, что скорость, с которой происходит замещение внутрисферных нитрогрупп на анионы фона, различна для различных анионов и возрастает в ряду  $\text{NO}_2^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{--} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ . Подобный ряд был получен при исследовании скорости замещения внутрисферных анионов анионами раствора методом радиоактивных индикаторов в работах А. А. Гринберга и его сотрудников (3). Возможно также, что устойчивость продуктов, получающихся в присутствии различных анионов, по отношению к реакциям электровосстановления различна.

Полученная нами зависимость тока от времени, протекшего после приготовления раствора электролитами (рис. 4, 1), пока-

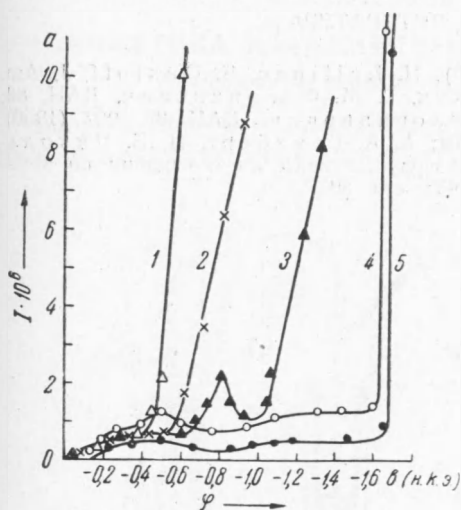


Рис. 3. Кривые  $I - \varphi$ , снятые в растворе  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + \text{HCl}$  или  $\text{KOH}$  с различными значениями pH: 1 — pH 2; 2 — pH 2,7; 3 — pH 3; 4 — pH 9; 5 — pH 11

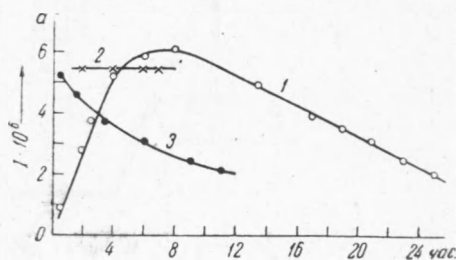


Рис. 4. Кривые зависимости максимального тока от времени, прошедшего после приготовления раствора: 1 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 1 N \text{KCl}$ ; 2 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2] + 1 N \text{KCl}$ ; 3 —  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{HO}_2)_2\text{Cl}_2] + 1 N \text{KCl}$

зывает, что реакция замещения протекает достаточно медленно. Вероятно, первоначальное взаимодействие анионов  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$ , например, с анионами хлора приводит к образованию аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]^-$ . Для доказательства правильности этого предположения были сняты кривые  $I - \varphi$  в  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

Действительно, величина максимального тока, полученная при восстановлении аниона  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]^-$  (рис. 4, 2) не изменяется во времени и примерно соответствует максимальному току, полученному для раствора  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] + 1 N \text{KCl}$  через 8 час. (рис. 4, 1). Дальнейший спад тока на кривых  $I - \varphi$  во времени в последнем растворе можно объяснить продолжающимся замещением  $\text{NO}_2^-$ -групп на  $\text{Cl}^-$ -ионы. Подтверждением этого служит наблюдаемое уменьшение тока во времени, начинающееся сразу после приготовления раствора, при снятии кривых и восстановлении в растворе  $10^{-3} N \text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$  в  $1 N \text{KCl}$  (рис. 4, 3).

Однако мы не располагаем в настоящее время экспериментальными данными, позволяющими выяснить, какой именно комплекс образуется в результате дальнейшего замещения. Наблюдаемое влияние pH на восстановление  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^-$  указывает на то, что в кислых растворах происходит образование комплексной кислоты, которая восстанавливается легче соответствующего аниона.

Из вышесказанного следует, что определение зависимости тока от потенциала при восстановлении комплексных анионов может быть исполь-

зовано для исследования кинетики обменных реакций комплексных соединений в растворах электролитов.

Выражаем глубокую признательность акад. А. Н. Фрумкину за постоянное руководство и исключительное внимание к работе. Приносим благодарность чл.-корр. АН СССР А. А. Гринбергу и Г. С. Муравейской за предоставление препаратов солей платины, использованных в данной работе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
31 VIII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517 (1949); H. Laitinen, E. Onstoft, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4565 (1950); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1950). <sup>2</sup> А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907 (1950). <sup>3</sup> А. А. Гринберг, Усп. хим., **9**, 771 (1940); А. А. Гринберг, Л. Е. Никольская, ЖПХ, **24**, 893 (1951); А. А. Гринберг, Доклады на совещании по закономерности трансвляния, изд. АН СССР, 1952. стр. 59.