

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. АКСЕЛЬРУД

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН
ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ГИДРОКСОСОЛЕЙ**

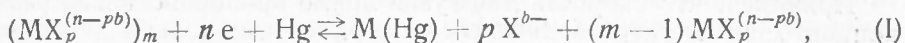
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 V 1954)

Полярографический метод исследования комплексных соединений основан на смещении потенциала полуволны восстановления иона после перевода его в комплекс и сдвига этого потенциала с изменением концентрации комплексообразующего вещества. При этом предполагают, что потенциал полуволны не зависит от концентрации восстанавливающихся ионов.

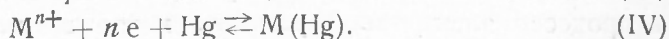
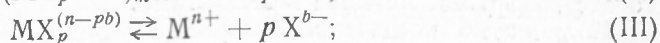
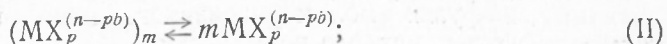
При полярографическом исследовании щелочных растворов гидроксосолей мы столкнулись с тем фактом, что при восстановлении на ртутно-капельном электроде, начиная от определенного отношения концентрации щелочи к металлу и ниже, $E_{1/2}$ зависит не только от концентрации щелочи, но и от концентрации гидроксосоли. В связи с этим и предполагая, что в этих растворах происходит полимеризация комплексных ионов с образованием многоядерных полиионовых соединений, мы даем интерпретацию полярографических волн таких полимеризованных комплексных соединений. В настоящем сообщении мы рассматриваем случай, когда на ртутно-капельном электроде происходит восстановление комплексообразователя до металла.

Процесс восстановления полимеризованного комплексного иона до металла, растворимого в ртути, может быть выражен уравнением



где $M(Hg)$ — амальгама, образовавшаяся на поверхности капельного электрода; X^{b-} — комплексообразующее вещество, а m — степень полимеризации. Реакция протекает с суммарным участием n электронов на одну реагирующую частицу. В большинстве случаев n равно 2.

Реакции, которые протекают с суммарным участием больше 2 электронов, часто можно разбить на отдельные ступени, в каждой из которых участвуют два электрона (I). Представим это уравнение как сумму трех реакций, предполагая, что этот процесс протекает в три стадии:



При условии, когда прохождение процесса через все промежуточные состояния протекает быстро по сравнению со скоростями диффузии, выведенные соотношения не зависят от кинетики электронной реакции.

Если реакции на капельном электроде протекают быстро и обратимо, то потенциал его в любой точке волны должен быть выражен таким образом:

$$E = E_a^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a^0 f_a}{a_{\text{Hg}} C_M^0 f_M} = \varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a^0 f_a}{C_M^0 f_M}; \quad (1)$$

C_a^0 — концентрация амальгамы, образующейся на поверхности капельного электрода; C_M^0 — концентрация простых ионов металла на поверхности электрода; f_a и f_M — соответствующие коэффициенты активности; a_{Hg} — активность ртути у поверхности электрода.

В том случае, когда диссоциация полимеризованного и простого комплексного ионов происходит так быстро, что равновесия у поверхности электрода в отношении реакции (II) и (III) практически сохраняются, то C_M^0 в уравнении (1) можно заменить выражением, выведенным из следующих соотношений:

$$K_m = \frac{(C_{\text{MX}}^0)^m f_{\text{MX}}}{C_{(\text{MX})m} f_{(\text{MX})m}}; \quad (2)$$

$$K_p = \frac{C_M^0 f_M (C_X^0)^p f_X^p}{C_{\text{MX}}^0 f_{\text{MX}}}, \quad (3)$$

где K_m — константа диссоциации полимера на простые (не полимерные) комплексные ионы и K_p — константа диссоциации комплексного иона; $C_{(\text{MX})m}^0$, C_{MX}^0 и C_X^0 — соответственно, концентрации на поверхности электрода полимеризованного комплексного иона, комплексного иона и комплексообразующего вещества. Отсюда

$$C_M^0 = K_m K_p \frac{C_{(\text{MX})m}^0 f_{(\text{MX})m}}{(C_{\text{MX}}^0)^{(m-1)} f_{\text{MX}}^{(m-1)} (C_X^0)^p f_X^p f_M}. \quad (4)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1), получаем:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln K_m K_p \frac{f_{(\text{MX})m}}{f_{\text{MX}}^{(m-1)} f_a f_X^p} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_a^0 (C_{\text{MX}}^0)^{(m-1)}}{C_{(\text{MX})m}^0} - p \frac{RT}{nF} \ln C_X^0. \quad (5)$$

Принимая, что скорость диффузии прямо пропорциональна разности концентраций между обедненным поверхностным слоем и остальной частью раствора (2, 3), а также, что концентрация амальгамы, образовавшейся в любой точке волны, прямо пропорциональна силе тока, получим для уравнения волны следующее выражение:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln k_m k_p \frac{f_{(\text{MX})m} k_a k_p^{(m-1)}}{f_a f_{\text{MX}}^{(m-1)} k_m} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^m}{i_g - i} - p \frac{RT}{nF} \ln C_X f_X. \quad (6)$$

Константы k_m , k_p и k_a находятся в зависимости от свойств капилляра и скорости вытекания ртути и определяются уравнением Ильковича. Как видно, они пропорциональны квадратным корням из коэффициентов диффузии полимеризованного иона, комплексного иона, а также диффузии металла в амальгаме.

Количество комплексообразующего вещества, которое получается в процессе электродной реакции, ничтожно мало. Поэтому C_X^0 рассматривается как неизменяющаяся величина C_X . Потенциал полуволны тогда должен выражаться

$$E_{1/2} = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln K_m K_p \frac{f_{(\text{MX})m} k_a k_p^{(m-1)}}{f_a f_{\text{MX}}^{(m-1)} k_m^2} - (m-1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_g}{2} - p \frac{RT}{nF} \ln C_X f_X, \quad (7)$$

или, так как $i_g = k_m \cdot C_{(MX)_m}$,

$$E_{1/2} = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln K_m K_p \frac{f_{(MX)_m} k_a k_p^{(m-1)}}{f_{a'} C_{(MX)_m}^{(m-1)} k_m^2} - (m-1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{(MX)_m}}{2} - p \frac{RT}{nF} \ln C_X f_X. \quad (8)$$

Как видно из выражения (8), $E_{1/2}$ является функцией двух переменных концентраций комплексообразующего вещества C_X и концентрации полимеризованных комплексных ионов $C_{(MX)_m}$.

Из уравнения (8) следует, что при постоянной активности комплексообразующего вещества потенциал полуволны восстановления полимеризованных комплексных соединений должен сдвигаться с изменением концентрации комплексных ионов при 25° в соответствии с выражением:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{C_{(MX)_m}} = - \frac{m-1}{n} 0,059. \quad (9)$$

$$\Delta \lg \frac{C_{(MX)_m}}{2}$$

Отсюда степень полимеризации m можно определить, измеряя изменение $E_{1/2}$ с изменением концентрации комплексных ионов при постоянной концентрации комплексообразующего вещества. Координационное же число определяют по сдвигу $E_{1/2}$ с изменением концентрации комплексообразующего вещества при постоянной концентрации комплексных ионов металла в растворе, в соответствии с уравнением

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \lg C_X f_X} = - \frac{p}{n} 0,059. \quad (10)$$

Мы воспользовались выведенными соотношениями при исследовании щелочных растворов плюмбита. Поляризационные кривые снимались на ручной визуальной установке с электролизером Маасена со стеклянной пористой диафрагмой. Капилляр характеризуется величиной $m^{3/2} \cdot t^{1/2} = 4,91 \text{ мг}^{3/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$. Сперва проверялась обратимость процесса восстановления плюмбита в щелочной среде, так как выведенные соотношения справедливы только для обратимых процессов. Мы нашли, в соответствии с исследованиями Лингейна, что ионы плюмбита восстанавливаются обратимо: наклон $\lg \frac{i}{i_g - i} - E$ равен 0,029 при 20°.

Экспериментальные точки взяты из полярограммы $1 \cdot 10^{-4} M$ раствора азотнокислого свинца в $1 N$ NaOH при 20°. При таком соотношении концентраций степень полимеризации ничтожно мала. Затем определялся сдвиг потенциала полуволны с изменением концентрации плюмбита при постоянной концентрации щелочи. Но для того, чтобы готовить такие растворы — сливанием растворов соответствующих концентраций щелочи и азотнокислого свинца, — необходимо знать координационное число свинца, т. е. число гидроксильных ионов, координированных вокруг иона свинца. Поэтому мы предварительно определили зависимость $E_{1/2}$ восстановления плюмбита от концентрации едкого натра при постоянной концентрации свинца. На рис. 1 приведен график сдвига $E_{1/2}$ с изменением логарифма концентрации едкого натра. Получена прямая линия тангенс угла наклона которой к оси $\lg C$ равен 0,087, что согласуется с теоретическим наклоном для ионов с координационным числом 3 при $n = 2$. Поэтому мы считаем, что вокруг свинца координированы 3 группы OH^- .

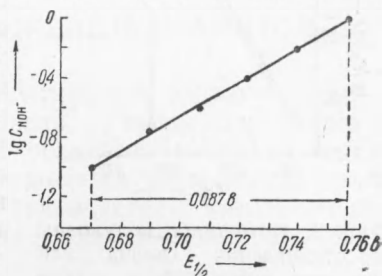


Рис. 1. Потенциал полуволны свинца как функция концентрации едкого натра

По мере снижения концентрации щелочи такие комплексные гидроксоионы свинца полимеризуются с образованием полиионовых многоядерных соединений. Степень полимеризации можно найти из уравнения (8) при определении $E_{1/2}$ как функции концентрации свинца.

Для определения сдвига $E_{1/2}$ с изменением концентрации свинца готовились растворы, содержащие переменные концентрации $Pb(NO_3)_2$.

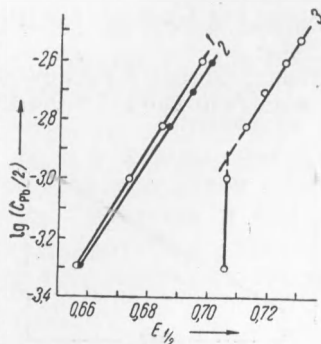


Рис. 2. Потенциал полуволны восстановления свинца как функция концентрации плюмбита. 1—в 0,05 н NaOH; 2—в 0,08 н NaOH; 3—в 0,15 н NaOH

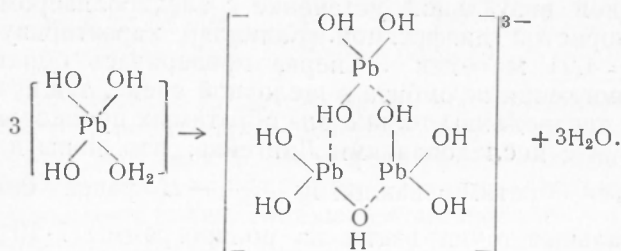
Были приготовлены и сняты поляризационные кривые следующих растворов: концентрации свинца от $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-9}$ М в растворах едкого натра 0,05; 0,08 и 0,15 н.

На рис. 2 приведены графики зависимостей $E_{1/2}$ от логарифма концентрации свинца в едком натре. Как видно, эта зависимость прямолинейная с тангенсом угла наклона прямой, равным в среднем 0,060, что вполне удовлетворительно согласуется с теоретической величиной (0,058 в), вычисленной по уравнению (8) для двухвалентного комплексообразователя со степенью полимеризации, равной 3 при температуре 20° .

Как видно из рис. 2, 3, потенциал полуволны начинает сдвигаться после достижения некоторой определенной концентрации свинца. Очевидно, что начало сдвига соответствует началу процесса полимеризации.

В связи с этим полярографический метод может быть применен для установления начала полимеризации ионов, восстанавливающихся на ртутно-капельном электроде.

Так как координационное число плюмбита относительно гидроксильных ионов в неполимеризованных молекулах равно 3, а степень полимеризации также равна 3, то состав полимеризованных молекул можно выразить формулой $[Pb(OH)_3]_3$. Процесс полимеризации можно представить в виде:



Поступило
26 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1953. ² J. Heyrovski, D. Ilkovic, Collectia Czechosl. Comm., 7, 198 (1935) ³ И. Кольтгоф, Д. Лингейн, Полярография, 1948.