

Я. И. ТУРЬЯН, Л. Т. КУЛАЕВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА АКТИВИРОВАНИЯ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 5 VII 1971)

Как известно (¹⁻⁴), ряд каталитических добавок активирует ингибированный органическими поверхностноактивными веществами (п.а.в.) полярографический процесс. Представляло интерес впервые использовать этот эффект в присутствии не восстанавливающихся при потенциалах каталитической волны катионов, с целью нахождения устойчивости комплексов этих катионов с каталитической добавкой (лигандом).

При добавке к раствору невосстанавливающихся катионов наблюдалось снижение каталитического тока (рис. 1). Объяснив это уменьшение тока снижением концентрации адсорбированного лиганда за счет частичного связывания каталитической добавки в комплекс, не вызывающей каталитического эффекта, мы определили устойчивость данного комплекса в растворе. С этой целью была использована методика (⁵⁻¹⁰), которая разработана для каталитического электродного процесса в отсутствие ингибитора. Данная методика оказалась пригодной и для активированной каталитической волны. Это в какой-то мере подтверждает общность подобных процессов, на что впервые обращено внимание в (¹).

В качестве ингибированного полярографического процесса был выбран процесс восстановления ионов Cd^{2+} в присутствии $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$ (ТБА) ($6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ M HNO}_3 + 1,9 \text{ M KNO}_3 + 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M ТБА}$; $m = 2,63 \text{ мг/сек.}$, $t_1 = 3,23 \text{ сек.}$ при $E = -0,80 \text{ в}$ относительно нормального каломельного электрода, 25° C). В этих условиях волна Cd^{2+} практически полностью подавлялась. К данному раствору добавлялся KNCS ($3,0 \cdot 10^{-3} \div 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), что приводило к возникновению каталитической (активированной) волны, тем большей по высоте, чем выше C_{NCS^-} (рис. 1). В других опытах вместе с KNCS вводили также $0,01$ или $0,02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$. $C_{\text{Ni}^{2+}} \gg C_{\text{NCS}^-}$, что позволило учитывать образование только комплекса $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$ (⁵⁻¹⁰). Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}} > 0,02 \text{ M}$ не применялась, так как начинало заметно проявляться восстановление Ni^{2+} в присутствии NCS^- -ионов в области потенциалов ак-

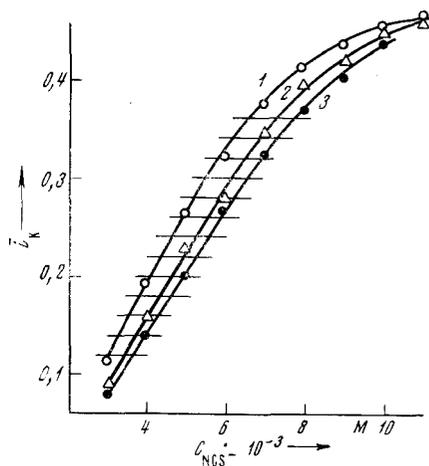


Рис. 1. Каталитический ток восстановления Cd^{2+} в присутствии $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ТБА в зависимости от концентрации невосстанавливающихся катионов C_{NCS^-} и $C_{\text{Ni}^{2+}}$: 1 — 0; 2 — $0,01 \text{ M}$; 3 — $0,02 \text{ M}$. Потенциал $0,75 \text{ в}$

тивированной волны Cd^{2+} . По этой же причине не приводились расчеты для опытов с концентрацией $C_{\text{NCS}^-} > 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

В присутствии Ni^{2+} каталитический ток снижался (рис. 1). Проводя прямые на рис. 1 параллельные оси абсцисс, по уравнению (³⁻¹⁰)

$$K_1 = [\text{NCS}^-] (C_{\text{Ni}^{2+}} - \Delta C) / \Delta C \quad (1)$$

рассчитывалась константа нестойкости комплекса $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$ (K_1). В уравнении (1): $[\text{NCS}^-]$ — равновесная концентрация NCS^- (определялась для каждой параллельной прямой по точкам пересечения с кривой при $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0$); $C_{\text{Ni}^{2+}}$ — общая концентрация Ni^{2+} ; ΔC — отрезок параллельной прямой, отсекаемый кривыми при $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0$ и данной концентрации Ni^{2+} .

Таблица 1

Расчет константы нестойкости (K_1) роданидного комплекса $\text{Ni}^{2+}[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$.
Ионная сила раствора 2,0

$C_{\text{Ni}^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ мол/л			$C_{\text{Ni}^{2+}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ мол/л		
$[\text{NCS}^-] \cdot 10^3$	$\Delta C \cdot 10^4$	$\text{p}K_1$	$[\text{NCS}^-] \cdot 10^3$	$\Delta C \cdot 10^4$	$\text{p}K_1$
3,88	5,20	4,15	3,07	6,60	4,04
4,15	5,30	4,13	3,32	7,30	0,99
4,42	5,80	4,14	3,60	7,70	1,05
4,73	5,70	4,11	3,88	8,20	1,04
5,00	5,80	4,09	4,15	8,50	1,02
5,27	6,30	4,11	4,43	8,70	4,01
5,57	6,50	4,09	4,73	8,90	0,99
5,88	6,90	4,10	4,00	9,30	0,99
6,20	7,50	4,11	5,27	9,80	0,99
6,60	7,50	4,09	5,57	10,30	0,99
			5,88	10,70	0,99
			6,20	11,50	1,00
			6,60	12,00	0,99

Как видно из данных табл. 1, имеет место постоянство константы нестойкости, независимо от C_{NCS^-} и $C_{\text{Ni}^{2+}}$. Величина $\text{p}K_1$ получилась близкой к результату $\text{p}K_1 = 4,11$ (⁶), найденному по каталитической волне титана (IV) в отсутствие ингибитора, а также к данным $\text{p}K_1 = 4,14$ (¹¹) (ионная сила 1,5) по методу распределения. Это говорит о возможности пользоваться методикой (³⁻¹⁰) не только в случае каталитической волны, но и при активировании ингибированного полярографического процесса. Последнее можно экспериментально осуществлять в более разнообразных условиях, чем использование каталитических предволн без ингибитора (³⁻¹⁰), и это заметно расширяет применение полярографического метода изучения комплексных соединений в растворе.

В заключение отметим, что увеличение ингибирующего эффекта п.а.в. под влиянием не восстанавливаемых в области полярографической волны катионов было объяснено (¹²) адсорбцией на электроде комплексов этих катионов с п.а.в. В наших условиях (ТБА) подобный механизм нарастания ингибирующего эффекта под влиянием Ni^{2+} исключается. Если даже предположить адсорбцию комплекса * $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$, то это также не должно приводить к изменению каталитического влияния NCS^- -ионов. Иначе найденная константа нестойкости $[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$ не была бы близкой к величине, полученной другими методами.

Краснодарский политехнический институт

Поступило
25 VI 1971

* В работе (¹³) показано, что роданидные комплексы Ni^{2+} не адсорбируются на ртути.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Казаров, М. А. Лошкарев, *Электрохимия*, **3**, 681 (1967). ² Ф. И. Данилов, В. В. Орленко, М. А. Лошкарев, *Электрохимия*, **4**, 805 (1968). ³ J. Kuita, I. Smoler, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **33**, 1656 (1968). ⁴ I. Filipovič, M. Tkalčec, *Croat. chem. acta*, **41**, 159 (1969). ⁵ S. Tribalat, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 443 (1960). ⁶ S. Tribalat, J. M. Caldero, *C. R.*, **255**, 925 (1962). ⁷ S. Tribalat, J. M. Caldero, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 774. ⁸ Я. И. Турьян, О. Е. Рувинский, *ДАН*, **179**, 148 (1968); *Электрохимия*, **4**, 221 (1968). ⁹ О. Н. Малявинская, Я. И. Турьян, *ЖФХ*, **42**, 269 (1968). ¹⁰ О. Е. Рувинский, Я. И. Турьян, *Электрохимия*, **6**, 1687 (1970). ¹¹ S. Tribalat, J. M. Caldero, *C. R.*, **258**, 2828 (1964). ¹² H. Sohr, Kh. Lohs, *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 114 (1967). ¹³ G. W. O'Dom, R. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 327 (1968).