

Н. В. НИКОЛАЕВА-ФЕДОРОВИЧ и академик А. Н. ФРУМКИН

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ АММИАКАТОВ
КОБАЛЬТА С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ
ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

В настоящее время на большом экспериментальном материале показано, что при восстановлении двух и более зарядных анионов на I — φ кривой в области отрицательных зарядов поверхности наблюдается торможение реакции, связанное с отталкиванием анионов от отрицательно заряженной поверхности и снижением их концентрации в поверхностном слое (¹). При добавлении индифферентного электролита спад тока при восстановлении некоторых анионов исчезает, что может быть объяснено тем, что при повышении концентрации катионов фона электрическое поле отрицательных зарядов поверхности электрода ослабляется.

Описанное торможение реакции электровосстановления наблюдается не только в случае восстановления комплексных анионов, но и при восстановлении нейтральных молекул. Кивало и Лайтинен наблюдали спады тока на I — φ кривых восстановления $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (²); торможение реакции в области потенциала нулевого заряда ртути наблюдалось при восстановлении нейтрального комплекса $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (³).

Спады тока при восстановлении нейтральных частиц можно объяснить тем, что при положительных зарядах поверхности ртути связь с поверхностью электрода этих комплексов осуществляется атомами хлора, несущими отрицательные заряды, но по мере роста отрицательного заряда поверхности адсорбция комплексов на поверхности ртути затрудняется (^{3,4}). Высказанные представления о причине торможения реакции при отрицательных зарядах поверхности, наблюдаемого при восстановлении нейтральных комплексов, были использованы для объяснения спада тока на I — φ кривых при восстановлении индия из растворов его галоидных солей (⁵). Уменьшение тока в области точки нулевого заряда (т. н. з.) при восстановлении индия на ртутном капельном электроде наблюдалось рядом авторов, и этому явлению были даны различные объяснения (⁵⁻⁷). В работе (⁷) появление минимума на поляризационных кривых восстановления индия объясняется «анионным характером комплексных индиевых ионов». В работе Х. З. Брайниной (⁶) имеется указание, что в 0,1—3 N растворах KCl существуют нейтральные и положительно заряженные комплексы индия и получающаяся форма I — φ кривых связана с восстановлением этих комплексов. Таким образом, в настоящее время нет однозначных данных о знаке заряда комплексного иона индия, восстанавливающегося на ртутном электроде.

При изучении восстановления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ Лайтинен, Франк и Кивало (⁸) наблюдали спад тока на полярографической кривой, который они объяснили образованием на поверхности электрода пленки гидроокиси кобальта. Эта пленка образуется в результате местного подщелачивания раствора, вследствие разрушения аммиачного комплекса, происходящего при его восстановлении на поверхности электрода. Нами было показано (⁹), что подкисление раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ приводит к исчезновению минимума на I — φ

кривой восстановления этого комплекса, однако дальнейшее увеличение концентрации HCl приводит к появлению минимума при других потенциалах. Это явление было объяснено образованием в растворе хлорзамещенных комплексных аммиаков кобальта, адсорбирующихся на электроде посредством отрицательно заряженных атомов хлора. Для доказательства были сняты полярограммы раствора комплексного катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. При восстановлении этого катиона, так же как в случае восстановления анионов, на $I - \varphi$ кривой в области т. н. з. наблюдается торможение реакции. Однако поляризационные кривые восстановления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ меняются во времени, что, возможно, связано с медленной реакцией внутрисферного замещения в объеме раствора ⁽¹⁰⁾.

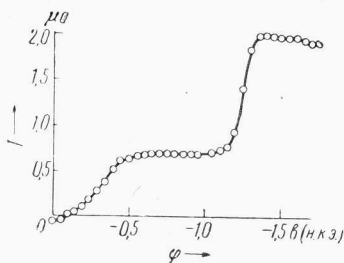


Рис. 1

Рис. 1. Поляризационная кривая восстановления $10^{-3} \text{ N } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ в присутствии $0,1 \text{ N KCl}$

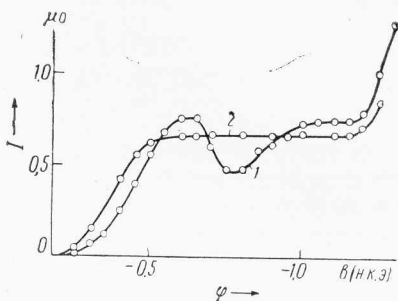


Рис. 2

Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} \text{ N } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$: 1 — без фона, 2 — на фоне 1 N KCl

Для выяснения возможности торможения реакции при восстановлении положительно заряженных комплексов мы провели на ртутном капельном электроде исследование восстановления катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$, растворы которого являются устойчивыми. Данных по полярографическому восстановлению комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ в литературе мы не нашли.

Как видно из рис. 1, при восстановлении $10^{-3} \text{ N } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ на фоне $0,1 \text{ N KCl}$ наблюдается обычная $I - \varphi$ кривая, состоящая из двух волн. Высота второй волны в два раза больше первой, поэтому первая волна соответствует переходу Co^{3+} в Co^{2+} , а вторая — восстановлению Co^{2+} до металла. Если проводить восстановление комплексного катиона из разбавленных растворов, то на первой волне в области т. н. з. наблюдается уменьшение тока, ток достигает некоторого минимального значения, а затем снова возрастает до значений предельного тока диффузии (рис. 2). Торможение реакции не связано с образованием на поверхности электрода пленки гидроокиси кобальта, как это наблюдалось в случае восстановления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, так как введение в раствор 10^{-3} N HCl не изменяет форму кривой. Добавка $0,1 \text{ N KCl}$ или 1 N KCl полностью снимает торможение реакции. Предельный ток в присутствии 1 N KCl меньше, чем в растворе $10^{-3} \text{ N } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, в связи со снятием миграционного эффекта. Увеличение заряда катиона фона увеличивает эффективность действия добавки. Как видно из рис. 3, торможение реакции восстановления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ снимается при добавке BaCl_2 в концентрации 10^{-3} N , в то время как при добавке KCl спад тока исчезает только в $0,1 \text{ N}$ растворе KCl . Изменение радиуса катионов фона в пределах ошибок опыта не сказывается на скорости реакции. Так, поляризационные кривые восстановления $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, снятые в присутствии 10^{-3} N растворов хлоридов щелочных металлов, практически совпадают. Добавка органического катиона $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, так же как и неорганических катионов, приводит к увеличению скорости реакции и полному снятию торможения (рис. 4). При переходе к катионам с большей длиной органической цепи наблюдается резкое торможение

реакции. Введение в раствор $[(C_5H_{11})_4N]Br$ приводит к уменьшению скорости реакции, но с увеличением отрицательного значения потенциала до потенциала десорбции катионов тетрааммония с поверхности электрода скорость реакции увеличивается.

Таким образом, при восстановлении катиона $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ наблюдается, как и в случае восстановления анионов, торможение реакции при переходе от положительных к отрицательным зарядам поверхности. Скорость реакции зависит от природы, концентрации и заряда катионов фона.

Торможение реакции восстановления $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ может быть объяснено изменением условий адсорбции при изменении знака заряда поверхности ртuti (³⁻⁵). Положительно заряженный комплексный катион $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ при положительных зарядах поверхности адсорбируется посредством отрицательно заряженной группы CO_3^{2-} . При появлении на по-

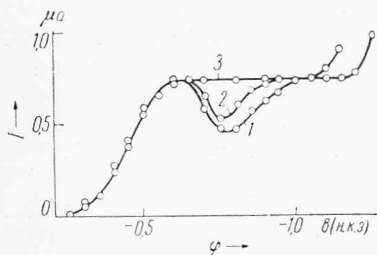


Рис. 3

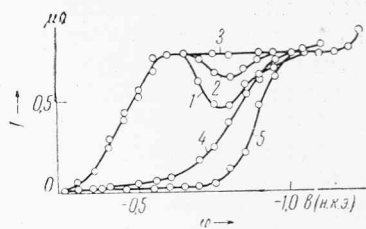


Рис. 4

Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N [Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ в присутствии $BaCl_2$ в концентрациях: 1 — 0, 2 — $10^{-4} N$, 3 — $10^{-3} N$

Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления $10^{-3} N [Co(NH_3)_4CO_3]Cl$, без фона (1) и в присутствии: 2 — $10^{-3} N [(C_2H_5)_4N]_2SO_4$; 3 — $10^{-2} N [(C_2H_5)_4N]_2SO_4$; 4 — $10^{-4} N [(C_5H_{11})_4N]Br$; 5 — $5 \cdot 10^{-4} N [(C_5H_{11})_4N]Br$

верхности отрицательных зарядов такая связь с поверхностью электрода должна ослабляться и скорость реакции восстановления $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ падает. Экранирование отрицательных зарядов поверхности катионами фона приводит к увеличению скорости реакции. Сильно адсорбирующиеся и заполняющие поверхность электрода катионы, например тетрааммоний, могут вытеснять комплексный катион с поверхности электрода, что приводит к резкому торможению реакции.

Торможение реакции при изменении знака заряда поверхности, характерное для реакции восстановления ряда анионов, наблюдалось нами не только в случае восстановления положительно заряженного комплексного иона $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, но и при восстановлении комплексных катионов транс- $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, $[Co(NH_3)_5NO_2]^+$ и некоторых других.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907 (1951); ЖФХ, 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. физ. хим., № 4, 169 (1957).
- ² Р. Kivalo, Н. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., 77, 5205 (1955).
- ³ А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева, J. Chem. Phys., 26, 1552 (1957); Н. В. Николаева-Федорович, Ю. М. Поваров, ЖАХ, 14, 663 (1959).
- ⁴ А. Н. Фрумкин, Тр. 4 Совещания по электрохимии 1956 г., дискуссия, Изд. АН СССР, 1959, стр. 236.
- ⁵ Х. З. Брайнина, ДАН, 130, 797 (1960).
- ⁶ М. Вилова, Coll. Czech. Chem. Soc., 19, 1123 (1954).
- ⁷ П. И. Заботин, С. П. Бухман, Г. З. Кирьяков, Тр. 4 совещания по электрохимии 1956 г., Изд. АН СССР, 1959, стр. 179.
- ⁸ Н. Laitinen, А. Frank, Р. Kivalo, J. Am. Chem. Soc., 75, 2865 (1953).
- ⁹ Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Совещание по полярографическому анализу в окт. 1959 г., Тез. докл., Кишинев. 1959.
- ¹⁰ Н. В. Николаева, В. Н. Преснякова, ДАН, 87, 61 (1952).

