

УДК 544.653.3
ГРНТИ 31.15.33

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ «НИКЕЛЬ (II), КОБАЛЬТ (II) – ЭРИОХРОМ ЧЁРНЫЙ Т»

Н.С. Абрамова, О.Е. Рувинский, Н.К. Стрижов

Кубанский государственный технологический университет
Кафедра химии, метрологии и стандартизации

Методом вольтамперометрии на ртутном капаящем электроде изучены закономерности поверхностного комплексообразования и равновесия в приэлектродном слое систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Найдены значения эффективных констант устойчивости комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т. Изучены адсорбционные закономерности и кинетические характеристики электродного процесса. Изучено влияние различных факторов на каталитический ток систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Предложен механизм развития электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

Ключевые слова: никель, кобальт, комплексообразование, равновесие, катализ, вольтамперометрия, полярография, заряд, потенциал, эриохром чёрный Т.

Как избыток, так и недостаток никеля (II) и кобальта (II) оказывают негативное воздействие на различные биологические объекты, в том числе и на человека. В настоящее время большое внимание уделяют разработке новых вольтамперометрических методик определения содержания ионов никеля (II) и кобальта (II) в объектах окружающей среды, позволяющих значительно повысить селективность, чувствительность, точность и воспроизводимость определений.

Перспективным с этой точки зрения представляется изучение комплексообразования ионов металла с гетероциклическими азосоединениями [1, с. 38; 2, с. 742]. Эриохром чёрный Т (ЭЧТ) способен не только адсорбироваться на электроде, но и образовывать устойчивые комплексные соединения, пригодные для вольтамперометрического определения ионов металлов [3, с. 521]. Однако особенности его электрохимического взаимодействия с ионами кобальта (II) и никеля (II) еще не достаточно изучены и представляют научный и практический интерес.

Вольтамперометрическое изучение закономерностей электрокатализа и комплексообразования кобальта (II) и никеля (II) с эриохромом чёрным Т для дальнейшего их применения в аналитическом анализе является целью нашей работы.

Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе ПУ-1. В качестве индикаторного электрода в полярографии использовали ртутный капаящий электрод с характеристиками:

$m = 1,192 \text{ мг/с}$, $t_1 = 3,65 \text{ с}$ и $m = 0,566 \text{ мг/с}$, $t_1 = 7,91 \text{ с}$ при $E = -1,0 \text{ В}$. Электродом сравнения служил выносной насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.), электролитический ключ был заполнен 3 % раствором агар-агара в 1 моль/дм³ NaNO₃. Значения pH фоновых электролитов устанавливали с помощью анализатора жидкости «Эксперт-001». Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В качестве фонового электролита использовали NaClO₄ (х.ч.) в диапазоне концентраций от 0,05 до 1 моль/дм³. Для стабилизации pH исследуемых растворов использовали боратный буферный раствор (0,2 моль/дм³ H₃BO₃ и 2·10⁻³ моль/дм³ Na₂B₄O₇·10H₂O) фонового электролита. Исходный раствор 0,01 моль/дм³ ЭЧТ (ч.д.а.) готовили растворением навески в бидистиллированной воде ежедневно. Растворы ионов металлов, полученные растворением навесок 0,001 моль/дм³ NiCl₂·6H₂O (о.с.ч.) и 0,001 моль/дм³ CoSO₂·7H₂O (о.с.ч.) в бидистиллированной воде, стандартизировали комплексометрически (комплексон III). Снимали вольтамперограммы после предварительной деаэрации исследуемых растворов струей очищенного азота в течение 20 минут с разверткой потенциала от 0 до -1,7 В.

Методом полярографии на р.к.э. на фоне боратного буферного раствора NaClO₄ были изучены закономерности электрокатализа и комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т в приэлектродном слое.

Принципиальная особенность систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» заключается в том, что молекулы эриохрома чёрного Т электровосстанавливаются на ртутном капаящем электроде при потенциалах менее отрицательных, чем каталитические предволны никеля (II) и кобальта (II), как показано на рис. 1 и 2, что приведет к образованию у самой поверхности электрода, практически в двойном электрическом слое, новых веществ с различными электрокаталитическими, кислотно-основными и комплексообразующими свойствами.

Из справочных данных известно [4, с. 382], что в объеме раствора слабой трехосновной кислоты, эриохрома чёрного Т (LH₃), при pH от 5,9 до 7,4 в основном преобладают равновесные формы лиганда-катализатора LH₂⁻ и LH²⁻, тогда как полностью протонированной LH₃ или диссоциированной L³⁻ формами в этих условиях можно пренебречь.

В приэлектродном слое будут находиться соответствующие продукты электрохимического восстановления лиганда-катализатора, включая цвиттер-ионные формы, возникающие за счет электровосстановления NO_2 -группы и азо-группы эриохрома чёрного Т.

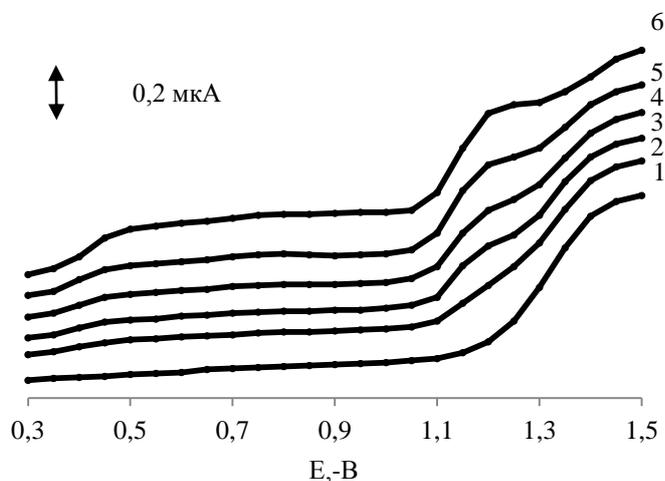


Рис. 1. Вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ кобальта (II) на фоне боратного буферного раствора $0,5$ моль/дм³ NaClO_4 при $\text{pH} = 6,8$ в отсутствие (1) и в присутствии ионов ЭЧТ: $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4); $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (5); $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (6); $v = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

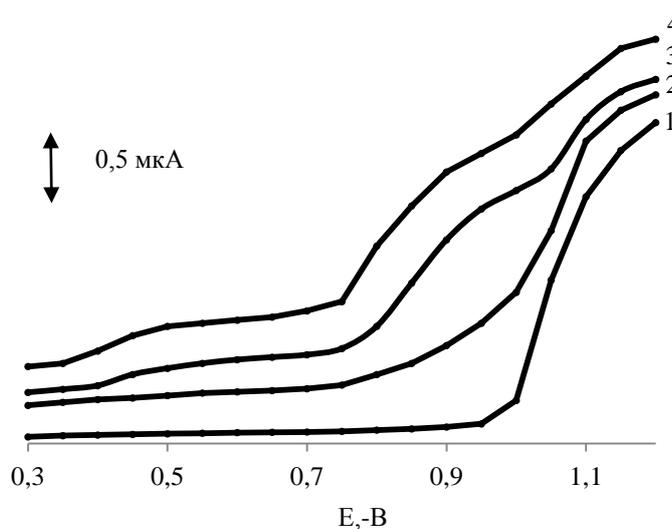
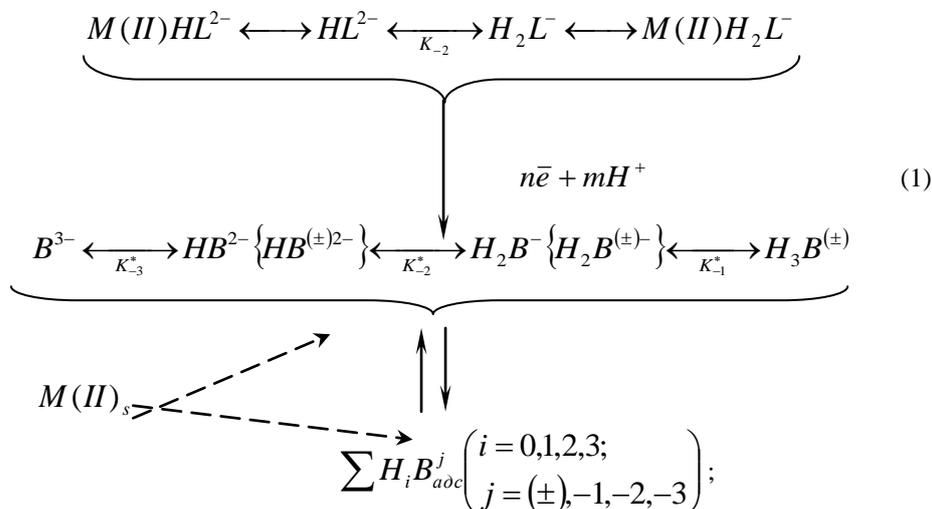


Рис. 2. Вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ никеля (II) на фоне боратного буферного раствора $0,1$ моль/дм³ NaClO_4 при $\text{pH} = 6,8$ в отсутствие (1) и в присутствии ионов ЭЧТ: $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (4); $v = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Химические и электрохимические стадии электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» в приэлектродно-поверхностном слое (Hg-электрод) могут быть представлены схемой (1):



где j – заряд частично или полностью депротонированной молекулы лиганда в приэлектродном слое, K^* – константа равновесия (диссоциации). На схеме (1) показано, что существует два альтернативных механизма адсорбционного концентрирования: адсорбция электрохимически активных «объемных» комплексов без изменения координационной сферы $M(II)_s(H_i B^j)$ из приэлектродного слоя и концентрирование комплексов на электроде по механизму лиганд-индуцированной адсорбции $M(II)_s(H_i B^j_{адс})$, которые и отвечают за наблюдаемый электрокаталитический эффект эриохрома чёрного Т.

На основании схемы (1) и предложенной в работе [5, с. 141] теоретической кинетической модели, описывающей зависимость предельного тока каталитической предволны при катализе адсорбированным лигандом от концентрации ионов металла ($C_M \gg C_L$ (C_B) и $C_L = \text{const}$), были определены значения эффективной константы устойчивости ($\beta_{эфф}$) соответствующих комплексов никеля (II) и кобальта (II). Зависимость значений эффективной константы устойчивости от активности ионов водорода для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» представлена на рис. 3 и 4.

Эти результаты согласуются со значениями эффективных констант устойчивости комплексов систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», полученными ранее [6, с. 47], на основании альтернативной теоретической кинетической модели [7, с. 93], описывающей зависимость предельного тока каталитической предволны (Γ_1^k) от концентрации лиганда-катализатора (C_L) для двух и

более концентраций ионов металлов при условии $\Gamma_1^k = \text{const}$. Полученные данные близки по значению, имеют сходную зависимость от pH и дают оценку составу комплекса систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» соответственно 1:1.

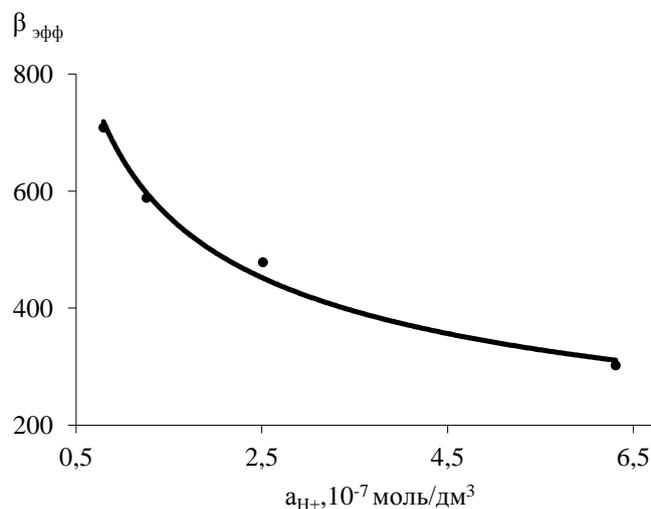


Рис. 3. График зависимости $\beta_{\text{эфф}}$ от a_{H^+} для системы «никель (II) – ЭЧТ» на фоне боратного буферного раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ при pH 5,9 до 7,2 $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{Ni(II)}} (0,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3)$, $E = -0,9 \text{ В}$

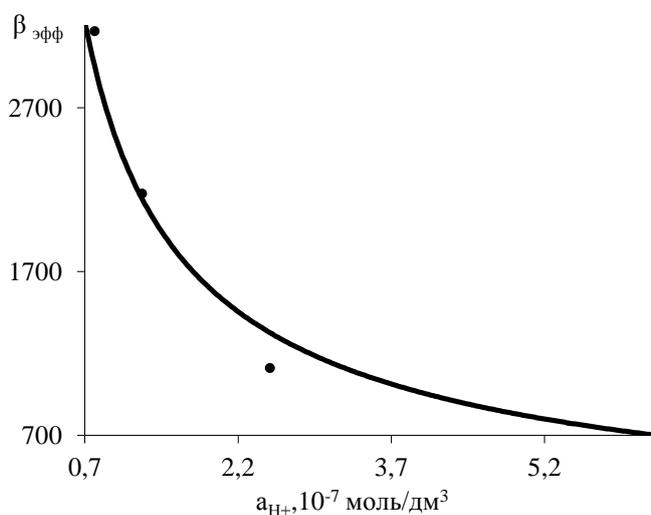
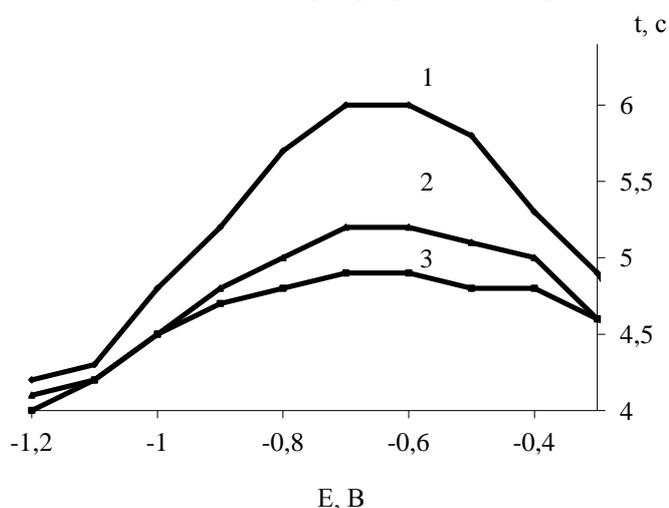


Рис. 4. График зависимости $\beta_{\text{эфф}}$ от a_{H^+} для системы «кобальт (II) – ЭЧТ» на фоне боратного буферного раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ при pH 5,9 до 7,2 $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{Co(II)}} (0,5 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3)$, $E = -1,25 \text{ В}$

Были изучены адсорбционные закономерности системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» на фоне боратного буферного раствора 0,2 моль/дм³ NaClO₄.

Анализ электрокапиллярных кривых на рис. 5 показал, что уменьшение времени жизни капли говорит о преимущественной адсорбции эриохрома чёрного Т на ртутном капающем электроде, так как при введении ионов никеля (II) в раствор дальнейшего уменьшения времени жизни капли не происходит. Для системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» отсутствует прямая адсорбция объемных комплексов металла с лигандом-катализатором $M(II)_s(N_2V^j)$. Повышая концентрацию ионов никеля (II), можно практически элиминировать адсорбционный эффект свободного лиганда, но это не влияет на электрокаталитический эффект адсорбированного лиганда в области потенциалов каталитической полярографической предволны.



Р и с. 5. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода буферного раствора 0,2 моль/дм³ NaClO₄ (1) при pH = 6,8; то же и $C_{\text{эрт}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (3) ; то же и $C_{Ni(II)} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2)

С увеличением высоты ртутного столба (H_{Hg}) от 48 см до 68 см наблюдается заметное снижение предельного тока (I_1^k) системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» в условиях достаточного избытка ионов никеля (II) по сравнению с концентрацией лиганда, что можно объяснить нарушением адсорбционного равновесия для эриохрома чёрного Т. Наклон линейной зависимости логарифма предельного каталитического тока ($\lg I_1^k$) от логарифма высоты ртутного столба ($\lg H_{Hg}$) равен $-0,69$, как показано на рис. 6, тогда как теоретическое значение $-0,50$ [7, с. 19].

Это свидетельствует о сложности электрокаталитического процесса в адсорбционном слое азосоединений.

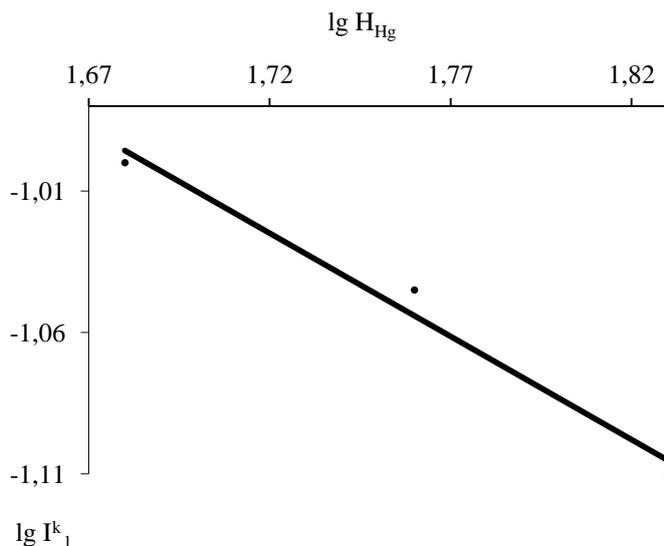


Рис. 6. График зависимости $\lg I^k_1$ от $\lg H_{Hg}$ для системы «никель (II) – ЭЧТ» на фоне боратного буферного раствора $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ при $\text{pH} = 6,8$ $C_{\text{Ni(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ и $C_{\text{эчт}} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, $E = -0,9 \text{ В}$

Проведенный ранее анализ [6, с. 47] влияния ψ_1 – потенциала на каталитический ток в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», дал количественную оценку эффективному суммарному заряду реагирующих частиц ($z = +1$). Следовательно, адсорбционная форма лиганда-катализатора имеет заряд $z = -1$ ($\text{H}_2\text{B}^-_{\text{адс}}$) и соотношение реагирующих частиц в каталитически активном комплексе будет соответственно 1:1 (2):



Полярографическая волна электровосстановления эриохрома чёрного Т на р.к.э. с повышением pH сдвигается к более отрицательным потенциалам, что указывает на участие ионов водорода в электрохимическом процессе. При pH выше 7 в процессе участвует только один донор протонов – вода. Зависимость потенциала полуволны $E_{1/2}$ эриохрома чёрного Т от pH приведена на рис. 7.

При pH выше 7 в приэлектродном слое происходит ингибирование полярографической каталитической предволны, как показано на рис. 8, что скорее всего обусловлено повышением концентрации протонированной формы эриохрома чёрного Т (HB^2). В системе «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» этот эффект проявляется в меньшей степени, чем в системе «никель (II) – эриохром чёрный Т».

Известно [8, с. 52], что при pH 7 – 8 идет образование малоустойчивых комплексов.

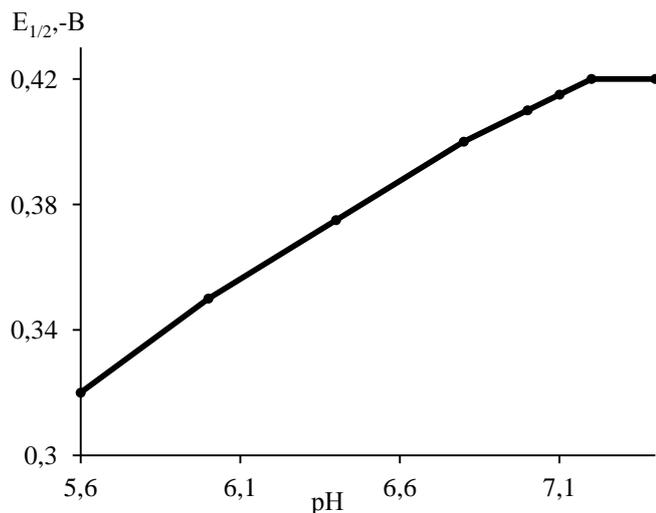


Рис. 7. График зависимости $E_{1/2}$ ЭЧТ от pH на фоне боратного буферного раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ при $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$

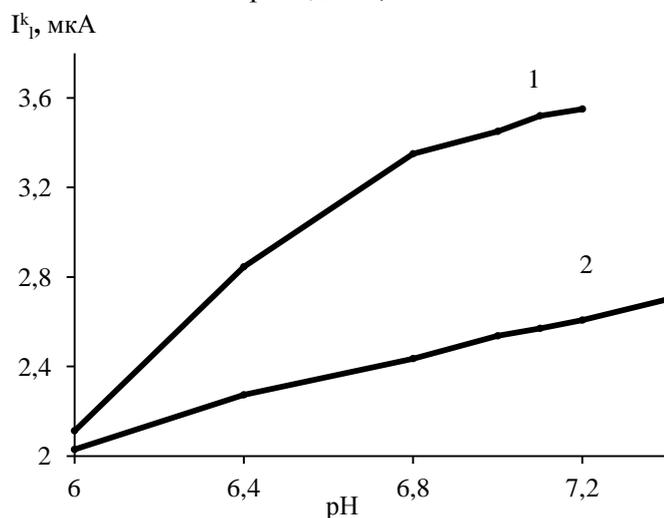


Рис. 8. График зависимости I_1^k от pH на фоне боратного буферного раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ для систем «никель (II) – ЭЧТ»(1): $C_{\text{Ni(II)}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $E = -0,9$; и «кобальт (II) – ЭЧТ» (2): $C_{\text{Co(II)}} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, $E = -1,25 \text{ В}$

С увеличением ионной силы фонового электролита процесс электровосстановления комплексного соединения в системе «никель (II) – эриохром чёрный Т» облегчается и $E_{1/2}^k$ сдвигается в катодную область потенциалов (рис. 9), что характерно для процессов с предшествующей протонизацией. Значения $E_{1/2}^k$ от ψ_1 – потенциала располагаются относительно прямой, проведенной с наклоном, равным 1. Сходная зависимость имеет место и для систем «кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

Влияние ионной силы на кинетическую характеристику ($k_{\text{эфф}}$) поверхностной каталитической реакции (солевой эффект) носит линейный характер (рис. 10) в широком диапазоне концентраций солей, что подтверждает предположение о постоянстве значений эффективного параметра в кинетических уравнениях для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» [9, с. 59].

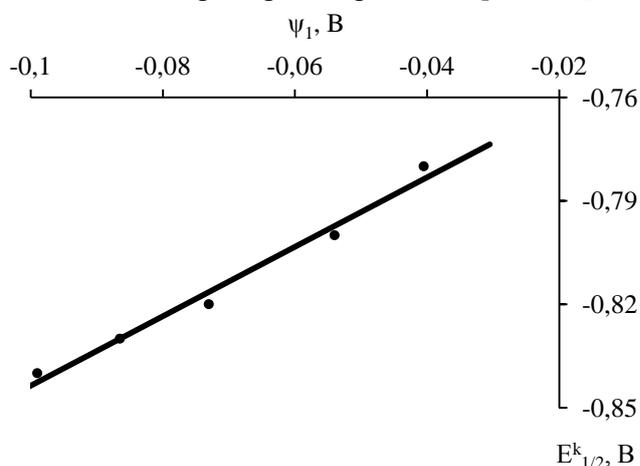


Рис. 9. График зависимости $E_{1/2}^k$ системы «никель (II) – ЭЧТ» от ψ_1 – потенциала на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 ($0,05 - 1$ моль/дм³) при рН 6,8 и $C_{\text{Ni(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

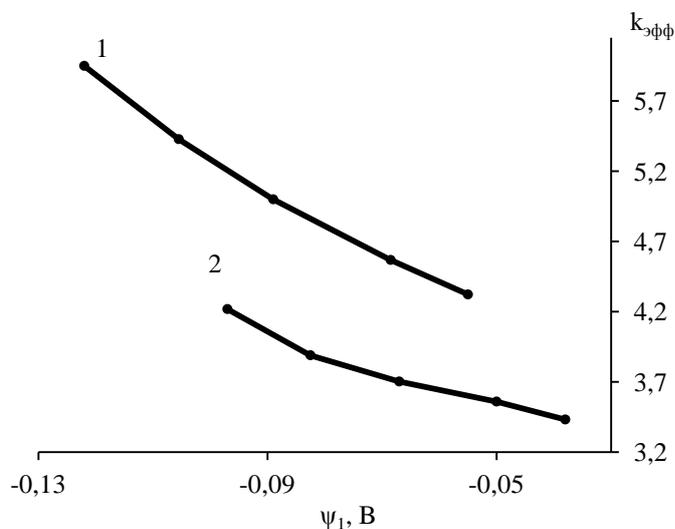
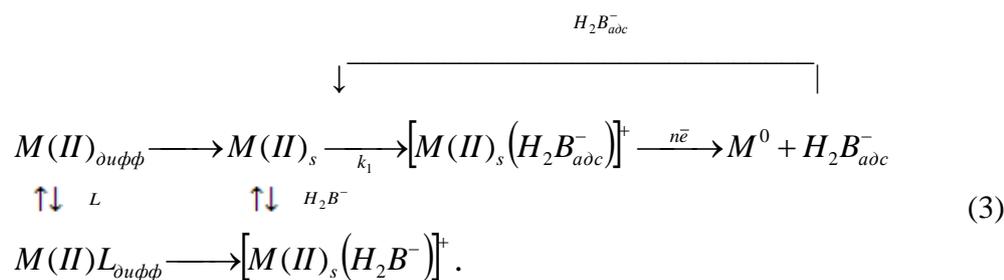


Рис. 10. График зависимости $k_{\text{эфф}}$ от ψ_1 – потенциала на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 ($0,05 - 1$ моль/дм³) при рН = 6,8 для систем «кобальт (II) – ЭЧТ» (1): $C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{ЭЧТ}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $E = -1,25$ В; и «никель (II) – ЭЧТ» (2): $C_{\text{Ni(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $E = -0,9$ В

В системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» при условии, когда предельный ток каталитической волны полностью контролируется скоростью предшествующей поверхностной химической реакции и его величина прямо пропорциональна концентрации лиганда ($C_{эчт}$) в объеме раствора, в скорость-определяющей химической стадии электрокаталитического процесса образуется единственный каталитически активный комплекс состава $[M(II)_s(H_2B_{адс}^-)]^+$. Следовательно, можно предложить следующий механизм развития электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» (3):



Полученные данные о значениях эффективных констант устойчивости комплексов, кинетических характеристиках электродного процесса и влиянии различных факторов на каталитические токи систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» позволяют сделать вывод о возможности применения этих систем в исследуемых условиях для разработки новых высокочувствительных, точных и селективных методов вольтамперометрического определения ионов никеля (II), кобальта (II).

Список литературы

1. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
2. Дубенская Л.О., Левицкая Г.Д. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 742–744.
3. Мерян В.Т., Мокану Р., Мерян В.Т., Мокану Р., Тараган Н.Ф. // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52, № 5. С. 521–523.
4. Бишоп Э. Индикаторы. Т.1. М.: Мир, 1976. 497 с.
5. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980. 336 с.
6. Рувинский О.Е., Абрамова Н.С. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 3. С. 45 – 49.
7. Турьян Я.И., Рувинский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталитрия. М.: Химия, 1998. 272 с.

8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Майрановский С.Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. М.: Наука, 1971. 88 с.

**VOLTAMMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION
IN SYSTEMS
"NICKEL (II), COBALT (II), – ERIOCHROME BLACK T"**

N.S. Abramova, O.E. Ruvinskiy, N.K. Strizhov

Kuban State University of Technology
Department of Chemistry, Metrology and Standardization

The laws of surface complexation and the equilibrium in the electrode layer systems "nickel (II), cobalt (II) - Eriochrome Black T" was studied by voltammetry method at the dropping mercury electrode. Values of the effective stability constants of complexes of nickel (II) and cobalt (II) with Eriochrome Black T were found. The adsorption laws and kinetic characteristics of the electrode process were studied. The influence of various factors on the catalytic current systems "nickel (II), cobalt (II) - Eriochrome Black T" was studied. The mechanism of electrocatalytic processes in the system "nickel (II), cobalt (II) - Eriochrome Black T" was proposed.

Keywords: *nickel, cobalt, complexation, balance, catalysis, voltammetry, polarography, charge, potential, Eriochrome Black T.*

Об авторах:

АБРАМОВА Наталья Степановна – магистрант 1 курса кафедры химии, метрологии и стандартизации КубГТУ, e-mail: nata1997@rambler.ru.

РУВИНСКИЙ Овсей Евелевич – доктор химических наук, профессор кафедры химии, метрологии и стандартизации КубГТУ, e-mail: ruvinskiykubstu@mail.ru.

СТРИЖОВ Николай Константинович – доктор химических наук, профессор кафедры химии, метрологии и стандартизации КубГТУ, e-mail: nikolai.strizhov@yandex.ru.