

Н.В. Чорненька**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)
ИЗ КИСЛОГО И НЕЙТРАЛЬНОГО ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Изучено катодное восстановление на вращающемся дисковом микроэлектроде глицинатных комплексов палладия (II) в кислом и нейтральном электролите. Показано присутствие двух электрохимически активных комплексов палладия (II) — $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{PdGly}_2]^0$ — в кислом глицинатном электролите и одного $[\text{PdGly}_2]^0$ — в нейтральном. Установлено, что состав ионных форм палладия (II) в глицинатном электролите не отличается от комплексов, участвующих в электродной реакции. Рассчитаны кинетические параметры катодного процесса и сделан вывод о его механизме.

ВВЕДЕНИЕ. Электролиты, в которых потенциалопределяющий металл находится в виде комплексного соединения, широко используются и являются перспективными благодаря легкости контроля и корректировки состава электролита с помощью реакций комплексообразования, а также экологической безопасности, простоте утилизации, относительной дешевизне и др. Интерес к палладию и его комплексам определяется их уникальными свойствами, актуальными в различных областях науки, техники и медицины, но не до конца изученными. Получение, например, качественных функциональных, защитных, декоративных гальванических покрытий невозможно без представления четкого механизма катодного процесса, реакций в объеме электролита и внутри диффузионного слоя.

Исследованию кинетики и механизма электровосстановления палладия (II) из глицинатного электролита посвящен ряд работ [1–4], в которых варьировался состав электролита, pH и температурный режим. Так, в работе [4] приведены результаты теоретического расчета концентрационных изменений в объеме раствора и приэлектродном слое при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита в стационарных условиях. Предполагая присутствие двух электрохимически активных частиц (ЭАЧ) палладия (II) в приэлектродном слое в кислом глицинатном электролите, мы рассчитали их распределение в объеме электролита [5].

Цель данной работы заключалась в экспериментальном установлении электрохимически активных частиц при электровосстановлении палладия (II) из кислого и нейтрального глицинатного электролита на вращающемся дисковом электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных веществ использовали дихлорид палладия (PdCl_2) и α -аминоуксусную кислоту (глицин, HGly) марки ч.д.а. Глицинатные комплексы палладия (II) синтезировали по методике, описанной в работе [6], структура полученных кристаллов была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА), выполненным на дифрактометре Bruker Smart Apex II.

Все растворы готовили на бидистиллированной воде, в качестве фонового электролита использовали 1 М NaClO_4 , необходимый pH электролита задавали добавлением растворов NaOH или HClO_4 . Кислотность растворов измеряли с помощью pH-метра CyberScan 510 pH/ION. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрофотометре Specord-40 M.

Электрохимические исследования проводили на вращающемся дисковом электроде, в качестве которого использовали запрессованный в тефлон стержень из платины диаметром 1 мм. Катодные вольт-амперные зависимости снимали в электролитах при скорости подачи потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ и вращении диска от 600 до $2100 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, контролируемых датчиком Модуль ЕМ-4, соединенным с потенциостатом ИРС-рго. Ячейку продували аргоном высокой чистоты в течение часа до эксперимента. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения, относительно которого приведены все значения потенциалов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтезированные диглицинатные комплексы палладия (II) имели *цис*-изомерную форму (рис. 1). Рентгеноструктурный анализ (РСА) использовали как метод,

подтверждающий структуру полученных нами кристаллов. Данные РСА *цис*-изомеров глицинатных комплексов палладия (II) есть в литературе [7] и совпадают с нашими, поэтому подробные измерения и расчеты не приведены в данной работе.

Известно [8], что плоско-квадратным комплексам палладия (II) свойственна *цис*- и *транс*-изомерия. Ранее [9] было установлено, что *транс*-PdGly₂ менее устойчив в водных растворах, поэтому в данной работе исследования проводили, исходя из *цис*-формы.

Как видно из рис. 1, лиганд координирован к атому палладия (II) бидентатно, атомами азота и кислорода, образуя хелатный комплекс именно *цис*-конформации. Поскольку все электрохимические исследования проводили в водных растворах, изучен ионный состав 0.005 М раствора *цис*-PdGly₂, приготовленного в 1 М NaClO₄, в зависимости от pH. Для этого были записаны электронные спектры поглощения исследуемых растворов в интервале pH 2.0—8.7.

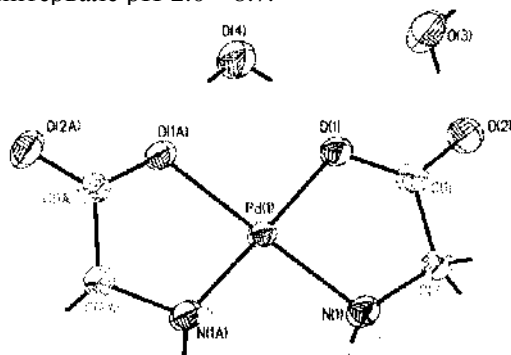


Рис. 1. Общий вид молекулы *цис*-диглицинатного комплекса палладия (II) (молекулы сольватированной воды не показаны).

Максимумы полос поглощения (рис. 2) составили, см⁻¹: 25920, 26320, 30560, 30640 и 30800 соответственно для pH 2.0, 2.4, 3.4, 7.4 и 8.7. Для определения состава хромофора комплекса сравнивали экспериментальные и расчетные данные положения максимума полос поглощения электронных спектров. В случае диглицинатного комплекса палладия (II) в хромофоре присутствуют донорные атомы 2N_{амин} и 2O_{карбокс} (рис. 1). Хромофор моноглицинатного комплекса палладия (II) включает N_{амин}, O_{карбокс} и две молекулы воды. С учетом величин инкрементов (ν, см⁻¹: 8460, 6770 и 6580 [10] для N_{амин}, O_{карбокс} и O_{H₂O} соответственно) рассчитаны положения максимумов полос поглощения по следующему уравнению:

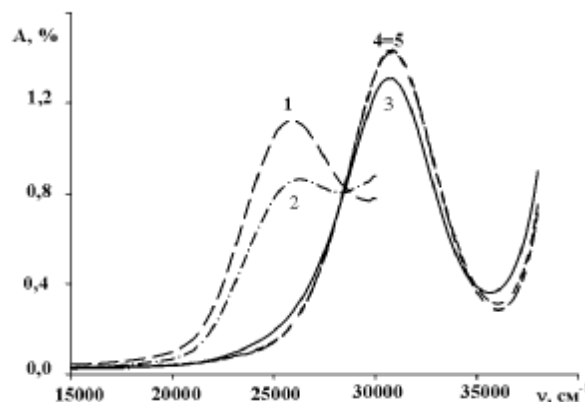


Рис. 2. Электронные спектры поглощения глицинатного электролита при различных pH: 2.0 (1); 2.4 (2); 3.4 (3); 7.4 (4); 8.7 (5).

$$V_{\max} = n_1 \cdot \nu(O_{\text{карбокс}}) + n_2 \cdot \nu(N_{\text{амин}}) + n_3 \cdot \nu(O_{\text{H}_2\text{O}}),$$

где *n* — количество; *ν* — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Расчетное значение максимума полосы поглощения для диглицинатного комплекса палладия (II), в котором два лиганда координированы атомами азота и кислорода, составляет 30460 см⁻¹, что удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением при pH 3.4, 7.4 и 8.7. Для pH 2.4 и 2.0 экспериментальное значение величин максимума поглощения намного меньше, что может свидетельствовать об изменении состава комплекса. Так, например, происходит смещение равновесия [PdGly(H₂O)₂]⁺ ↔ [PdGly₂]⁰ влево, в сторону понижения числа координируемых молекул глицина. Следовательно, можно предполагать, что в растворе существуют два глицинатных комплекса, соотношением между которыми определяется величинами их констант устойчивости (*K*₁ = 9.12, *K*_{1,2} = 8.43 [11]).

Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре в электролите состава, моль·л⁻¹: *цис*-Pd(Gly)₂ — 5·10⁻³, NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4, 3.4 и 7.4. На рис. 3 приведены типичные катодные вольт-амперные кривые восстановления палладия (II) из исследуемого электролита. Видно, что в зависимости от pH раствора на вольт-амперной кривой наблюдается либо одна, либо две площадки предельного катодного тока, причем высота первого плато значительно увеличивается при уменьшении pH электролита.

Это может быть объяснено упомянутым выше предположением, что при переходе от нейтра-

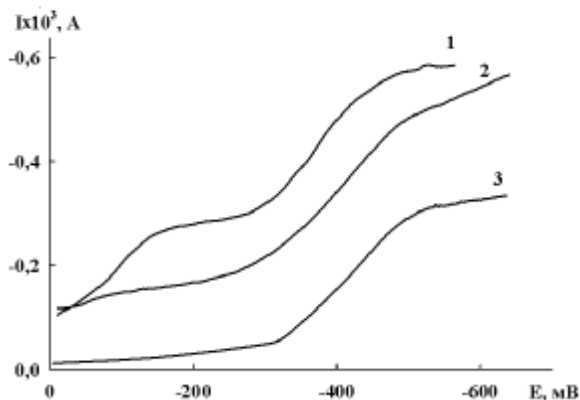


Рис. 3. Катодные вольт-амперные кривые, снятые в глицинатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: PdGly₂ — 5·10⁻³; NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4 (1), 3.4 (2) и 7.4 (3).

льного pH электролита к кислому хелатный диглицинатный комплекс палладия (II) (рис. 1) превращается в комплекс палладия (II) [PdGly(H₂O)₂]⁺, что совпадает с данными электронных спектров поглощения. Таким образом, при pH 2.4 и 3.4 в объеме электролита и на поверхности электрода могут существовать комплексные ионы [PdGly(H₂O)₂]⁺ и [PdGly₂]⁰, которые участвуют в переносе тока через границу раздела фаз [4]. Интересным фактом является то, что на вольт-амперной кривой при pH 3.4 также наблюдается первый предельный ток, отнесенный нами к процессу электровосстановления комплекса [PdGly(H₂O)₂]⁺, присутствие которого в объеме электролита незначительно по сравнению с [PdGly₂]⁰, на что указывает максимум поглощения в электронном спектре при этом же значении pH. Метод вращающегося дискового электрода оказывается намного чувствительнее к определению частиц, находящихся в объеме электролита и являющихся электрохимически активными.

Зависимости предельного катодного тока от скорости вращения электрода приведены на рис. 4. Видно, что два значения предельных токов (при pH 2.4 и 3.4) или один (при pH 7.4) ложатся на прямые и экстраполируются в начало координат, что позволяет использовать в дальнейших расчетах уравнение Левича [12] для диффузионного предельного тока:

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (1)$$

где j_d — плотность предельного тока, А·см⁻²; D — коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; $v^{-1/6}$ — кинематическая вязкость, 1·10⁻² см²·с⁻¹; c — концентрация ионов палладия (II), 5·10⁻³ моль·см⁻³; ω —

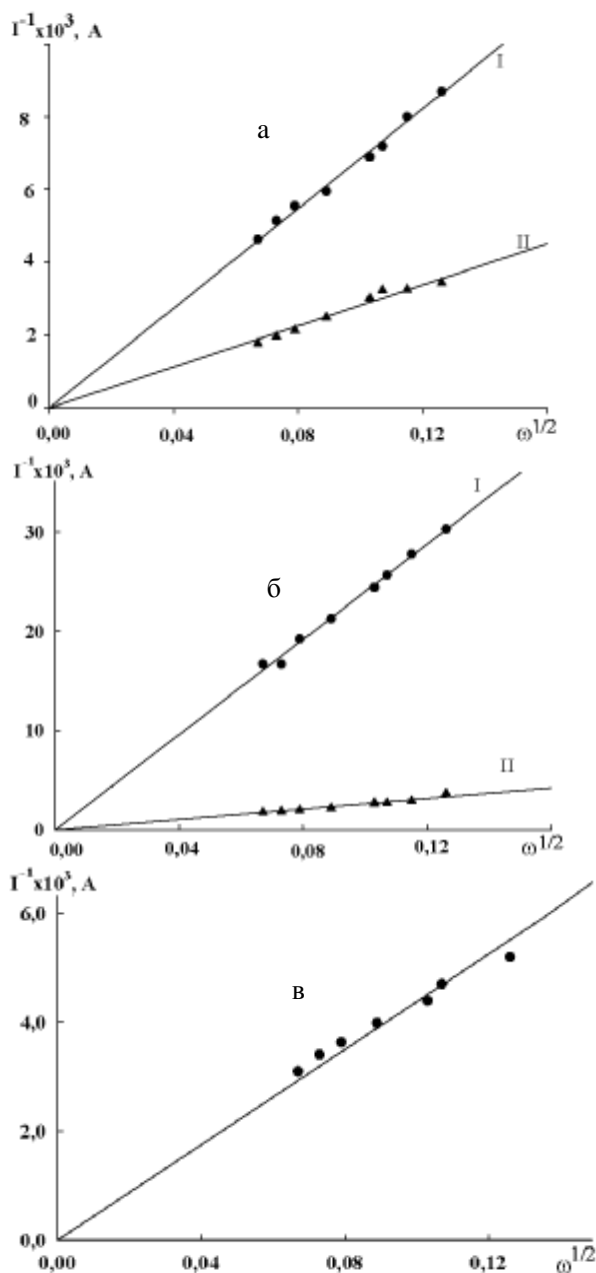


Рис. 4. Зависимость предельных катодных токов от скорости вращения диска в глицинатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: PdGly₂ — 5·10⁻³; NaClO₄ — 1.0 при pH 2.4 (а), 3.4 (б) и 7.4 (в).

частота вращения электрода, рад·с⁻¹; $n=2$; остальные обозначения общепринятые.

Исходя из уравнения (1), можно рассчитать толщину диффузионного слоя δ , см:

$$\delta = 1.61\omega^{-1/2}v^{1/6}D^{1/3} \quad (2)$$

и константу скорости диффузии частиц; m , см·с⁻¹:

$$m = D/\delta. \quad (3)$$

Уравнение (2) показывает, что скорость вращения электрода является параметром, позволяющим экспериментально изменять толщину диффузионного слоя, и, следовательно, скорость переноса вещества.

Токи обмена находили из начальных прямолинейных участков вольт-амперной кривой в полупологарифмических координатах по уравнению Тафеля [13]: $E = a + blgj_0$, где a и b — общеизвестные коэффициенты уравнения Тафеля; j_0 — плотность тока обмена, определяемая из величины отрезка, отсекаемого прямыми на оси абсцисс, равного $(2.3RT/cnF)lgj_0$. Кажущиеся коэффициенты переноса α' восстановления палладия (II) из глицинатного комплекса определяли из величин тангенсов углов наклона соответствующих прямых.

Основные кинетические параметры восстановления палладия (II) из глицинатного электролита в зависимости от pH приведены в табл. 1—3. Величина плотности предельного катодного тока второй ступени по сравнению с первой больше прак-

тически в 3 раза при pH 2.4, а при pH 3.4 — в 8 раз, причем видно, что значение предельного катодного тока для второй ступени в среднем одинаково. Следовательно, при увеличении pH на единицу резко уменьшается количество заряженных частиц $[PdGly(H_2O)_2]^+$, равновесие $[PdGly(H_2O)_2]^+ \leftrightarrow [PdGly_2]^0$ сдвигается в сторону образования не-

Т а б л и ц а 2

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 3.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
I пик							
600	0.033	1.051	0.105	0.95	0.110	5.52	0.10
720	0.036	1.146	0.104	0.87	0.119	4.51	0.10
840	0.039	1.242	0.104	0.80	0.129	4.25	0.11
900	0.041	1.306	0.107	0.78	0.136	3.64	0.09
1200	0.047	1.496	0.106	0.68	0.156	2.95	0.10
1500	0.052	1.656	0.104	0.60	0.173	3.71	0.17
1800	0.060	1.910	0.112	0.56	0.200	3.65	0.17
2100	0.063	2.006	0.108	0.51	0.209	3.21	0.17
II пик							
600	0.271	8.630	2.47	2.73	0.90	8.46	0.11
720	0.341	10.860	3.03	2.67	1.14	6.93	0.11
840	0.367	11.688	3.02	2.47	1.22	6.95	0.11
900	0.370	11.783	2.90	2.35	1.23	6.89	0.11
1200	0.452	14.395	3.15	2.10	1.50	5.51	0.11
1500	0.499	15.892	3.09	1.86	1.66	6.05	0.12
1800	0.526	16.751	2.93	1.66	1.76	4.96	0.12
2100	0.559	17.800	2.85	1.53	1.86	5.01	0.12

Т а б л и ц а 1

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 2.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
I пик							
600	0.115	3.662	0.682	1.78	0.383	4.45	0.22
720	0.125	3.980	0.673	1.62	0.416	3.09	0.17
840	0.139	4.427	0.703	1.52	0.462	3.11	0.14
900	0.145	4.618	0.712	1.47	0.482	2.95	0.15
1200	0.168	5.350	0.715	1.28	0.559	3.22	0.18
1500	0.180	5.732	0.671	1.12	0.598	2.38	0.16
1800	0.194	6.178	0.655	1.01	0.646	1.93	0.13
2100	0.216	6.879	0.686	0.95	0.719	2.25	0.15
II пик							
600	0.291	9.267	2.74	2.83	0.97	7.63	0.13
720	0.307	9.777	2.59	2.54	1.02	3.89	0.11
840	0.309	9.841	2.33	2.27	1.03	3.39	0.10
900	0.332	10.573	2.47	2.23	1.10	4.10	0.11
1200	0.402	12.802	2.23	1.87	1.19	3.59	0.11
1500	0.469	14.936	2.82	1.81	1.56	2.32	0.10
1800	0.510	16.242	2.79	1.64	1.69	1.74	0.08
2100	0.564	17.962	2.89	1.54	1.88	2.08	0.09

Т а б л и ц а 3

Кинетические характеристики катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита при pH 7.4

n , об·мин ⁻¹	$I_d \cdot 10^3$, А	$j_d \cdot 10^3$, А·см ⁻²	$D \cdot 10^5$, см ² ·с ⁻¹	$\delta \cdot 10^3$, см	$m \cdot 10^2$, см·с ⁻¹	$j_0 \cdot 10^4$, А·см ⁻²	α'
600	0.192	6.115	1.47	2.30	0.639	0.457	0.30
720	0.194	6.194	1.31	2.02	0.647	0.151	0.33
840	0.212	6.767	1.33	1.88	0.707	0.262	0.35
900	0.230	7.325	1.42	1.86	0.763	0.176	0.38
1200	0.251	7.984	1.30	1.56	0.834	0.349	0.32
1500	0.275	8.756	1.27	1.38	0.916	0.644	0.28
1800	0.262	8.359	1.03	1.18	0.873	0.573	0.32
2100	0.322	10.254	1.25	1.16	1.077	0.740	0.34

заряженных хелатных диглицинатных комплексов палладия (II). Коэффициенты диффузии первой и второй предельных площадок отличаются на порядок, что также подтверждает различный состав электрохимически активных комплексов. Диглицинатный комплекс палладия (II) имеет большие размеры и нейтральный заряд, тогда как монолигандный комплекс $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ меньше размером и заряжен положительно. Это и объясняет большую лабильность комплекса $[\text{PdGly}_2]^0$ по отношению к $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и десятикратные различия в коэффициентах диффузии. Толщина диффузионного слоя определяется размерами микроэлектрода и в незначительной степени обратно пропорционально зависит от скорости его вращения (уравнение (2)), что и прослеживается в результатах, приведенных в табл. 1—3. Кажущиеся коэффициенты переноса электрона при кислых pH 2.4 и 3.4 практически одинаковы, следовательно, и рассчитанные токи обмена изменяются в пределах одного порядка. При переходе pH электролита к нейтральному значению кажущиеся коэффициенты переноса электрона увеличиваются в среднем в три раза, что обуславливает уменьшение тока обмена на порядок. Таким образом, меняется механизм электродного процесса при изменении pH от кислого к нейтральному, что совпадает с выводами, сделанными в работах [4, 14] и предложенным механизмом. Основными формами существования ионов палладия (II) в глицинатном электролите при $\text{pH} \leq 3.4$ являются комплексы $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{PdGly}_2]^0$, а при нейтральных pH — $[\text{PdGly}_2]^0$. Следовательно, формы комплексных частиц палладия (II), преобладающие в объеме электролита, электрохимически активны и внутри диффузионного слоя, что определяет кинетику и механизм катодного восстановления палладия (II) из глицинатного электролита.

РЕЗЮМЕ. Вивчено катодне відновлення на обертовому дисковому мікроелектроді гліцинатних комплексів паладію (II) в кислому та нейтральному електроліті. Показано існування двох електрохімічно активних комплексів паладію (II) — $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ та $[\text{PdGly}_2]^0$

— у кислому гліцинатному електроліті та одного $[\text{PdGly}_2]^0$ — у нейтральному. Встановлено, що склад йонних форм паладію (II) в гліцинатному електроліті не відрізняється від комплексів, що беруть участь в електродній реакції. Розраховано кінетичні параметри катодного процесу та зроблено висновок про його механізм.

SUMMARY. The cathode reduction on a rotating disk microelectrode of the glycinate complexes of palladium (II) at acidic and neutral pH of the electrolyte has been studied. The presence of two electrochemically active complexes of palladium (II) $[\text{PdGly}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ and $[\text{PdGly}_2]^0$ in the acidic electrolyte and one $[\text{PdGly}_2]^0$ in the neutral have been proved. The composition of ionic forms of palladium (II) in glycinate electrolyte is not different from the complexes involved in the electrode reaction. The kinetic parameters of the cathode reaction has been calculated and made concluded about its mechanism.

1. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Электрохимия. -1998. -**34**, № 3. -С. 313—322.
2. Кравцов В.И. // Там же. -2004. -**40**, № 12. -С. 1494—1502.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 101—106.
4. Чоренька Н.В. Дисс. ... канд. хим. наук. -Киев, 2005.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 7. -С. 55—58.
6. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -Р. 829—833.
7. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. и др. // Журн. структур. химии. -1979. -**20**. -С. 544.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -М.; Л.: Химия, 1966.
9. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 7. -С. 141—147.
10. Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. // Докл. АН УССР. -1989. Сер.Б. -№ 11. -С. 57.
11. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Chem. Soc., 1964. -Р. 754.
12. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. -М.: Техносфера, 2008.
13. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
14. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1. -С. 48—52.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.11.2009