

5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
6. Antonijevic M.M., Milic S.M., Serbula S.M., Bogdanovic G.D. // Electrochim. Acta. -2005. -**50**. -P. 3693—3701.
7. Gallant D., Pezolet M., Simard S. // Ibid. -2007. -**52**. -P. 4927—4941.
8. Tromans D., Li G. // Electrochem. and Solid-State Lett. -2002. -**5**. -P. 35—38.
9. Вишневецкая Ю.П., Бык М.В., Ткаленко Д.А. // Физико-химическая механика материалов. -2007. -№ 3. -С. 114—117.
10. Кравченко С.А., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2002. -Вип. 8(31). Хімія, № 549. -С. 164—171.
11. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkalenko D.A. // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. -2006. -Abstr. S5-P-116.
12. Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д., Мазанко С.О. // Матеріали 3-ї Міжнарод. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”. -Корозія-1996 (28-30 травня 1996 р.). -Львів. -С. 222—225.
13. Vishnevskaya Yu.P., Tkalenko D.A., Byck M.V., Rupp V.A. // Protection of Metals. -2007. - **43**, №. 5. -P. 492—494.
14. Вишневецкая Ю.П., Ткаленко Д.А., Бик М.В., Присяжний В.Д. // Доп. НАН України. -2007. -№ 10. -С. 123—126.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського
НАН України, Київ
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

Надійшла 05.12.2008

УДК 544.654.2:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ бис-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Синтезированы иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II). Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Определены кинетические параметры (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса электрона) электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Благодаря высокой стабильности в жестких условиях, стойкости против механического и эрозийного износа, особенно при высоких температурах, электротехническим, оптическим, каталитическим и антикоррозионным свойствам функциональные гальванические покрытия металлами платиновой группы незаменимы во многих отраслях промышленности.

Палладий и его комплексные соединения широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, гальванотехнике, аналитической химии, электрохимии, биологии, медицине [1].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отли-

чающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Способность комплексонов к координации с другими лигандами и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий. Поэтому исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [2—8].

Аминоацетатные (глицинатные) комплексы палладия (II) хорошо исследованы в литературе,

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко, 2009

поскольку представляют не только научный [2—8], но и практический [9, 10] интерес.

В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II).

Достижение существенных успехов при использовании электролитов палладирования на основе комплексонов невозможно без достоверных сведений об ионном составе в объеме раствора, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов (ЭАК), природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель работы — синтез, идентификация иминодиацетатных и бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), исследование ионного состава иминодиацетатного электролита палладирования в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора, кинетики электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

Иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали путем растворения хлорида палладия (II) в растворе, содержащем избыток иминодиуксусной кислоты, при pH 1.0 (5-кратный) и 4.0 (50-кратный) соответственно по методике [11], которая дает возможность избежать гидролиза хлорида палладия (II).

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II) за несколько дней до проведения хроновольтамперометрических измерений. Концентрация ионов палладия (II) в исследуемом растворе вследствие плохой растворимости бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) не превышала $6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ при 100-кратном избытке иминодиуксусной кислоты [11]. Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: Pd(II) — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H₂Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0; pH 3.8.

Вольт-амперные *E*,*j*-кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при различной скорости изменения потенциала (2—20 мВ·с⁻¹) и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в диапазоне температур 26—50 °С в атмосфере аргона. Температура исследуемого электролита поддерживалась с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С. Рабочий

электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2.64 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита определяли из стационарных *E*,*j*-кривых, построенных в координатах $E - \lg[(j:j_d)/(j_d - j)]$, то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса. Значения кажущихся коэффициентов переноса электрона определяли из величин тангенсов углов наклона соответствующих прямых, а плотность тока обмена *j*₀ — из величин отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов. ИК-спектры твердых об-

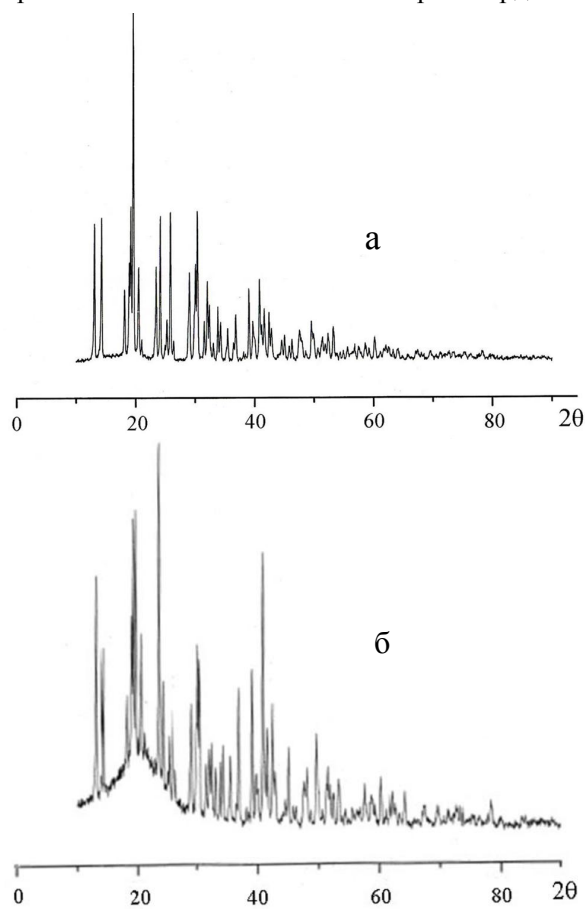


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных комплексов PdIda (а) и Pd(Ida)₂²⁻ (б).

разцов снимали на приборе SPECORD-80M (UR-20). Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2УМ с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Показано, что в зависимости от соотношения основных компонентов ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$) и pH раствора образуются индивидуальные иминодиацетатные комплексы состава PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Рентгенограммы синтезированных иминодиацетатных комплексов PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ приведены на рис. 1.

Известно [12], что палладий (II) образует с иминодиацетатом (H_2Ida) в зависимости от соотношения основных компонентов ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$) и pH раствора непротонированные комплексы PdIda и $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$, общие константы устойчивости которых, определенные спектрофотометрическим методом в 1.0 М растворе (Na, H) ClO_4 при pH 1—4 и 20 °С, равны: $\lg K_1 = 17.5$; $\lg K_2 = 26.8$.

Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите (табл. 1), их констант, где k — ступенчатые, а K — общие константы образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда [12], с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределе-

Т а б л и ц а 1

Химические равновесия, протекающие в иминодиацетатном электролите палладирования

Равновесие		k	K
$\text{Pd}^{2+} + \text{Ida}^{2-} \leftrightarrow \text{PdIda}$	(1)	$3.16 \cdot 10^{17}$	$3.16 \cdot 10^{17}$
$\text{PdIda} + \text{Ida}^{2-} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$	(2)	$2.00 \cdot 10^9$	$6.31 \cdot 10^{26}$
$\text{Ida}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HIda}^-$	(3)	$2.09 \cdot 10^9$	$2.09 \cdot 10^9$
$\text{HIda}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Ida}$	(4)	$4.37 \cdot 10^2$	$9.12 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_2\text{Ida} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{Ida}^+$	(5)	$7.94 \cdot 10^1$	$7.24 \cdot 10^{13}$

ние ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[\text{Ida}^{2-}]$ и pH раствора. Получены данные об условиях образования и областях существования всего спектра иминодиацетатных комплексов палладия (II).

Диаграммы распределения ионных форм палладия (II) в иминодиацетатном электролите в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH в объеме раствора приведены на рис. 2 и 3, из которых видно, что комплексообразование в исследуемой системе наблюдается при концентрации свободного лиганда $[\text{Ida}^{2-}] \geq 10^{-19}$ моль·л $^{-1}$.

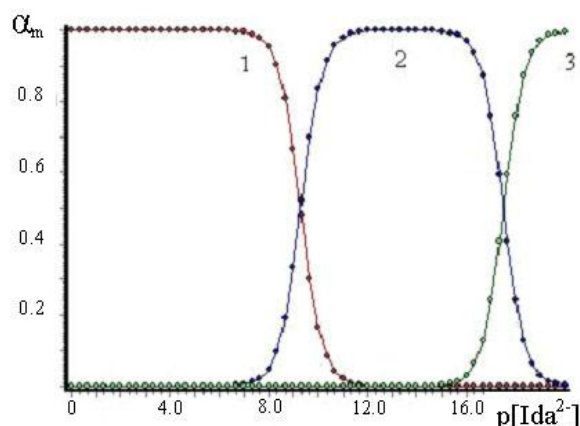


Рис. 2. Зависимость степени образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) от равновесной концентрации лиганда: 1 — $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}]$; 2 — $[\text{PdIda}]$; 3 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]$.

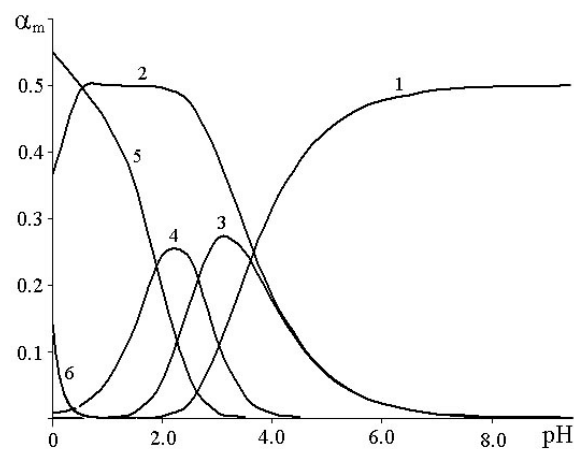


Рис. 3. Распределение ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH раствора при соотношении $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}} = 1:2$: 1 — $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}]$; 2 — $[\text{PdIda}]$; 3 — $[\text{HIda}^-]$; 4 — $[\text{H}_2\text{Ida}]$; 5 — $[\text{H}_3\text{Ida}^+]$; 6 — $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}]$.

Аквакомплексы $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ в значительных количествах присутствуют в иминодиацетатном электролите при концентрации свободного лиганда $[\text{Ida}^{2-}] < 10^{-16}$ моль·л $^{-1}$ и $\text{pH} < 1$. При соотношении основных компонентов $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Ida}^{2-}}$, равном 1:2, как видно из рис. 3, в кислом иминодиацетатном электролите ($\text{pH} < 3$) ионы палладия (II) преимущественно находятся в виде комплексов PdIda, а в нейтральном и щелочном электролитах — в виде комплексов $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Кривая зависимости концентрации комплексов PdIda проходит через максимум, положение которого зависит

от соотношения основных компонентов и рН исследуемого раствора.

Лиганд в иминодиацетатном электролите в зависимости от соотношения основных компонентов $C_{Pd^{2+}}/C_{Ida^{2-}}$ и рН в объеме раствора присутствует в виде протонированных форм $HIda^-$, H_2Ida и H_3Ida^+ . При соотношении $C_{Pd^{2+}}/C_{Ida^{2-}}$, равном 1:2, непротонированная форма лиганда Ida^{2-} преобладает в иминодиацетатном электролите при $pH \geq 10$. Кривые зависимости концентрации протонированных форм $HIda^-$ и H_2Ida от рН имеют максимумы, а кривая зависимости концентрации протонированной формы H_3Ida^+ монотонно падает с увеличением рН иминодиацетатного электролита.

Аналогичные зависимости распределения ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от рН в объеме раствора наблюдаются и для других соотношений основных компонентов исследуемого раствора. Степень образования иминодиацетатных комплексов $PdIda$ и $Pd(Ida)_2^{2-}$ в исследуемой системе возрастает с увеличением соотношения основных компонентов электролита $C_{Pd^{2+}}/C_{Ida^{2-}}$ и с повышением его рН.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом иминодиацетатном электролите (рН 3.8), содержащем большой избыток свободного лиганда, являются комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$ и протонированная форма лиганда $HIda^-$ соответственно. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, что согласуется с данными [11].

Кинетика электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде в электролитах, содержащих 100-кратный избыток свободного лиганда, в интервале рН 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов (NaF , $NaClO_4$) в атмосфере аргона исследована в работе [11]. Показано, что предельный ток имеет диффузионную природу. Установлено, что комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$ восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции. Анионы фонового электролита ClO_4^- , адсорбирующиеся в области изучаемых положительных зарядов ртутного электрода ($E_{н.з.} = -0.090$ В относительно нас. н.к.э.), замедляют восстановление бис-ими-

нодиацетатных комплексов палладия (II).

На стационарных поляризационных кривых, снятых в иминодиацетатном электролите в атмосфере аргона, наблюдается одна ступень предельного тока, величина которого прямо пропорциональна концентрации иминодиацетатных комплексов палладия (II). Повышение рН раствора от 3.8 до 8.1 приводит к совместному разряду ионов металла и водорода и к исчезновению предельного катодного тока восстановления палладия (II).

Природу предельного тока при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита устанавливали из нестационарных E, j -кривых, построенных в координатах $j_p - v^{1/2}$ (рис. 4) [13]:

$$j_p = 0.496 \frac{n(\alpha n_\alpha)^{1/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} C_0, \quad (1)$$

где j_p — ток пика, $A \cdot cm^{-2}$; n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; αn_α — кажущийся коэффициент переноса электрона катодного процесса; v — скорость развертки потенциала, $V \cdot s^{-1}$; D — коэффициент диффузии восстанавливаемых комплексов палладия (II), $cm^2 \cdot s^{-1}$; C_0 — концентрация электрохимически активных ионов (деполяризатора) в растворе, $mol \cdot l^{-1}$; остальные обозначения общепринятые.

Зависимость $j_p = f(v^{1/2})$, как следует из рис. 4, прямолинейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе предельного тока восстановления пал-

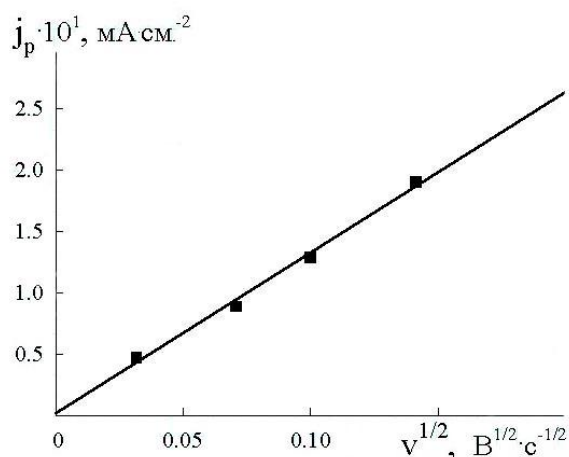


Рис. 4. Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в иминодиацетатном электролите, содержащем, $mol \cdot l^{-1}$: $Pd(Ida)_2^{2-}$ — $5.11 \cdot 10^{-4}$; H_2Ida — $5.11 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4$ — 1.0; рН 3.8.

ладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда. Из тангенса угла наклона прямой $j_p = f(v^{1/2})$ по уравнению (1) определяли значение коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде иминодиацетатных комплексов палладия (II).

Значение коэффициента диффузии *bis*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) в электролите, содержащем 100-кратный избыток свободного лиганда, вычисленное из нестационарных E, j -кривых по уравнению (1), составляет $3.45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Вычисленные значения кинетических параметров (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) восстановления *bis*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из иминодиацетатного электролита приведены в табл. 2, из которой

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{H2Ida}} = 1:100$; pH 3.8)

$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg j_d, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$	$D_i \cdot 10^5, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$b_k, \text{ В}$	α'	$-\lg j_0, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$
26	1.47	0.69	0.180	0.33	3.79
35	1.30	1.01	0.190	0.32	3.46
40	1.26	1.12	0.160	0.39	—
50	1.21	1.26	0.180	0.36	3.10

видно, что плотность тока обмена незначительно увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' равен 0.35 ± 0.03 . В табл. 2 приведены также значения коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде *bis*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов $j_d = (nFDC_0/\delta)$ [14]. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-3}$ дм [15].

Среднее координационное число комплексных ионов $\text{Pd}(\text{Ida})_n^{2-2n}$, преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего

100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3.8, вычисленное по уравнению из работы [16], равно 2. В реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3.8 принимают участие комплексы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$. Поскольку комплексные ионы $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ преобладают в объеме и прикатодном слое иминодиацетатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, что согласуется с данными работы [11].

РЕЗЮМЕ. Синтезовані імінодіацетатні й *bis*-імінодіацетатні комплекси паладію (II). Методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу проведено ідентифікацію синтезованих комплексів паладію (II). Встановлено йонний склад імінодіацетатного електроліту в залежності від рівноважної концентрації ліганду та pH розчину. Визначено кінетичні параметри електровідновлення *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Показано, що швидкість електродного процесу лімітується дифузійною йонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

SUMMARY. Iminodiacetate and *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) have been synthesized. The spectral characteristics have been determined by infrared spectroscopy and X-ray phase analysis. The ionic composition of iminodiacetate electrolyte for palladium plating as a function of equilibrium concentration of ligand and solution pH has been determined. Kinetic parameters of electroreduction of *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

1. Putraya K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. -1985. -25. -P. 207—215.
2. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.
3. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—107.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
6. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12.

- С. 1497—1502.
7. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
 8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
 9. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. изобрет. -1972. -№ 1.
 10. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
 11. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
 12. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
 13. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
 14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
 15. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городыский А.В. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 501—506.
 16. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.

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

Поступила 27.02.2009