

И.Е. Стась, И.Н. Паутова

Влияние высокочастотного электромагнитного поля на устойчивость иодидных комплексов свинца и кадмия

Введение. Воздействие на растворы, содержащие комплексные ионы, физических полей с варьируемыми параметрами способно влиять на химические равновесия в растворе, приводя к изменению соотношения концентраций простых и комплексных ионов. Это приводит к изменению физико-химических свойств растворов, а также кинетических закономерностей электродных процессов. Так, в [1] отмечается уменьшение числа гидроксильных групп в комплексах типа $[\text{AlO}(\text{OH})_y]^{2x-y}$, а также распад пирофосфатных комплексов кобальта с образованием гидроксокомплексов $[\text{Co}(\text{OH})]^+$, восстанавливающихся на электроде [2], в результате воздействия переменного электрического поля. Следствием смещения равновесия в сторону диссоциации комплексных частиц при воздействии магнитного поля является увеличение подвижности ионов Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , установленное в [3].

Проводимые нами исследования позволили выявить влияние высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на скорость электродных процессов [4] с участием ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и др. Установлено, что скорость процессов зависит от частоты налагаемого поля, а частоты, соответствующие максимальному изменению параметров электрохимической реакции, определяются природой электроактивной частицы и фонового электролита [5]. Поскольку электрохимически активные ионы способны образовывать с компонентами фона комплексные частицы, можно предположить, что ВЧ поле смещает равновесие реакций комплексообразования в сторону простых ионов, что приводит к возрастанию их подвижности (увеличению скорости доставки к поверхности электрода), а также изменению энергии активации взаимодействия реорганизованной частицы с электродом в его поле. Высказанные предположения были подтверждены нами экспериментально путем определения коэффициентов диффузии ионов в растворе [6] и энергии активации электродных процессов [7].

Однако проведенные исследования лишь косвенно подтверждают тот факт, что при воздействии ВЧ поля происходит разрушение комплексных ионов, поэтому цель данной работы – определение констант устойчивости комплекс-

ных ионов свинца и кадмия в растворах, подвергшихся электромагнитному воздействию.

Экспериментальная часть. Вольтамперометрические измерения выполнены на полярографе ПУ-1. В качестве индикаторного использовали ртутный пленочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод. При проведении измерений на электроды подавали разность потенциалов и фиксировали вольтамперограмму свинца или кадмия при линейно изменяющемся со скоростью 50 мВ/с потенциале индикаторного электрода в растворах различного состава. В качестве фоновых электролитов использовали растворы KNO_3 и KI различной концентрации. Постоянство ионной силы раствора μ поддерживали при помощи KNO_3 . Стандартные растворы свинца и кадмия готовили из ГСО, фоновые электролиты – из реактивов марки «х.ч.».

Вольтамперометрическое определение константы устойчивости комплексов β основано на зависимости потенциала максимума вольтамперной кривой (потенциала пика E_n) от концентрации лиганда $[L]$:

$$\Delta E_n = E_n^* - E_n = (RT/2zF) \cdot \ln(D/D_n) - (RT/zF) \cdot \ln \beta - (pRT/zF) \cdot \ln[L], \quad (1)$$

где E_n^* – потенциал пика восстановления комплексного иона (на фоне KI); E_n – потенциал пика восстановления простого иона (на фоне 0.1M KNO_3); D – коэффициент диффузии простого иона; D_n – коэффициент диффузии комплексного иона; p – число лигандов в комплексной частице; z – число электронов, принимающих участие в реакции [8].

Величину z определяли по разности потенциалов пика E_n и полупика $E_{n/2}$ [9]:

$$E_n - E_{n/2} = 0.0565/z, \text{ В}, \quad (2)$$

Для всех экспериментов найдено значение z , равное двум, что свидетельствует об одностадийном двухэлектронном процессе восстановления ионов свинца и кадмия.

Коэффициенты диффузии простых (фон 0.1M KNO_3) и комплексных (фон $\text{KI} + \text{KNO}_3$, $\mu = 2$) ионов находили методом хроноамперометрии, используя уравнение Коттреля [8]:

$$I_0 = zFD_{ox} C_{ox} / \pi^{1/2} t^{1/2}, \quad (3)$$

где I_0 – диффузионный ток в момент времени t ; S – площадь электрода; C_{ox} – концентрация электроактивных частиц в растворе. Построив гра-

фик в координатах $I_0 - t^{-1/2}$, из тангенса угла наклона прямой находили коэффициент диффузии простых и комплексных ионов. Найденные значения D использовали для расчета константы устойчивости. Значения $\ln\beta$ и p находили из коэффициентов прямой линии уравнения 1.

Воздействие ВЧ поля на исследуемые растворы осуществляли при помощи генератора ГЗ-19А (мощность 1 Вт, диапазон частот 30–200 МГц). Облучение растворов проводили в ячейке объемом 50 мл, представлявшей собой стеклянный стаканчик, на внешнюю поверхность которого был нанесен слой серебра (внешний ВЧ электрод). В центре ячейки был помещен металлический внутренний ВЧ электрод, запаянный в стекло. Оба электрода посредством ВЧ кабеля подключали к генератору. Время воздействия поля подбирали экспериментально по установлению стационарного значения сигнала и потенциала пика (оно не превышало 5–7 мин).

Результаты и их обсуждение. На первом этапе работы были изучены зависимости тока и потенциала катодных пиков свинца и кадмия от частоты электромагнитного поля на фоне 0.1М КNO₃ и КI различной концентрации. Было установлено, например, что на фоне КNO₃ ток пика свинца заметно возрастает при двух частотах, равных 95 и 116 МГц. Увеличение тока составляет 2,8 и 2,1 раза соответственно. Потенциал пика свинца смещается при этих частотах в сторону более положительных значений на 80 и 290 мВ. Зависимость параметров катодных пиков свинца от частоты на фоне КI значительно сложнее. В изученном диапазоне частот регистрировалось пять максимумов тока при частотах 30–36; 45; 93–96; 120–129 и 152–162 МГц. Характер частотной дисперсии аналитического сигнала в первом приближении сохранялся при изменении концентрации фона. Однако степень увеличения тока пика зависела от concentra-

ции фона – наблюдалось снижение эффективности полевого воздействия с увеличением содержания КI в растворе (табл. 1). При указанных частотах потенциал пика был сильно сдвинут в сторону более положительных значений – величина ΔE достигала 0,5 В. Здесь под величиной $I_{отн}$ понимается величина I_f / I_0 , где I_f – ток максимума вольтамперной кривой (тока пика) при частоте электромагнитного поля f , I_0 – ток пика в отсутствие поля. Величина ΔE равна разности потенциала пика при частоте электромагнитного поля f (E_f) и потенциала пика в отсутствие поля при использовании одного и того же электролита.

На процессы восстановления ионов кадмия ВЧ поле влияло в меньшей степени – максимальное увеличение тока на фоне 0.1М КI, наблюдаемое при частотах 50, 130 и 180 МГц, составляло 4,6; 4,5 и 5,3 соответственно. Сдвиг потенциалов пика при указанных частотах не превышал 190–250 мВ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемое увеличение скорости электрохимической реакции, проводимой при воздействии на систему электрод–электролит электромагнитного поля высокой частоты, обусловлено разрушением комплексных ионов свинца и кадмия, существующих в растворах КI. Высказанное предположение подтверждается сдвигом потенциалов пиков. Поскольку известно, что восстановление комплексных ионов происходит при более отрицательных потенциалах, чем восстановление простых ионов, то сдвиг потенциала пика при воздействии ВЧ поля в положительную сторону свидетельствует о том, что на электроде преимущественно восстанавливаются простые ионы либо ионы, содержащие минимальное число лигандов. А поскольку потенциал пика становится даже положительнее потенциала пика на фоне КNO₃, то можно гово-

Таблица 1
Зависимость параметров катодных пиков свинца при различных концентрациях КI от частоты электромагнитного поля ($\mu = 2$)

$f, \text{ МГц}$	$C_{KI} = 0,05M$		$C_{KI} = 0,1M$		$C_{KI} = 0,2M$		$C_{KI} = 1,0M$	
	$I_{отн}$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$I_{отн}$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$I_{отн}$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$I_{отн}$	$\Delta E, \text{ мВ}$
30–36	5,9	294	5,4	300	3,4	263	2,3	134
40	1,8	115	1,6	107	1,4	94	1,1	73
45	9,0	525	5,4	439	4,4	335	3,4	308
62	4,4	417	3,5	360	2,8	326	3,1	301
80	1,9	36	1,7	29	1,5	24	1,2	11
93–96	6,3	427	13,9	390	7,4	347	2,9	300
100	4,2	234	3,7	152	2,0	161	1,3	150
120–129	5,3	520	3,6	502	1,4	517	1,3	389
140	2,9	505	2,2	500	1,2	431	1,1	418
152–162	7,5	497	12,5	320	1,3	478	1,0	412
187	4,5	406	3,0	390	1,3	378	1,1	308

ритель, что под действием поля разрушается не только внутренняя координационная сфера иона, но и его сольватная оболочка, т.е. ослабляются связи иона с молекулами воды, что облегчает его восстановление вследствие снижения энергии активации процесса.

Процессы восстановления ионов свинца и кадмия относят к диффузионно-контролируемым. Скорость диффузии зависит от коэффициента диффузии ионов, поэтому на следующем этапе методом хроноамперометрии (уравнение 3) были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов свинца и кадмия в растворах KI различной концентрации при постоянной ионной силе $\mu = 2$ (для поддержания постоянства μ использовали KNO_3 соответствующей концентрации). В отсутствие поля были найдены значения $D_{Cd} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а $D_{Pb} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ при $C_{KI} = 0,05$ моль/л. Было установлено снижение коэффициентов диффузии при увеличении концентрации KI, что при $\mu = \text{const}$ является следствием смещения равновесия в сторону образования комплексных частиц, обладающих меньшей подвижностью вследствие большего размера. При воздействии ВЧ поля коэффициенты диффузии возрастали, однако степень их увеличения по мере роста концентрации лиганда снижалась. Данные представлены в таблицах 2–4.

Таким образом, величины коэффициентов диффузии ионов свинца и кадмия, а также смещение потенциалов максимума вольтамперных кривых при воздействии ВЧ поля позволяют говорить о структурной перестройке комплексных частиц в растворе, или, другими словами, о смещении химического равновесия реакций комплексообразования в сторону простых ионов. Для подтверждения высказанного предположения были рассчитаны значения констант устойчивости иодидных комплексов свинца и кадмия (уравнение 1). Сложность интерпретации экспериментальных результатов заключается в том, что свинец и кадмий способны образовывать в растворах KI комплексные ионы различного состава, причем в растворе могут преобладать одни ионы, а на электроде восстанавливаться другие [10].

Расчеты показывают [11], что в разбавленных растворах KI (0,05–0,1М) преобладают нейтральные частицы PbI_2 , а в 1М растворе – KI-ионы $[PbI_4]^{2-}$. Кадмий в 0,05М KI преимущественно существует в виде CdI_2 , а при $C_{KI} > 0,1\text{М}$ в растворе преобладают частицы $[CdI_4]^{2-}$ (табл. 5).

Однако число лигандов в восстанавливающейся комплексной частице может быть найдено, согласно уравнению 1, из тангенса угла наклона прямой в координатах $\Delta E - \ln[L]$. Расчеты показали, что в отсутствие поля $p = 4$ независимо от концентрации лиганда, что свидетельствует

Таблица 2

Зависимость коэффициентов диффузии комплексных ионов Cd ($f = 130$ МГц) и Pb ($f = 129$ МГц) от концентрации KI ($\mu = 2$)

C_{KI} , моль/л	0,05	0,01	0,2	0,5	1,0
$D_{Cd} \cdot 10^{10}$, $\text{м}^2/\text{с}$	1,87±0,07	1,65±0,08	1,18±0,06	0,871±0,04	0,502±0,02
$D_{Pb} \cdot 10^{10}$, $\text{м}^2/\text{с}$	2,31±0,15	2,08±0,09	0,780±0,11	0,542±0,05	0,343±0,01

Таблица 3

Относительное увеличение коэффициентов диффузии комплексных ионов Cd при различных частотах ВЧ поля на фоне KI ($\mu = 2$)

$C_{Кв}$, моль/л	$D_{отн}$				
	50 МГц	110 МГц	130 МГц	160 МГц	180 МГц
0,05	–	1,3	4,1	1,8	2,1
0,1	2,9	1,2	1,7	1,6	1,8
0,2	2,8	1,1	–	1,5	1,5
0,5	1,7	1,0	1,4	–	1,3
1,0	1,4	–	1,5	1,2	1,1

Таблица 4

Относительное увеличение коэффициентов диффузии комплексных ионов Pb при различных частотах ВЧ поля на фоне KI ($\mu = 2$)

$C_{Кв}$, моль/л	$D_{отн}$				
	30 МГц	45 МГц	95 МГц	129 МГц	160 МГц
0,05	4,7	6,5	5,0	4,3	–
0,1	–	6,3	–	3,9	5,7
0,2	3,4	4,9	3,9	3,2	4,2
0,5	2,2	3,3	2,6	2,0	2,9
1,0	1,8	2,7	2,5	1,7	2,0

Таблица 5

Содержание ионных форм свинца и кадмия в растворах иодида калия различной концентрацией

Ионные формы свинца и кадмия	0,05M KI	0,1M KI	1M KI
	Молярная доля		
Pb ⁺²	0,26	0,08	8,64 10 ⁻⁵
PbI ⁺	0,24	0,14	1,57 10 ⁻³
PbI ₂	0,41	0,50	0,05
[PbI ₃] ⁻	0,09	0,21	0,23
[PbI ₄] ²⁻	0,01	0,07	0,72
Cd ⁺²	0,04	0,01	2,55 10 ⁻⁶
CdI ⁺	0,29	0,13	3,78 10 ⁻⁴
CdI ₂	0,47	0,42	0,01
[CdI ₃] ⁻	0,11	0,19	0,06
[CdI ₄] ²⁻	0,06	0,20	0,57
[CdI ₅] ³⁻	1,76 10 ⁻³	0,06	0,36

о восстановлении на электроде частиц [MeI₄]²⁻ и соответствует литературным данным [12]. Объясняется данное явление высокой специфической адсорбцией указанных ионов на поверхности ртути (под специфической адсорбцией в данном случае подразумевается адсорбция отрицательно заряженных частиц на одноименно заряженной поверхности ртути). Восстановление же адсорбированных на электроде частиц протекает легче [9], и ток обусловлен электродной реакцией [MeI₄]²⁻ + 2e = Me⁰ + 4I⁻.

Подтверждением протекания на электроде именно этой реакции является найденное значение $lg\beta = 3,8$ для свинца и $lg\beta = 5,2$ для кадмия ($\mu = 2$), что близко к табличным значениям логарифмов констант устойчивости комплексных ионов [PbI₄]²⁻ и [CdI₄]²⁻, равным 3,92 и 5,35 ($\mu = 1$) соответственно [13].

Воздействие ВЧ поля приводит к перераспределению ионных равновесий в растворе и поверхностном слое, в результате на электроде преимущественно восстанавливаются простые частицы, о чем свидетельствуют значения p и $lg\beta$, представленные в таблицах 6 и 7. Значения $p < 1$ свидетельствуют о том, что лишь часть комп-

лексных ионов распалась с образованием простых ионов, а $p \rightarrow 0$ говорит о практически полном распаде комплексных частиц ($\Delta E = E_n^* - E_n$ практически не зависит от концентрации лиганда). Установлено, что степень сдвига равновесия в сторону простых ионов зависит от частоты налагаемого поля (табл. 6, 7).

Таким образом, проведенные исследования говорят о глубокой структурной перестройке, происходящей в растворе под воздействием электромагнитного поля высокой частоты. Наблюдаемые явления могут носить резонансный характер, так как известно, что молекулы воды, а также лиганды постоянно обмениваются в поле центрального иона. Результаты исследования состояния ряда комплексных соединений (например, K₂PtL₄, где L = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻) в водных растворах, выполненного с применением радиоактивных изотопов [14], свидетельствуют, что координированные анионы все время обмениваются идентичными лигандами из раствора. Поэтому можно говорить лишь «о каком-то промежуточном времени, в течение которого данная группа остается в связи с центральным ионом комплекса». Те же самые явления происходят и в сольватных комплексах [15]. Скорость обмена лигандов может быть охарактеризована как число скачков, совершаемых каждым лигандом в единицу времени (j), т.е. может быть найдена из выражения

$$j = 2Kf e^{-q/k} = j_0 e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где $e^{-q/k}$ – вероятность того, что молекула воды или лиганд, удаляющиеся от положения равновесия, могут преодолеть потенциальный барьер q (или доля частиц в окружении центрального иона, обладающих энергией, большей q); K – коэффициент, учитывающий, что не каждый раз, когда молекула удаляется от положения равновесия с энергией, большей q , совершается скачок; f – средняя частота колебания частицы (молекулы воды, лиганда) [15].

Таблица 6

Константы устойчивости $lg\beta$ и число лигандов p иодидных комплексов Cd при различных частотах ВЧ поля ($\mu = 2$)

f, МГц	0	50	110	130	160	180
p	4	0,05±0,01	0,05±0,01	0,09±0,02	0,02±0,01	0,16±0,04
$lg\beta$	3,8±0,1	0,15±0,05	0,15±0,04	0,38±0,05	0,038±0,02	0,76±0,06
$lg\beta_{омн}$	1	0,04	0,04	0,10	0,01	0,20

Таблица 7

Константы устойчивости $lg\beta$ и число лигандов p иодидных комплексов Pb при различных частотах ВЧ поля ($\mu = 2$)

f, МГц	0	30 МГц	45 МГц	95 МГц	129 МГц	160 МГц
p	4	0,02±0,01	0,01±0,01	0,03±0,01	0,12±0,03	0,02±0,01
$lg\beta$	5,2±0,07	0,42±0,06	0,54±0,07	0,31±0,05	1,5 ±0,09	0,57±0,08
$lg\beta_{омн}$	1	0,08	0,02	0,06	0,28	0,11

Известно [14, 15], что время пребывания молекулы воды, а также иона I^- вблизи иона Me^{z+} для комплексов $[PbI_4]^{2-}$ и $[CdI_4]^{2-}$ составляет $n \cdot 10^{-8}$ с, т.е. частота внешнего воздействия по порядку совпадает с частотой колебательного движения молекул воды и иодид-ионов в поле центрального иона. Значение n зависит от числа лигандов во внутренней координационной сфере – считается, что скорость обмена

лигандов уменьшается по мере заполнения ими координационной сферы центрального иона [14]. Поэтому при различных частотах ВЧ поля в растворе могут преобладать частицы различного состава, вплоть до простых ионов с пониженной степенью гидратации. Таким образом, варьируя частоту электромагнитного поля, можно изменять состав частиц растворенного вещества.

Литература

1. Шульгин Л.П. Влияние переменного тока на состояние алюминия в щелочных растворах / Л.П. Шульгин, Р.Д. Кочеткова // Журнал прикладной химии. 1979. Т. 52. №1.
2. Гак Е.З. О влиянии магнитогидродинамического и электрогидродинамического эффектов на вольтамперные характеристики проточных электрохимических ячеек / Е.З. Гак, Э.Х. Рохинсон, Н.Ф. Бондаренко // Электрохимия. 1975. Т. 11. №4.
3. Железцов А.В. Исследование влияния магнитного поля на вольтамперные характеристики растворов с твердыми электродами // Электронная обработка материалов. 1983. №1.
4. Брамин В.А. О влиянии высокочастотного электрического поля на параметры катодного процесса / В.А. Брамин, И.Е. Стась // Электронная обработка материалов. 1988. №4.
5. Stas I.E. The Stripping Voltammetry In High Frequency Electromagnetic Field / I.E. Stas, V.P. Shipunov, T.S. Ivonina // Electroanalysis. 2005. V. 17. №9.
6. Стась И.Е. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле / И.Е. Стась, Б.П. Шипунов, Т.С. Ивонина // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5.
7. Стась И.Е. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов / И.Е. Стась, Б.П. Шипунов, Т.С. Ивонина // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 5.
8. Галус З. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., 1974.
9. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М., 1983.
10. Стромберг А.Г. Полярографическое исследование кинетики электродных процессов с участием комплексных ионов на стационарном ртутном пленочном электроде / А.Г. Стромберг, Л.Н. Попова // Электрохимия. 1968. Т. 4. Вып. 1.
11. Дорохова Е.Н. Задачи и вопросы аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. М., 2001.
12. Гурьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М., 1980.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М., 1989.
14. Щербаков В.А. Применение ЯМР-спектроскопии для исследования комплексных соединений в растворах // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.; Л., 1964.
15. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.