

Интерес исследователей к использованию глицина в различных электрохимических системах обусловлен уникальностью его свойств и поведения в водных растворах [1,2]. В зависимости от кислотности раствора глицин сочетает в себе различные электроно-донорные, мостиковые (медиаторные) и буферные свойства, являясь бидентатным лигандом может образовывать в объеме электролита и на поверхности электрода гетероядерные комплексы [3]. Биполярный характер ионов глицина в водных растворах обуславливает возможность адсорбции их как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях электрода. Различные схемы взаимодействия аминокислот с поверхностью электрода приведены в работе [4]. Стимулирующее влияние глицинат-ионов отмечено в процессах восстановления комплексов хрома (III) [5], никеля (II) [6], а также в случае электроосаждения сплавов [6,7]. Как следует из цитируемых работ, глицинат-ионы оказывают влияние на различные стадии электрохимической реакции и сплавообразование. Экспериментальная часть Методика проведения эксперимента приведена в статье «Носители зарядов в электролитах на основе соединений хрома (III). Система хром (III) – вода» данного сборника. Результаты и их обсуждение На рис. 1 приведены зависимости релаксационной эффективности хрома (III) от pH при различных концентрациях хрома (III) и глицинат - ионов в растворе. Из полученных зависимостей $K_{Э1}$ - pH видно, что, как и в случае образования гидроксокомплексов хрома (III), на релаксационных кривых невозможно выделить какие-либо точки перегиба, свидетельствующие о доминировании одной комплексной формы. По-видимому, и в данном случае в широком диапазоне концентраций хрома (III) и глицина существуют одновременно несколько форм комплексов. В исследованном диапазоне pH $K_{Э1}$ зависит от концентрации хрома (III), что указывает на существование многоядерных комплексов хрома (III). Рис. 1 - Зависимость $K_{Э1}$ - pH в системе хром(III)-глицин-вода. Концентрации (моль/л): 1 - 0,05 Cr(III) + 0,035 HGly; 2 - 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly; 3 - 0,0125 Cr(III) + 0,35 HGly В работе [8] указывается на существование следующих комплексов: $[Cr(H Gly)_3]^{3+}$ до $[Cr(H Gly)_6]^{3+}$ или $[Cr(H Gly)_n X_{6-n}]^{3-n}$, где $n = 3, 6$; X - H₂O. Исходя из этого, мы приняли при математическом моделировании равновесий в системе хром (III) - глицин - вода, что в кислой области pH существуют комплексы с соотношением ион металла : лиганд по крайней мере, не менее чем 1:3. Далее наиболее вероятно их димеризация. При увеличении концентрации глицина могут, по-видимому, накапливаться формы и с соотношением хром (III):глицин, равным 1:6. Такое предположение даёт основание варьировать при моделировании стехиометрию как моно-так и биядерных комплексов хрома (III). Для этого мы использовали массив релаксационных данных (рис. 1). Результаты моделирования, наиболее адекватно описывающие эксперимент, приведены в таблице 1. Таблица 1 - Константы устойчивости глицинатных комплексов хрома (III) и коэффициенты их

релаксационной эффективности Стехиометри-ческие соотношения lg b КЭ1 (л/мольхс) Комплекс Cr (III) Н Gly Н+ 1 4 5 111,92 ± 0,11 77837 [Cr(HGly)3 Gly]2+ 1 4 6 110,90 ± 0,13 22874 [Cr(HGly)2 Gly2]+ 1 4 8 55,81 ± 0,01 11652 [Cr Gly4]- 1 6 6 117,30 ± 0,17 66600 [Cr(H Gly)6]3+ 1 6 8 115,81 ± 0,19 55500 [Cr(H Gly)4 Gly2]+ 2 6 10 117,20 ± 0,21 11718 [Cr2(HGly)2 Gly4]2+ 2 6 12 112,31 ± 0,26 11353 [Cr2 Gly6]0

Распределение комплексных форм в системе хром (III) - глицин - вода, рассчитанных по программе CPESSP, приведено на рис. 2 и 3. Анализируя полученные данные, можно заметить, что при увеличении концентрации глицина доли накопления гидроксокомплексов становятся пренебрежимо малыми. В растворе существуют преимущественно моноядерные комплексы хрома (III) с глицином. Наличие соединений хрома (III) в виде катионных комплексов должно способствовать вхождению их в зону электрохимической реакции и восстановлению, что и подтверждается на практике [9].

рН Рис. 2 - Диаграмма распределения комплексов хрома(III) в растворе (моль/л): 0,05 Cr(III) + 0,35 HGly: 1 - Cr(III)aq; 2 - [Cr2OH]5+; 3 - [Cr2(OH)2]4+; 4 - [Cr4(OH)5]7+; 5 - [Cr(HGly)3Gly]2+; 6 - [Cr(HGly)2 Gly2]+; 7 - [Cr2(HGly)2Gly4]2+; 8 - [CrGly4]-; 9 - [Cr2Gly6]0. Рис. 3 - Диаграмма распределения комплексов хрома(III) в растворе (моль/л): 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly: 1 - [Cr(HGly)3Gly]2+; 2 - [Cr(HGly)2 Gly2]+; 3 - [Cr2(HGly)2Gly4]2+; 4 - [CrGly4]-; 5 - [Cr2Gly6]0; 6 - [Cr(HGly)6]3+; 7 - [Cr(HGly)4Gly2]+