

Н. Б. Березин, Т. Н. Березина, А. У. Шарифуллина,
В. В. Чевела

НОСИТЕЛИ ЗАРЯДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (III). СИСТЕМА ХРОМ (III) – ГЛИЦИН – ВОДА

Ключевые слова: Электролиты на основе соединений хрома (III), метод ядерной магнитной релаксации протонов, комплексообразование, система хром (III) - глицин – вода.

Методом ядерной магнитной релаксации протонов исследовано образование глицинатных комплексов в электролитах на основе соединений хрома (III).

Keywords: Electrolytes on the basis of compounds of chrome (III), a method of a nuclear magnetic relaxation of protons, a complex formation, system chrome (III) - a glycocol - water.

The method of a nuclear magnetic relaxation of protons investigated formation of glitsinatny complexes in electrolytes on the basis of compounds of chrome (III).

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 гидросокомплексов 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).

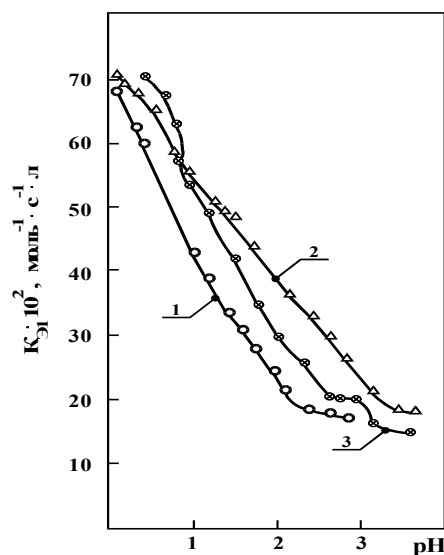
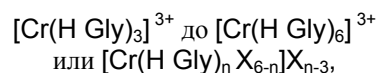


Рис. 1 - Зависимость $K_{Э1}$ - pH в системе хром(III)-глицин-вода. Концентрации (моль/л): 1 - 0,05 Cr(III) + 0,035 HGly; 2 - 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly; 3 - 0,0125 Cr(III) + 0,35 HGly

В работе [8] указывается на существование следующих комплексов:



где $n = 3 \div 6$; X - H_2O .

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

Стехиометрические соотношения			lg β	$K_{Э1}$ (л/моль·с)	Комплекс
Cr (III)	H Gly	H ⁺			
1	4	5	11,92 ± 0,11	7837	$[\text{Cr}(\text{HGly})_3\text{Gly}]^{2+}$
1	4	6	10,90 ± 0,13	2874	$[\text{Cr}(\text{HGly})_2\text{Gly}_2]^+$
1	4	8	5,81 ± 0,01	1652	$[\text{CrGly}_4]^-$
1	6	6	17,30 ± 0,17	6600	$[\text{Cr}(\text{HGly})_6]^{3+}$
1	6	8	15,81 ± 0,19	5500	$[\text{Cr}(\text{HGly})_4\text{Gly}_2]^+$
2	6	10	17,20 ± 0,21	1718	$[\text{Cr}_2(\text{HGly})_2\text{Gly}_4]^{2+}$
2	6	12	12,31 ± 0,26	1353	$[\text{Cr}_2\text{Gly}_6]^0$

Распределение комплексных форм в системе хром (III) - глицин - вода, рассчитанных по программе CPESP, 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].

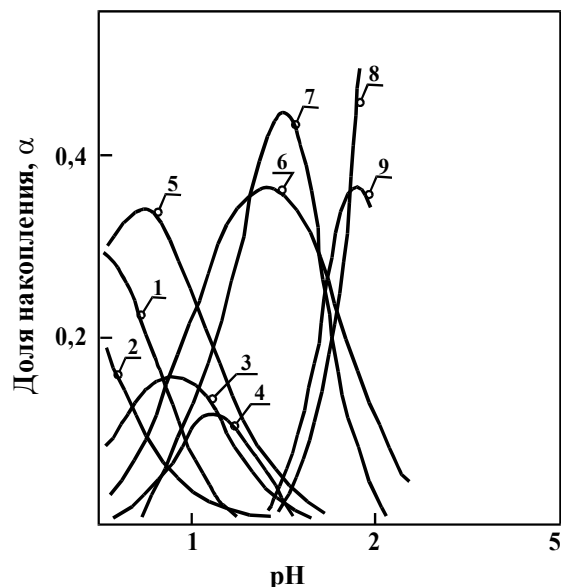


Рис. 2 - Диаграмма распределения комплексов хрома(III) в растворе (моль/л): 0,05 Cr(III) + 0,35 HGly: 1 - $\text{Cr(III)}_{\text{aq}}$; 2 - $[\text{Cr}_2\text{OH}]^{5+}$; 3 - $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; 4 - $[\text{Cr}_4(\text{OH})_5]^{7+}$; 5 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_3\text{Gly}]^{2+}$; 6 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_2\text{Gly}_2]^+$; 7 - $[\text{Cr}_2(\text{HGly})_2\text{Gly}_4]^{2+}$; 8 - $[\text{CrGly}_4]^-$; 9 - $[\text{Cr}_2\text{Gly}_6]^0$.

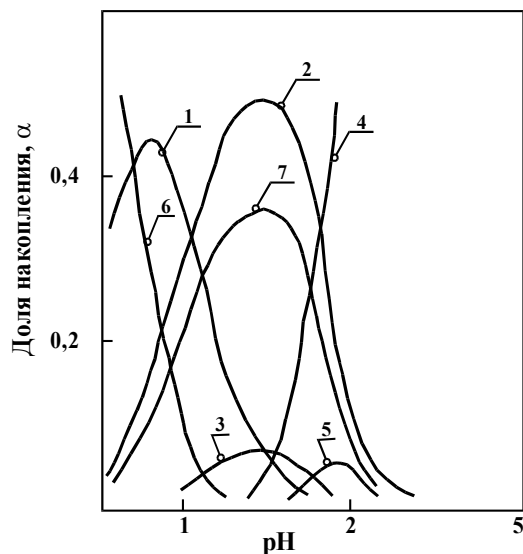


Рис. 3 - Диаграмма распределения комплексов хрома(III) в растворе (моль/л): 0,05 Cr(III) + 0,9 HGly: 1 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_3\text{Gly}]^{2+}$; 2 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_2\text{Gly}_2]^+$; 3 - $[\text{Cr}_2(\text{HGly})_2\text{Gly}_4]^{2+}$; 4 - $[\text{CrGly}_4]^-$; 5 - $[\text{Cr}_2\text{Gly}_6]^0$; 6 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_6]^{3+}$; 7 - $[\text{Cr}(\text{HGly})_4\text{Gly}_2]^+$.

Литература

1. К.Д. Неницеску, Органическая химия. Иностранная литература, Москва, 1963. Т. 2. 1047 с.
2. Ф. Даниэльс, Р. Олберти, Физическая химия. Мир, Москва, 1978. 645 с.
3. Н. Б. Березин, Н. В. Гудин, В. В. Чевела, А. Г. Филиппова, Защита metallo, **28**, 6, 961 - 966 (1992)
4. В.А. Богдановская, Электрохимия, **29**, 4, 441 - 447 (1993)
5. К.К. Юодис, В.Ю.Скоминас, Ю.Ю. Матулис, Труды АН Лит.ССР., Серия Б, **4** (107), 37 - 46 (1978)

6. С.И. Березина, Т.Д.Кешнер, Л.Г. Шарапова, Электрохимия, **30**, 2, 174 - 179 (1994)
7. С.И. Березина, Л.Г. Шарапова, В.Г. Штырлин, Ю.П. Ходырев, Защита металлов, **30**, 2, 181 - 185 (1994)
8. Н.Т.Кудрявцев, И.И. Потапов, Н.Г. Сорокина, Защита металлов, **1**, 3, 304-307 (1965)
9. Н.Б.Березин, О.И.Ахмеров, Вестник Казан. технолог. ун-та, **2**, 56-62, (2001)

© **Н. Б. Березин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru;
Т. Н. Березина – магистрант КНИТУ; **А. У. Шарифуллина** — магистрант КНИТУ; **В. В. Чевела** – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии К(П)ФУ.