

Т. П. Петрова, Е. Е. Стародубец, С. В. Борисевич,
А. М. Шапник

ВЛИЯНИЕ ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) ИЗ ВОДНЫХ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ РАСТВОРОВ

Ключевые слова: висмут, комплекс, тиоцианат- и Edta^{4-} -ионы, катодное восстановление, кинетические параметры, вольтамперометрия, квантово-химический расчет.

Методом вольтамперометрии установлено, что в этилендиаминтетраацетатно-тиоцианатных растворах электрохимически активной формой является комплекс с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$, разряд которого происходит с меньшей скоростью по сравнению с разрядом комплекса $[\text{BiEdta}]^{-}$ в этилендиаминтетраацетатном растворе. Определены кинетические параметры катодного процесса с участием $[\text{BiEdta}]^{-}$ и $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$. Предложено объяснение затруднения разряда $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$ на основе анализа состава нижней свободной молекулярной орбитали рассматриваемых комплексов.

Key words: bismuth, complex, SCN^{-} - and Edta^{4-} -ions, cathodic reduction, kinetic parameters, voltammetry, quantum-chemical calculation.

It was established by the method of voltammetry that the mixed ligand complex $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$ is electrochemically active form in solution, containing thiocyanate- and ethylenediaminetetraacetate-ions. The discharge of this complex occurs at a slower rate as compared with the discharge of the complex $[\text{BiEdta}]^{-}$ in ethylenediaminetetraacetate solution. The kinetic parameters of the cathodic process with the participation of the $[\text{BiEdta}]^{-}$ and $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$ were determined. The explanation for the difficulties of $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$ discharge was suggested on the basis of the analysis of lowest unoccupied molecular orbital composition of the considered complexes.

Цель настоящего исследования - изучение влияния добавки тиоцианат-ионов на кинетику электровосстановления комплексов висмута(III) из водных этилендиаминтетраацетатных растворов. Введение второго лиганда в раствор приводит к изменению функциональных свойств получаемых тонких висмутовых пленок, что связано с изменением механизма и кинетических параметров протекающих электродных процессов восстановления ионов металла.

Исследование выполнено методом вольтамперометрии на поликристаллическом висмутовом электроде на фоне 0,5 М нитрата натрия при pH 6,0. Концентрация ионов висмута(III) в растворах поддерживалась постоянной и равной 0,01 М; соотношение концентраций $\text{C}(\text{Bi(III)}):\text{C}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta})$ составляло 1:2. Методика подготовки электрода и проведения эксперимента описаны в работе [1].

Вольтамперограммы катодного восстановления комплексов висмута(III) в этилендиаминтетраацетатных растворах при различной концентрации тиоцианата калия представлены на рис. 1. В присутствии тиоцианат-ионов увеличивается протяженность начального участка вольтамперограммы (ВА), на котором скорость катодного процесса минимальна – плотность тока не превышает 0,1 mA/cm^2 . С увеличением концентрации SCN^{-} -ионов в растворе восходящая ветвь катодной ВА и ток пика смещаются в область более катодных потенциалов. Все это свидетельствует о торможении разряда комплексных ионов висмута(III) в смешаннолигандных растворах. Наблюдаемый экспериментальный факт может быть связан с адсорбцией тиоцианат-ионов на поверхности висмутового электрода, и с разрядом более устойчивых комплексов с разнородными лигандами [2].

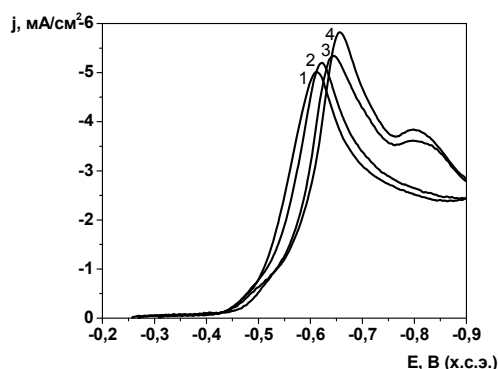
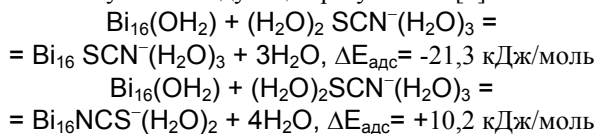


Рис. 1 – Катодные вольтамперограммы для раствора, М: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ – 0,01; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ – 0,02; NaNO_3 – 0,5; KSCN – 0(1); 0,005(2); 0,01(3); 0,05(4). $V = 0,05 \text{ В/с}$

Экспериментальные данные по адсорбции тиоцианат-ионов [3] указывают на сильное взаимодействие SCN^{-} -ионов с поверхностью висмута. Теоретические расчеты [4] показывают, что электронная плотность в ионе SCN^{-} соответствует примерно равному отрицательному заряду концевых атомов ионов $q_N = -0,5$, $q_S = -0,59$ и положительному заряду на атоме углерода $q_C = +0,1$. Потенциал нулевого заряда висмута составляет -0,4 В (н.в.э.) [5], и следовательно, поверхность висмутового электрода, начиная от стационарного электродного потенциала и вплоть до потенциала пика, заряжена положительно. Отрицательные заряды на атомах серы и азота в тиоцианат-ионе позволяют ему с равной вероятностью адсорбироваться на положительно заряженной поверхности висмута как атомом серы, так и атомом азота. Газофазные расчеты адсорбции SCN^{-} -иона на кластере Bi_{16} [6] показали, что энергия адсорбции этого иона в ориентации атомом азота к поверхности составляет 168,9 кДж/моль, а ато-

мом серы – 104,5 кДж/моль. На энергетику адсорбции аниона SCN^- в объеме раствора может повлиять его гидратация. Действительно, с учетом гидратации тиоцианат-иона и десорбции молекулы воды были получены следующие результаты [6]:



Из приведенных значений энергетического эффекта адсорбции следует, что наиболее предпочтительной ориентацией тиоцианат-иона к поверхности висмутового электрода является ориентация атомом серы, в то время как положительное значение $\Delta E_{\text{адс}}$ в случае адсорбции иона атомом азота делает такую ориентацию энергетически невыгодной. Можно предположить, что в случае образования химической связи между поверхностным атомом висмута и тиоцианат-ионом происходит деструкция иона, и её продукты блокируют активную поверхность висмута, в результате чего скорость катодного процесса уменьшается.

Для установления природы тока пика j_p в растворах с постоянной концентрацией ионов висмута(III), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ и переменной концентрацией тиоцианат-ионов ($5 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ М) записаны серии ВА в зависимости от скорости наложения потенциала V , одна из которых приведена на рис.2. По полученным данным были построены и проанализированы зависимости в координатах $j_p - V^{1/2}$, $j_p/V^{1/2} - V^{1/2}$. Ток пика слабо зависит от концентрации тиоцианат-ионов. Линейный характер $j_p - V^{1/2}$ рассматриваемой зависимости позволяет считать, что электродный процесс контролируется скоростью массопереноса или переноса заряда. Параметр $j_p/V^{1/2}$ для растворов с различной концентрацией тиоцианат-ионов имеет примерно одно и то же значение и слабо зависит от $V^{1/2}$, что указывает на разряд комплексов $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$ без осложнения предшествующей замедленной химической реакцией.

С увеличением скорости развертки (рис. 2) потенциал пика смещается в область отрицательных значений, что является одним из критериев протекания необратимого электродного процесса. Для подтверждения необратимости электродного процесса использовали также критерий, при котором рассматривают разность потенциалов анодного ($E_{\text{ра}}$) и катодного ($E_{\text{рк}}$) пиков. Для случая необратимого электродного процесса разность $\Delta E_{\text{рак}} = E_{\text{ра}} - E_{\text{рк}}$ значительно превышает величину в $0,058/n$ В (где n – число электронов, принимающих участие в суммарной электродной реакции) [7]. Из циклических ВА, приведенных на рис. 3, следует, что $\Delta E_{\text{рак}} > 0,019$ В, и, очевидно, электровосстановление комплексов висмута (III) является необратимым процессом. Это позволило рассчитать коэффициент диффузии комплексов висмута(III) с разнородными лигандами по уравнению для необратимых электродных процессов [8]:

$$i_p = 3,00 \cdot 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} S V^{1/2} C D^{1/2},$$

где i_p – пиковый ток, А, S – площадь электрода, см^2 ; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; C – объемная

концентрация ионов металла, $\text{моль}/\text{см}^3$; α – коэффициент переноса в катодном процессе; n – общее число электронов, участвующих в электродном процессе; n_α – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии процесса. Полученное значение D равно $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Используя катодные ветви вольтамперограмм для растворов с различной концентрацией тиоцианат-ионов ($5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ М), по уравнению Мацуды и Аябе [8]:

$$E_{p/2} - E_p = 0,048/\alpha n_\alpha,$$

где E_p и $E_{p/2}$ – потенциалы пика и полупика, определяли значения кажущегося коэффициента переноса αn_α , которые приведены в таблице.

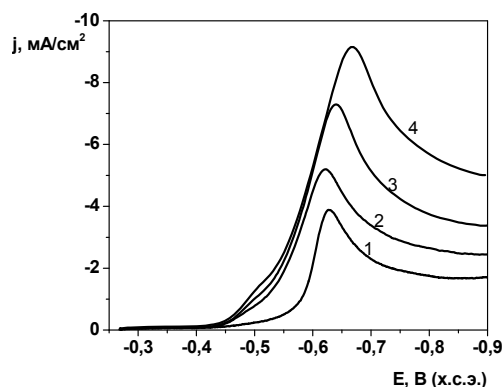


Рис. 2 – Катодные вольтамперограммы для раствора, М: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ – 0,01; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ – 0,02; KSCN – 0,005; NaNO_3 – 0,5. V , В/с: 0,02(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4)

Таблица 1 – Значения гетерогенной константы скорости $k_{\text{гн}}$ и αn_α в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов. $C(\text{Bi(III)}) = 0,01$ М, $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}) = 0,02$ М. $V = 0,05$ В/с

$C(\text{KSCN}), \text{M}$	$E_p(\text{х.с.э.})$	αn_α	$k_{\text{гн}}, \text{см}/\text{с}$
0	0,610	0,8	$0,5 \cdot 10^{-8}$
0,005	0,620	0,82	$0,3 \cdot 10^{-8}$
0,01	0,642	0,92	$0,3 \cdot 10^{-9}$
0,05	0,645	0,92	$0,2 \cdot 10^{-9}$

Стандартную константу скорости электродного процесса можно рассчитать по уравнению, приведенному в [8], если известен стандартный электродный потенциал. Если этот потенциал неизвестен, то уравнение можно преобразовать в выражение [8]:

$$E_p = -1,14 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{k_{\text{гн}}^0}{D_{\text{Bi(III)}}^{1/2}} - \frac{RT}{2 \cdot \alpha n_\alpha F} \ln \alpha_\alpha V$$

по которому определяют гетерогенную константу скорости переноса заряда $k_{\text{гн}}$ при потенциале, равном нулю относительно водородного электрода. Значения гетерогенной константы скорости $k_{\text{гн}}$, рассчитанные в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов, приведены в таблице.

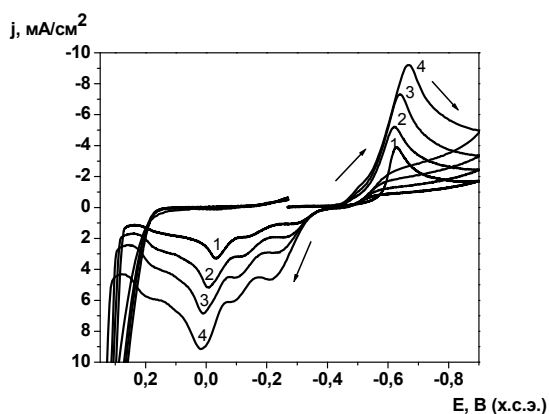


Рис. 3 – Циклические вольтамперограммы для раствора, М: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ – 0,01; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ – 0,02; KSCN – 0,005; NaNO_3 – 0,5. V, В/с: 0,02(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4)

Как следует из таблицы 1, с ростом концентрации тиоцианат-ионов наблюдается торможение электродного процесса восстановления этилендиаминтетраацетатных комплексов $\text{Bi}(\text{III})$. Известные литературные данные свидетельствуют об обратном: введение тиоцианат-ионов в раствор ускоряет электродный процесс и уменьшает степень необратимости восстановления ионов $\text{Bi}(\text{III})$ [6, 11, 12], а также $\text{In}(\text{III})$ [9, 10]. В работе [6] при сочетании электрохимических исследований и квантово-химических расчетов был сделан вывод об ускоряющем влиянии тиоцианат-иона на электровосстановление за счет комплексообразования этого лиганда с ионом $\text{Bi}(\text{III})$. При этом не исключался и альтернативный механизм ускорения процесса, в котором тиоцианат-ионы, находящиеся в адсорбированном состоянии, могут играть роль электронного «мостика» в электронном переносе с электрода на разряжающийся комплекс. При небольших концентрациях тиоцианат-иона формирование комплекса $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NCS}]^{2+}$ может иметь место не только в объеме раствора, но и за счет поверхностного комплексообразования с адсорбированным тиоцианат-ионом на поверхности висмута.

Как отмечалось ранее, в исследуемых нами растворах при совместном присутствии тиоцианат- и этилендиаминтетраацетат-ионов образуется комплекс $\text{Bi}(\text{III})$ с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$. Основываясь на литературных данных [6, 9-12], можно было априори предположить, что эффект ускоряющего действия тиоцианат-ионов на электродный процесс проявится и в этом случае. Противоположное влияние тиоцианат-ионов на электровосстановление комплексов $\text{Bi}(\text{III})$, по-видимому, связано с природой второго лиганда – этилендиаминтетраацетат-иона.

Нами была сделана попытка объяснить наблюдаемое торможение электродного процесса восстановления комплексов $\text{Bi}(\text{III})$ с разнородными лигандами, используя методы квантовой химии.

Основные квантово-химические расчеты выполнены с помощью современного высокоэффективного программного пакета GAUSSIAN 09 [13] методом функционала плотности в версии B3LYP [14-16] с использованием корреляционно-

согласованного валентно-расщепленного DZ базиса, оптимизированного для используемого функционала. Электроны внутренних оболочек атома висмута описывались эффективными остоновыми псевдопотенциалами LanL2DZ [17-19].

Структура исследуемых комплексов подробно изучалась в работе [20]. Для оценки возможности разряда изучаемых комплексов необходимо рассмотреть состав их низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), на которую и происходит перенос электрона с катода. Действительно, анализ состава НСМО комплексов, рассчитанных в газовой фазе, однозначно показал затруднение разряда разнолигандных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатным комплексом $\text{Bi}(\text{III})$ (рис. 4). В $[\text{BiEdta}]^-$ основной вклад в НСМО вносят атомные орбитали центрального атома, а также «внутренние» атомы кислорода и азота лиганда, непосредственно связанные с комплексообразователем. Такая форма акцепторной орбитали позволяет ей частично перекрыться с эффективной орбиталью катода, являющегося донором электронов, и принять на себя электрон. Как в $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$, так и в $[\text{BiEdtaNCS}]^{2-}$ основной вклад в НСМО вносят атомы углерода и водорода этилендиаминтетраацетатного фрагмента, то есть происходит практически полное смещение НСМО из центра на периферию комплекса, причем, именно положение тиоцианат-иона в разнолигандных комплексах способствует затруднению их разряда.

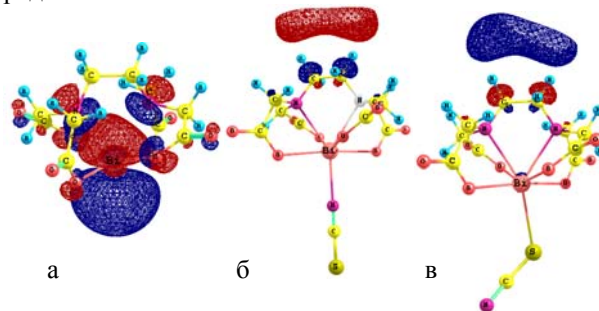


Рис. 4 – Состав НСМО комплексов: а) $[\text{BiEdta}]^-$, б) $[\text{BiEdtaNCS}]^{2-}$, в) $[\text{BiEdtaSCN}]^{2-}$, рассчитанных в газовой фазе

Литература

1. Т.П. Петрова, Е.Е. Стародубец, С.В. Борисевич, А.М. Шапник, *Известия вузов. Химия и хим. технология*, **55**, 59-63 (2012);
2. С. Д. Ершова, А. Я.Фридман, Н. М. Дятлова, Б.В. Жада-нов, И.А. Полякова, А.В. Кессених, Н.А. Каслина, *Ж. неорг. химии*, **27**, 10, 2510-2514 (1982);
3. К.К. Кольк, М.А. Сальве, У.В. Пальм, *Электрохимия*, **8**, 10, 1533-1566 (1972);
4. А.П. Садовский, Л.Н. Мазалов, Т.И. Гужавина, Г.К. Парыгина, Б.Ю. Хельмер, *Ж. структур. химии*, **14**, 4, 667-672 (1973);
5. А.Н. Фрумкин, *Потенциалы нулевого заряда*. Наука, Москва, 1982. 259 с.;
6. А.М. Шапник. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казанск. гос. технол. ун-т, Казань, 2007. 19 с.;

7. В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. *Практикум по электрохимическим методам анализа*. Высшая школа, Москва, 1983. 191 с.
- 8 З. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа*. Мир, Москва, 1974. 552 с.;
9. А.М. Bond // *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 11, 1503-1509 (1972);
10. Т.П. Петрова, Е.Е. Стародубец, О.С. Матвеева, А.М. Шапник, *Известия вузов. Химия и хим. технология*, **53**, 2, 84-88 (2010);
11. Т.П. Петрова, А.М. Шапник, И.Ф. Рахматуллина, *Вестник Казанск. технол. ун-та*, 4, 128-134 (2006);
12. А.М. Bond, *Electrochim. Acta*, **17**, 4, 769-785 (1972);
13. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1988);
15. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-789 (1988);
16. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 200-206 (1989);
17. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270-283 (1985);
18. W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284-298 (1985);
19. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299-310 (1985);
20. Т.П. Петрова, С.В. Борисевич, Е.Е. Стародубец, *Вестник Казанск. технол. ун-та*, 15, 12-15 (2012).

© **Т. П. Петрова** - канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, tpetrova45@inbox.ru; **Е. Е. Стародубец** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, estarodubets@yandex.ru; **С. В. Борисевич** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, s_borisevich@kstu.ru; **А. М. Шапник** - канд. хим. наук, инж. той же кафедры, manushya@inbox.ru.