

УДК 544.653.72

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КАТІОНІВ КОБАЛЬТУ(II) ІЗ ПЕРХЛОРАТНИХ РОЗЧИНІВ

Студ. А.Ю. Антипова, гр. ХФ-16-1с¹
Асп. А.О. Борщевич²

¹Науковий керівник доц. Л.В. Борщевич

²Науковий керівник проф. В.Ф. Варгалюк
Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

Мета і завдання. Гальванічні кобальтові покриття широко застосовуються в техніці завдяки цінним фізико-хімічним властивостям: високій міцності при підвищених температурах, корозійній стійкості, магнітним властивостям, високій відбивній здатності. Однак механізм та кінетика процесу електроосадження кобальту із кислих розчинів не достатньо вивчені. З метою конкретизації механізму слід було провести квантово-хімічний аналіз ймовірних маршрутів реакції електровідновлення аквакомплексів кобальту та дослідити кінетичні особливості її перебігу.

Об'єкт дослідження – процес електровідновлення аквакомплексів кобальту(II).

Предмет дослідження – кінетика та механізм електровідновлення катіонів кобальту(II).

Методи та засоби дослідження. Для проведення квантово-хімічного аналізу використовувались неемпіричні методи програми GAMESS [1]. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G**, атоми лігандів – базисом 6-311G. Застосовувався гібридний B3LYP метод теорії функціоналу густини DFT [2]. Врахування сольватації здійснювалося за допомогою моделі поляризаційного континуума (PCM) [3].

Кінетичні дослідження проводили методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, з використанням комірки з розділеним анодним та катодним просторами. Всі потенціали вимірювались відносно хлорсрібного електроду порівняння.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. На основі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків кластерів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]_z(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ для $z=0, 1, 2$ і $n=1\div 6$ вперше показано, що електровідновлення аквакомплексів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ відбувається стадійно з утворенням рівноцінних інтермедіатів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ і кінцевого продукту $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]_0$. Встановлено, що йони кобальту не чинять каталітичної дії на реакцію виділення водню, однак, один із проміжних продуктів їх двоелектронного електровідновлення схильний до участі в реакції, внаслідок якої утворюється гідроксид: $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Кінетичні дослідження процесу електровідновлення аквакомплексів кобальту(II) дозволили встановити, що акрилова кислота каталізує процес виділення водню та збільшує швидкість електровідновлення катіонів Co^{2+} ; підвищення температури інтенсифікує процес електровідновлення аквакомплексів кобальту(II) на мідному електроді.

Результати дослідження. У перхлоратних розчинах йони кобальту(II) перебувають у вигляді гексааквакомплексів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Введення до комплексу $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ електрону робить його енергетично не вигідним. Перехід із цього нерівноважного стану $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\neq}^+$ в рівноважний $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ супроводжується виділенням 75,09 кДж/моль. Слід відзначити, що за абсолютною величиною електронної енергії формально кластери $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+(\text{H}_2\text{O})_2$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+(\text{H}_2\text{O})_3$ практично не відрізняються: -603,5573 Хартрі та -603,5572 Хартрі відповідно.



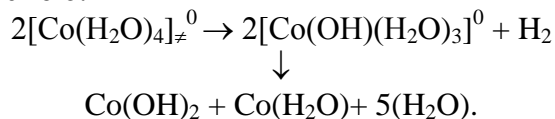
Таким чином, першою стадією процесу електровідновлення гексааквакомплексів Co^{2+} слід вважати реакцію: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$, продукт якої буде знаходитися в динамічній рівновазі з трилігандною формою $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \text{H}_2\text{O}$.

Аналіз розподілу заряду в частках $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$, як і в проміжних формах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$, вказує на відсутність в реакції яких-небудь відхилень. Введення другого електрона переводить інтермедіат $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ вкрай нестійкий стан. Про це свідчить різке збільшення довжини одного із зв'язків $\text{Co}^+ - \text{OH}_2$ в частці $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{0}$ до 3,40Å, що фактично відповідає його розриву. Те ж саме спостерігається і в частці $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]^{0}$.

Звідси випливає, що другою стадією електровідновлення аквакомплексів Co^{2+} у разі інтермедіатів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ є реакція $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+} + \bar{e} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{0} \rightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{0} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Якщо інтермедіатом є комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$, то введений в нього електрон лише на 28% локалізується на атомі кобальту і на 72% на координованих ним молекулах води з чітким фокусуванням на одній із молекул води (-0,347 e).

Це дозволяє зробити висновок про те, що реакцією, за якою утворюється гідроксид при електровідновленні аквакомплексів кобальту, може бути розпад частинок $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{0}$ за схемою:



На підставі проведених кінетичних досліджень процесу електровідновлення аквакомплексів $\text{Co}(\text{II})$ було встановлено, що введення до перхлоратного розчину акрилової кислоти та підвищення температури дещо збільшують швидкість осадження кобальту, що свідчить про гальмування спряженого процесу утворення гідроксидів кобальту.

Висновки. Електровідновлення аквакомплексів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ відбувається стадійно з утворенням рівноцінних інтермедіатів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ і кінцевого продукту $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{0}$. Йони кобальту не чинять каталітичної дії на реакцію виділення водню, однак, один із проміжних продуктів їх двохелектронного електровідновлення схильний до участі в гідроксидоутворюючій реакції. Інтенсифікувати процес електровідновлення йонів $\text{Co}(\text{II})$ можна введенням до складу електроліту акрилової кислоти та підвищенням температури.

Ключові слова. Аквакомплекси кобальту(II), електровідновлення, мідний електрод, квантово-хімічний аналіз.

ЛІТЕРАТУРА:

1. General atomic and molecular electronic-structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatze et al. // Journal Computational Chemistry. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
2. Stephens P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – 98 (40). – P. 11623–11627.
3. Cossi M. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – P.43–54.