

ПОЛЯРОГРАФИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ФЕРРОЦЕН-ФЕРРИЦИНИЙ

С.И.ЖДАНОВ И А.ЕСИМЖАНОВА

Институт электрохимии, Академия Наук СССР, Москва

Посвящено 65-летию юбилею академика Р. Брдички

Поступило в редакцию 2 июля 1970

В поисках такой системы, в которой наблюдалась бы адсорбционная волна, соответствующая теории Брдички, было обращено внимание на обратимую систему ферроцен-феррициний. Она была изучена в водных и водно-этаноловых растворах методами классической, осциллографической, таст- и переменного тока полярографии. На классической полярограмме водного раствора борофторида феррициния имеется диффузионная волна с адсорбционной предволной, которая обусловлена преимущественной адсорбцией нерастворимого в воде ферроцена. Предволна мало отделена от диффузионной волны, следовательно, ферроцен слабо взаимодействует со ртутью. Образование толстых слоёв ферроцена ведёт к снижению тока на площадке предельного тока диффузионной волны восстановления катиона феррициния. В этом же интервале потенциалов на кривых дифференциальной ёмкости наблюдается депрессия ёмкости. Однако адсорбция ферроцена сопровождается лишь небольшим снижением поверхностного натяжения. По-видимому, поверхностное натяжение определяется участками свободной поверхности ртути, образующимися в результате разрыва плёнки ферроцена растущей ртутной каплей. Не исключено, что и депрессия ёмкости и снижение тока на полярограммах обусловлены главным образом не адсорбцией ферроцена, а уменьшением свободной поверхности ртути. Постепенный переход от водных растворов к этаноловым, в которых ферроцен растворим, приводит к ослаблению и полному снятию адсорбционных явлений. От состава среды зависят величины предельных токов и потенциалов полуволи. Рассмотрение этих данных показывает, что система ферроцен-феррициний не является безупречной системой для сопоставления рядов напряжения в разных растворителях.

Мы предприняли детальное исследование системы ферроцен-феррициний в надежде на то, что в ней будет наблюдаться адсорбционная волна, соответствующая термодинамической теории Брдички¹⁻³. Поиски такой системы в последнее время вновь стали актуальными, поскольку тщательное исследование адсорбции компонентов редокс-систем метиленовая голубая-лейкометиленовая голубая, рибофлавин-дигидрорибофлавин и других, к которым, как это считалось, применима теория Брдички, показало, что в действительности эти системы ведут себя более сложно^{4,5}.

Для возникновения адсорбционной волны, соответствующей теории Брдички, необходимо, чтобы редокс-система была обратимой и в ней преимущественно адсорбировался один из двух компонентов. Система ферроцен-феррициний должна удовлетворять этим требованиям. Она уже исследовалась методами классической и осциллографической полярграфии, а также хронопотенциометрии⁶. На основании этих исследований считается, что система ферроцен-феррициний электрохимически обратима. Электродный процесс в ней заключается в переносе единственного электрона, причём структура частиц обоих компонентов существенных изменений не претерпевает.

Если исходить из водных растворов соли феррициния, то продукт электродного процесса — ферроцен — в воде не растворим. Весьма вероятно поэтому, что он будет адсорбироваться на ртути. Нормальный потенциал системы более положителен, чем потенциал нулевого заряда ртути. Адсорбция катиона феррициния происходит на положительно заряженной поверхности ртути и она должна быть затруднительной. Таким образом, есть все основания ожидать, что на полярограмме водного раствора соли феррициния возникнет адсорбционная предволна. Однако необходимо считаться и с тем, что адсорбция продукта может привести к ингибированию электродного процесса, что также иногда приводит к появлению адсорбционной предволны, но иного типа⁷⁻¹¹. Так как свойства предельного тока адсорбционной предволны этого типа совпадают со свойствами предельного тока предволн Брдички, то только детальные исследования могут помочь установить тип волны.

Основная волна в принципе должна соответствовать протеканию процесса на электроде, покрытом по крайней мере мономолекулярным слоем продукта. Если этот слой оказывает влияние на течение электродного процесса, то форма основной волны должна быть сложной.

Вторым поводом для исследования системы ферроцен-феррициний послужило то, что эта система находит все более широкое применение, как стандартная система отсчёта при сравнении рядов напряжения в разных растворителях и при определении межфазных потенциалов. Между тем величины $E_{1/2}$ и E_0 , измеренные в разных экспериментальных условиях, довольно сильно расходятся между собой (в литературе⁶ приводятся величины в интервале от +0,12 до +0,37 в). Несомненно, наблюдающийся разброс величин $E_{1/2}$ частично обусловлен неучётом изменения межфазного или диффузионного потенциала при изменении экспериментальных условий, но он слишком велик, чтобы его полностью отнести на счёт одного этого фактора. Причина разброса данных по величинам $E_{1/2}$ не указывается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Классические и таст-полярограммы регистрировали электронным полярографом РО-4 (Радиометр, Дания). Потенциал капельного ртутного электрода измеряли относительно насыщенно-

го каломельного электрода (насыщ. к. э.) прецизионным рН-метром РНМ-4с (Радиометр). Для регистрации осциллографических полярограмм использовали осциллографический полярограф конструкции ЦЛА, причём i , t -кривые измеряли на первых каплях. В этих опытах электрод сравнения был ртутносulfатным с $0,1n-H_2SO_4$ ($E = +0,687$ в). Переменноточковые полярограммы регистрировали с помощью вектор-полярографа ЦЛА, причём измеряли и активную и реактивную компоненты переменного тока.

В классической полярографии использовали два капилляра со следующими характеристиками: 1. $m = 0,56$ мг/с и $\tau = 3,1$ с при $+0,15$ в (насыщ. к. э.) и высоте ртутного столба $h = 50$ см. в $0,1n$ водном растворе хлорной кислоты. 2. $m = 1,06$ мг/с в тех же условиях, но при $h = 36$ см. Второй капилляр использовали также в осциллографической и переменноточковой полярографии.

Исследовали ферроцен и борофторид феррициния ($C_5H_5)_2FeBF_4$; последний был приготовлен по методике, описанной в¹². В качестве фона использовали $0,1$ и $1,0n$ растворы хлорной кислоты. Кислую среду применяли для того, чтобы предотвратить гидролиз соли, который в конечном счёте ведёт к разрушению катиона феррициния¹³. Водные растворы готовили на дважды дистиллированной воде, причём примеси органических веществ в ней окисляли кипячением с $KMnO_4$ перед второй перегонкой. Этанол применяли свежеперегнанным и не абсолютным. Остальные реактивы имели квалификацию „хч“ и использовались без дополнительной очистки. Растворы освобождали от растворенного кислорода очищенным азотом или аргонном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Классическая полярография

Водные растворы. Экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с качественными предсказаниями, которые были сделаны на основе общих соображений во вводной части статьи. Действительно, классические полярограммы водных растворов борофторида феррициния имеют весьма сложную форму (рис. 1). При низких концентрациях соли феррициния возникает только одна диффузионная волна (кривая 2). Эта волна имеет правильную форму. График $\lg [i/(i_d - i)]$, E для неё прямолинеен, причём наклон прямой равен 55 мв. Эта величина близка к той, которая должна быть в случае обратимого протекания одноэлектронного процесса.

Заметное осложнение на полярограмме возникает при концентрации катиона феррициния около $4 \cdot 10^{-4}m$. Оно заключается в возникновении предволны, которая однако так близко расположена к основной волне, что в условиях регистрации полярограмм рис. 1 она едва различима. Предволна видна более чётко при регистрации полярограмм в более растянутом масштабе оси потенциалов (см. левую часть рис. 2). Высота предволны в дальнейшем мало зависит от концентрации соли феррициния, что указывает на адсорбционную природу её предельного тока.

Что касается основной волны, то её предельный ток продолжает увеличиваться с ростом концентрации катиона феррициния, но затем рост его в довольно широком интервале потенциалов замедляется (рис. 1, кривые 5–7). Только

в области потенциалов отрицательнее $-1,0$ в рост предельного тока продолжается, но и при этих потенциалах зависимость предельного тока от концентрации нелинейна (см. рис. ба, кривая 1).

Совершенно очевидно, что замедление роста предельного тока обусловлено адсорбцией ферроцена, который является продуктом восстановления катиона феррициния. То, что этот эффект имеет адсорбционную природу, следует из анализа зависимости предельных токов от h (рис. 2). В области потенциалов минимума на полярограмме показатель степени x в уравнении $i \approx h^x$ равен $0,85$, а это близко соответствует процессам, кинетика которых определяется скоростью возникновения свежей поверхности ртути. Даже токи при потенциалах отрицательнее $-1,0$ в при достаточно высокой концентрации соли феррициния не в полной мере удовлетворяют критериям чисто диффузионных токов. Например, при концентрации соли феррициния $2 \cdot 10^{-3}$ м и $E = -1,0$ в $x = 0,7$.

Величину предельного тока предволны определить с достаточной точностью невозможно из-за наложения токов основной волны. Тем не менее исследование зависимости i от h для неё показало, что x заметно превышает $0,5$. Таким образом, совокупность изложенных экспериментальных данных даёт основание заключить, что предволна на полярограммах водных растворов соли феррициния является адсорбционной.

При повышении температуры токи в области потенциалов предволны уменьшаются вследствие ослабления физической адсорбции. Это поведение является

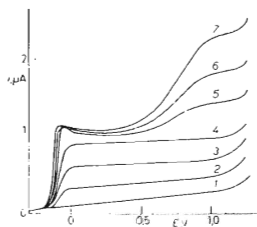


Рис. 1

Полярограммы водных растворов боротриоксида феррициния на фоне $0,1$ н-НСЮ₄.

Конц. $(C_5H_5)_2FeBF_4$: 1 0 ; 2 $2 \cdot 10^{-4}$; 3 $4 \cdot 10^{-4}$; 4 $6 \cdot 10^{-4}$; 5 10^{-3} ; 6 $1,4 \cdot 10^{-3}$; 7 $2 \cdot 10^{-3}$ м. Капилляр 1; $h = 50$ см.

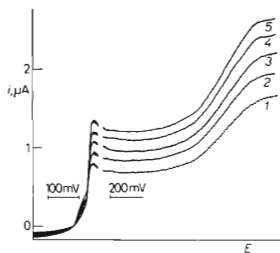


Рис. 2

Влияние высоты ртутного столба на полярограмму $2 \cdot 10^{-3}$ м водного раствора боротриоксида феррициния на фоне $0,1$ н-НСЮ₄. h (см): 1 40; 2 50; 3 60; 4 70; 5 80. Капилляр 1. Левые части полярограмм более растянуты (см. масштаб).

довольно надёжным критерием, характеризующим адсорбционную волну как предволну Брдички. В случае предволн, возникающих вследствие ингибирования реакции продуктом, ослабление адсорбции ингибитора приводит к увеличению тока^{7,8}.

При исследовании адсорбционных явлений в системе катион тропиллий-дитропил⁷⁻⁹ особенно чётко наблюдалось ослабление ингибирования электродного процесса адсорбированным продуктом при введении в раствор посторонних поверхностно-активных веществ. Опыт показывает, что добавление поверхностно-активных веществ оказывает сильное влияние и на полярограмму катиона феррициния. На рис. 3 показано действие добавок желатины. Видно, что почти во всем интервале потенциалов токи возрастают, а по краям области потенциалов ингибирования при достаточно высокой концентрации желатины они достигают уровня диффузионных предельных токов. Сходное действие оказывают добавки сульфата тетрабутиламмония и иодистого калия, но в той области потенциалов, в которой эти вещества адсорбируются на ртути. Введение поверхностно-активных веществ сравнительно мало влияет на токи в минимуме на полярограмме, где адсорбция ферроцена более прочна и не может быть ослаблена существенно.

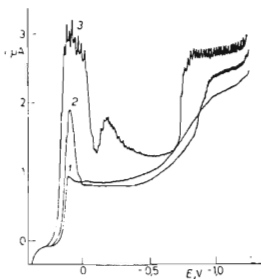


Рис. 3

Влияние добавок желатины на полярограмму $2 \cdot 10^{-3}$ м водного раствора борофторида феррициния на фоне 0,1н-НСЮ₄

Концентрация желатины: 1 0; 2 0,01; 3 0,07%. Капилляр 1.

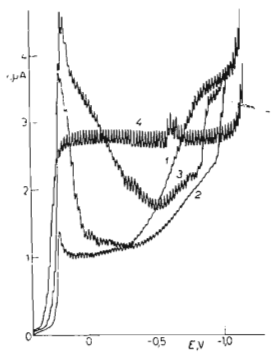


Рис. 4

Влияние этанола на полярограмму борофторида феррициния ($2 \cdot 10^{-3}$ м) на фоне 0,1н-НСЮ₄

Содержание этанола: 1 0; 2 15; 3 30; 4 45% объёмн.

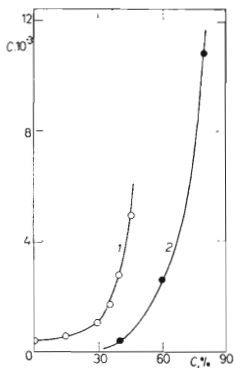


Рис. 5

Зависимость $C_{\text{мин}}$ (кривая 1) и растворимости ферроцена (кривая 2) от концентрации этанола ($\sim 20^\circ\text{C}$).

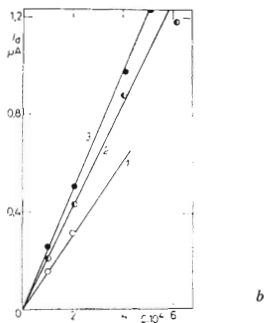
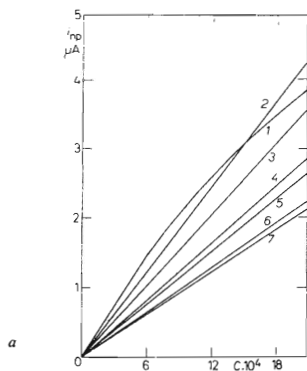


Рис. 6

Зависимость предельных токов восстановления катиона феррициния (а) и окисления ферроцена (б) от концентрации (моль/л) деполаризатора

Фон: $0,1\text{н-НСЮ}_4$. Концентрация этанола: а) 1 0; 2 15; 3 30; 4 45; 5 60; 6 80; 7 $\sim 100\%$ объёма, б) 1 60; 2 80; 3 $\sim 100\%$ объёма.

Действие добавок посторонних поверхностно-активных веществ связано с их адсорбцией. В пользу этого говорит тот факт, что их действие проявляется в области потенциалов адсорбции, а также характер зависимости величины эффекта от концентрации добавки. Так, величина прироста тока при $-0,3$ в случае добавок иодистого калия линейно связана с логарифмом концентрации КJ. Остаётся неясным механизм действия добавок, так как они могут либо ускорить электродный процесс через пленку ферроцена, либо изменить структуру адсорбционного слоя ферроцена.

Водно-этаноловые растворы. Представляло интерес исследовать полярографическое поведение катиона феррициния в водно-этаноловых средах, поскольку в этаноле ферроцен хорошо растворим. Как показало исследование системы катион тропилий-дитропил¹⁴, в которой дитропил подобно ферроцену нерастворим в воде, но растворим в этаноле, переход от водных растворов к этаноловым сопровождается резким ослаблением явления автоингибирования.

На рис. 4 показано, какие изменения претерпевает форма полярограммы катиона феррициния при постепенной замене части воды этанолом. В водно-этаноловых растворах, из которых адсорбция ферроцена на ртути ослаблена, адсорбционная предволна уже не наблюдается.

Введение этанола ослабляет ингибирование электродного процесса во всём интервале потенциалов ингибирования, но особенно сильно по краям области ингибирования. Уже из этого наблюдения можно сделать заключение о характере действия этанола на адсорбцию ферроцена. В самом деле, действие этанола проявляется заметно даже при таких потенциалах (удалённых от потенциала нулевого заряда), при которых адсорбция его на ртути выражена слабо¹⁵. Отсюда следует, что действие этанола обусловлено не столько вытеснением ферроцена с поверхности ртути, сколько ослаблением адсорбции ферроцена вследствие усиления сольватации его молекул. Аналогичный вывод был сделан при исследовании системы катион тропилий-дитропил¹⁴.

Как и в чисто водных растворах, в растворах с невысоким содержанием этанола на полярограммах катиона феррициния имеется минимум тока, величина которого, начиная с некоторой минимальной концентрации ($C_{\text{мин}}$), не зависит от концентрации соли феррициния; это демонстрирует адсорбционную природу тока в минимуме. С ростом содержания этанола увеличивается растворимость и ускоряется растворение ферроцена с поверхности электрода, в результате чего увеличиваются $C_{\text{мин}}$ и величина тока в минимуме. Уже в 45%-ном этаноле полярограммы имеют правильную форму без видимых признаков автоингибирования во всём исследуемом интервале концентраций соли феррициния ($2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ м). Если однако концентрацию соли феррициния увеличивать дальше, то и в 45%-ном этаноле можно превзойти $C_{\text{мин}}$ и на полярограмме появятся признаки ингибирования. Такими опытами была найдена зависимость $C_{\text{мин}}$ от концентрации этанола (рис. 5, кривая 1). Начиная приблизительно с 30%-ного этанола, $C_{\text{мин}}$ резко увеличивается. Качественно аналогична зависимость рас-

творимости ферроцена от содержания этанола (рис. 5, кривая 2), найденная весовым методом, причем быстрый рост растворимости ферроцена начинается приблизительно при таком же содержании этанола. Этот опыт подтверждает сделанное выше заключение о характере действия этанола.

Из рис. 5 следует также, что для появления чётких признаков ингибирования на классических полярограммах катиона феррициния необходимо, чтобы на поверхности электрода образовалось ферроцена значительно больше, чем в соответствии с растворимостью.

Рассмотрим теперь влияние состава растворителя на предельные диффузионные токи восстановления катиона феррициния и окисления ферроцена и на величины потенциалов полуволн. На рис. 6 показаны зависимости предельных токов

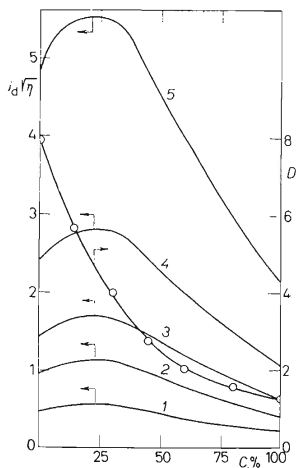


Рис. 7

Зависимость произведения $i_d \sqrt{\eta}$ для волны восстановления катиона феррициния в $0,1\text{N-HClO}_4$ и коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) катиона феррициния от концентрации этанола

i_d выражен в μA , η — в сантипуазах. Концентрация катиона феррициния: $1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

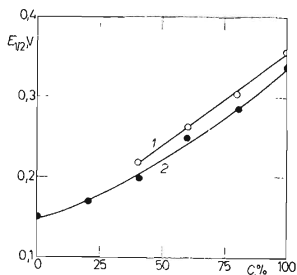


Рис. 8

Зависимость величин $E_{1/2}$ волны окисления ферроцена (кривая 1) и восстановления катиона феррициния (кривая 2) от содержания этанола

Фон — $0,1\text{N-HClO}_4$. Электрод сравнения — водный насыщ. к. э.

восстановления катиона феррициния от его концентрации (рис. 6а) и зависимости предельных токов окисления ферроцена от его концентрации (рис. 6б) при различном содержании этанола. Предельный ток восстановления катиона феррициния определялся на участке полярограммы катоднее области минимума, непосредственно перед подъёмом тока разряда ионов водорода. Как уже отмечалось, в чисто водных растворах даже в этой области потенциалов ингибирование частично сохраняется. Это подтверждается тем, что кривая 1 на рис. 6а сильно отклоняется от прямой. Однако даже в 15%-ном этаноле это явление уже не наблюдается.

Обращает на себя внимание то, что изменение содержания этанола оказывает противоположное действие на предельные токи катиона феррициния и ферроцена: при увеличении концентрации этанола предельный ток катиона феррициния непрерывно уменьшается, а ферроцена — увеличивается. При изменении состава растворителя предельный ток диффузии может измениться в результате изменения вязкости среды и состава разряжающейся частицы, например, её сольватации. Вязкость максимальна приблизительно в 45%-ном этаноле и она уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении содержания этанола. Поведение предельного тока ферроцена с учетом изменения вязкости среды нормально: он увеличивается при уменьшении вязкости. Произведение $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ (η — вязкость) для ферроцена в интервале концентраций этанола 60–100% приблизительно постоянно. Следовательно, коэффициент диффузии ферроцена в этих условиях меняется почти исключительно в результате изменения вязкости среды. Растворы с меньшим содержанием этанола, в которых можно было бы ожидать заметного изменения сольватации ферроцена, исследованию недоступны ввиду низкой растворимости в них ферроцена.

Иная картина наблюдается в случае катиона феррициния: произведение $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ не остаётся постоянным (рис. 7). Следовательно, изменение коэффициента диффузии, который рассчитывался по немодифицированному уравнению Ильковича (рис. 7, кривая б), обусловлено не только изменениями вязкости среды, но изменением состава диффундирующей частицы, в которую входит катион феррициний.

Неодинаковое изменение состояния компонентов редокс-системы должно привести к изменению нормального потенциала системы и её $E_{1/2}$. Опыт показал, что величины $E_{1/2}$ восстановления катиона феррициния и окисления ферроцена довольно сильно зависят от состава растворителя (рис. 8). При переходе от чисто водного раствора к этаноловому величины $E_{1/2}$ становятся более положительными приблизительно на 200 мВ. Волны восстановления катиона феррициния и окисления ферроцена в этаноле очень близки к началу анодного растворения ртути.

Величины $E_{1/2}$ были измерены относительно водного насыщ. к. э. Поэтому изменение величин $E_{1/2}$ при переходе от водных растворов к этаноловым включает в себя изменение вели-

чин межфазного потенциала. В литературе встречаются весьма различные ориентировочные оценки величин межфазного потенциала. Так, по мнению ряда авторов¹⁶⁻²⁰, межфазные потенциалы по крайней мере на границах с растворами в смесях воды с низшими спиртами, диметилформамидом или диоксаном очень малы¹⁶, не превышают 1 мв и их можно не учитывать. Напротив, Глестон считает²¹, что потенциалы границы между двумя жидкостями могут быть большими. Наличие межфазных потенциалов препятствует строгому сопоставлению рядов напряжения в разных растворителях. По предложению Плескова²² для сравнения рядов напряжения в разных растворителях используется нормальный потенциал рубидия. В первом приближении предполагается, что этот потенциал во всех растворителях одинаков, так как ион Rb^+ имеет минимальный заряд при большом кристаллографическом радиусе, вследствие чего слабо сольватируется. Между тем потенциал полувольты иона Rb^+ зависит от природы растворителя. Так, при переходе от водного раствора к раствору в 60%-ном этаноле $E_{1/2}$ становится на 80 мв менее отрицательным²³. Если верно предположение, что межфазные потенциалы малы, то тогда рубидий не представляет собой безупречной системы для сравнения рядов напряжения в разных растворителях²⁴.

В последнее время были предложены и другие редокс-системы, нормальные потенциалы которых предположительно не зависят от природы растворителя. В качестве таких стандартных систем нашли применение системы ферроцен-феррициний и кобальтоцен-кобальтициний²⁵⁻²⁹. Однако изложенные здесь данные о влиянии состава растворителя на предельные токи и $E_{1/2}$ в системе ферроцен-феррициний показывают, что нормальный потенциал этой системы зависит от природы растворителя. Об этом говорит различное влияние состава среды на коэффициенты диффузии ферроцена и катиона феррициния. Если изменение коэффициента диффузии ферроцена целиком обусловлено изменением вязкости среды, то изменение коэффициента диффузии катиона феррициния в значительной мере обусловлено изменением состояния самой диффундирующей частицы. При переходе от водных растворов к этаноловым сольватация катиона феррициния должна ослабляться. Между тем коэффициент диффузии его не увеличивается, а уменьшается и очень сильно. Возможно, что в растворах с высоким содержанием этанола в заметной степени происходит образование ионных пар из катионов феррициния и противоионов. Совместная диффузия двух ионов с частично сохранившимися сольватными оболочками должна протекать значительно медленнее, чем диффузия свободных катионов феррициния.

Образование ионных пар должно приводить к сдвигу потенциала полувольты в катодном направлении, т. е. в обратном тому, которое наблюдается на опыте. Поскольку взаимодействие ионов при образовании ионных пар слабое, то этот сдвиг должен быть небольшим. Необходимо всё же понять, почему наблюдается сдвиг потенциала полувольты в анодном направлении при замене воды этанолом. По всей видимости, этот эффект обусловлен сильным уменьшением активности ферроцена в этаноловых средах. В пользу этого предположения можно привлечь резкое изменение растворимости ферроцена. По нашим данным при переходе от воды к этанолу растворимость ферроцена увеличивается на пять-шесть порядков. Растворимость соли феррициния изменяется далеко не

так сильно. Этого достаточно, чтобы объяснить наблюдающийся на опыте эффект.

Из изложенного следует, что изменение потенциала полуволны отчасти связано с изменением нормального потенциала редокс — системы ферроцен-феррициний, с чем необходимо считаться при использовании её для сравнения рядов напряжения в разных растворителях.

Таст-полярография катиона феррициния

Природу токов на полярограммах можно исследовать с помощью измерения полярограмм при постоянном независимом от потенциала периоде капания (τ). Исследование зависимости тока от периода капания при постоянной скорости истечения ртути (m) успешно используется для выявления влияния посторонних поверхностно-активных веществ на кинетику электродных процессов³⁰ и для изучения природы токов³¹⁻³³. Для токов различной природы зависимости от периода капания при сохранении постоянства m различны³¹⁻³⁴.

На рис. 9 показана серия таст-полярограмм для восстановления катиона феррициния в водной среде. Отметим следующие эффекты. С ростом периода капания повышается адсорбционная предволна (этот эффект исследовался детально отдельно), увеличивается ток в начале основной волны, так что образуется максимум, уменьшается ток в интервале потенциалов от $-0,3$ до $-1,0$ в и увеличивается ток при более отрицательных потенциалах.

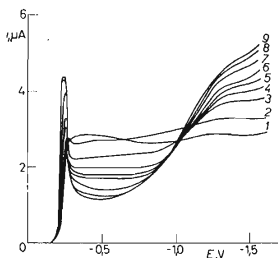


Рис. 9

Таст-полярограммы $2 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора борфторида феррициния на фоне $0,1$ н- H_2SO_4

Электрод сравнения — насыщенный ртутно-сульфарный. Период тастирования 60% от τ . Величина τ : 1 0,1; 2 0,2; 3 0,4; 4 0,6; 5 0,8; 6 1,0; 7 2,0; 8 3,0; 9 4,0 с.

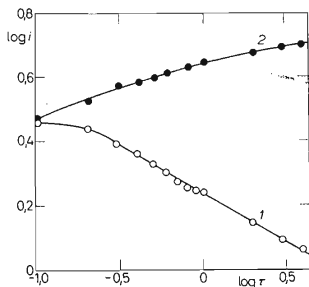


Рис. 10

Зависимость $\log i$ от $\log \tau$ при $E = -0,5$ в (кривая 1) и $E = -1,5$ в (кривая 2)

Зависимость токов на верхней части предволны от периода капания близка к $i \approx \tau^{0,23}$, т. е. к такой, которая характерна для диффузионных токов. Этот результат, скорее всего, является следствием очень сильного влияния основной волны на природу токов на предволне.

На рис. 10 показаны зависимости i от τ в логарифмической шкале для двух потенциалов: при $-0,5$ в (кривая 1), при котором ингибирование выражено наиболее сильно, и при $-1,5$ в (кривая 2), при котором ингибирование по форме полярограмм незаметно (рис. 9). Видно, что зависимость тока от периода капания определяется сочетанием роли диффузии и адсорбции. При потенциалах минимума на i, E -кривых преобладает роль адсорбции; при удалении от этих потенциалов роль адсорбции ослабляется и становится более заметным влияние диффузии.

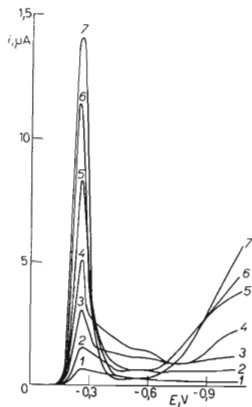


Рис. 11

Осциллополярограммы водных растворов борофторида феррициния на фоне $0,1\text{н-H}_2\text{SO}_4$

Концентрация соли феррициния: 1 $1 \cdot 10^{-4}$; 2 $2 \cdot 10^{-4}$; 3 $4 \cdot 10^{-4}$; 4 $6 \cdot 10^{-4}$; 5 $1 \cdot 10^{-3}$; 6 $1,4 \cdot 10^{-3}$; 7 $2 \cdot 10^{-3}$ м. $v = 0,25$ в/с; задержка 2,8 с. Начальный $E = -0,1$ в. $m = 1,47$ мг/с. Электрод сравнения — насыщенный ртутно-сульфатный.

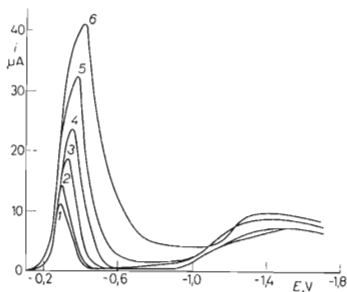


Рис. 12

Влияние скорости изменения потенциала (v) на осциллополярограмму $2 \cdot 10^{-3}$ м водного раствора борофторида феррициния на фоне $0,1\text{н-H}_2\text{SO}_4$

Величина v : 1 0,125; 2 0,25; 3 0,5; 4 1; 5 2; 6 4 в/с. Задержка 2,8 с. Начальный $E = -0,1$ в. $m = 1,47$ мг/с.

Тот факт, что адсорбционное торможение слабо выражено и при потенциалах положительнее потенциала максимального ингибирования, говорит либо об относительно слабой адсорбции ферроцена при этих потенциалах, либо о зависимости ориентации молекул ферроцена в адсорбционном слое от потенциала. Близость адсорбционной предволны к основной волне говорит в пользу первого предположения.

Аналогичные измерения были выполнены с водно-этаноловыми растворами. Измерения показали, что в присутствии этанола адсорбционные явления проявляются значительно слабее: область потенциалов ингибирования, в которой с ростом периода капания ток уменьшается, значительно уже и она смещена в катодном направлении, например, в 30%-ном этаноле — к $-1,0$ в. При потенциале максимального ингибирования, т. е. при $-1,0$ в 30%-ном этаноле зависимость тока от периода капания описывается уравнениями: $i \approx \tau^{0,36}$ при малых τ и $i \approx \tau^{-0,43}$ при больших τ .

Осциллографическая полярография

При адсорбции компонентов обратимой редокс-системы (адсорбционные предволны Брджички) i , E -кривые в осциллополярографии имеют вид пиков со спадом тока после пика до очень малой величины^{35,36}. Такую же форму должны иметь осциллополярограммы в случае автоингибирования продуктом. Признаком наличия адсорбции является более сильная зависимость высоты пика от скорости изменения потенциала ($i_n \approx V^2$), чем в случае волн обратимых реакций, не осложнённых адсорбцией ($x = 0,5$)³⁷. Роль адсорбции компонентов реакции является также путем интегрирования отдельных полярограмм^{38,39}.

При концентрации борофторида феррициния $1 \cdot 10^{-4}$ м осциллополярограмма имеет нормальный вид, типичный для обратимых электродных процессов (рис. 11, кривая 1), но повышение концентрации ведет к таким изменениям кривых, которые можно объяснить автоингибированием. Уже при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ м (кривая 3) наблюдается более резкий спад тока после максимума, но ток при более отрицательных потенциалах всё ещё растёт. Однако при концентрации выше $6 \cdot 10^{-4}$ м ток в этой области потенциалов с ростом концентрации уменьшается, что может быть только в случае автоингибирования. В этих условиях начальный участок осциллополярограмм имеет вид высокого острого пика, как и в случае восстановления деполаризатора из адсорбированного состояния (кривые 5–7).

Достаточно сильный сдвиг потенциала в катодном направлении приводит к новому возрастанию тока, которое обусловлено преодолением ингибирующего действия ферроцена в результате либо частичной десорбции, либо ускорения процесса при наличии плёнки ферроцена.

Увеличение скорости изменения потенциала ведёт к повышению и расширению пика (рис. 12), так как для создания ингибирующей плёнки требуется про-

текание определенного количества электричества. Зависимость высоты пика от V отвечает закономерности $i_p \approx V^{0,37}$, так что наблюдается более слабая зависимость высоты пика от V , чем даже в случае токов с диффузионным контролем. Очевидно, и это является следствием автоингибирования.

Мы определили площадь под каждой кривой на рис. 12 в интервале потенциалов от $-0,1$ до $-1,0$ в, пересчитали ее в количество электричества и отнесли к единице площади поверхности электрода к моменту достижения потенциала $-1,0$ в. Получилась величина, слабо зависящая от V (в среднем $0,163 \cdot 10^{-3}$ кулон/см²). Отсюда следует, что существенное торможение реакции наступает при образовании приблизительно $1,7 \cdot 10^{-9}$ молей ферrocена на 1 см² поверхности электрода ($\sim 10 \text{ \AA}^2$ на одну молекулу), т. е. при образовании нескольких мономолекулярных слоёв ферrocена.

Исследование формы i , t -кривых для водных и водно-этаноловых растворов соли феррициния подтвердило наблюдения, сделанные исследованием таст-полярограмм. Отметим лишь, что при потенциалах вблизи максимального ингибирования ($-0,3$ до $-1,0$ в) на i , t -кривых заметны нерегулярности. По всей

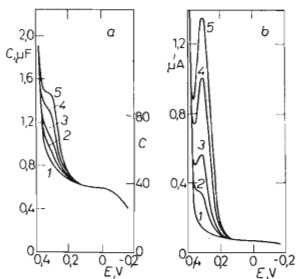


Рис. 13

Переменнотоковые полярограммы растворов ферrocена в 96%-ном этаноле в присутствии $1\text{н-H}_2\text{SO}_4$

Концентрация ферrocена: 1 0; 2 $1 \cdot 10^{-4}$; 3 $2 \cdot 10^{-4}$; 4 $4 \cdot 10^{-4}$; 5 $6 \cdot 10^{-4}$ м. а Кривые C (μF и $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), E ; б) Кривые i_R , E . Амплитуда 4 мв. Задержка 2,4 с. $m = 1,06$ мг/с. $s = 0,0159$ см² (в момент измерения). Частота 50 гц. Электрод сравнения — насыщенный каломельный.

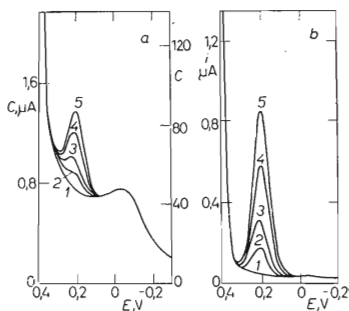


Рис. 14

Переменнотоковые полярограммы растворов ферrocена в 60%-ном этаноле

Условия те же, что и на рис. 13.

видимости, они обусловлены нерегулярными разрывами плёнки ферроцена растущей каплей ртути.

Переменнотоковая полярография

Ферроцен. На кривых для активной (i_R, E) и реактивной (C, E) компонент переменноточковых полярограмм этаноловых (рис. 13) и водноэтаноловых (рис. 14) растворов ферроцена имеются пики, которые соответствуют волнам окисления ферроцена в катион феррициний на классических полярограммах. Высоты пиков пропорциональны концентрации ферроцена. На C, E -кривых пики расположены близко к подъёму ёмкости фона с анодной стороны и тем ближе, чем выше содержание этанола. В 96%-ном этаноле реакции окисления ферроцена отвечает не пик, а ступенька (рис. 13). Это явление аналогично сдвигу волны окисления ферроцена или восстановления катиона феррициния на классических полярограммах в анодном направлении при увеличении содержания этанола. Как и в классической полярографии, высоты пиков зависят от содержания этанола в смеси только из-за изменения вязкости среды.

Исследование свойств пиков показывает, что они отвечают обратимому протеканию электродного процесса. Во-первых, потенциалы пиков совпадают с величинами $E_{1/2}$ при том же составе растворителя. Во-вторых, ширина пика на половинной высоте близка к 88 мВ, что соответствует обратимому протеканию одноэлектронного процесса⁴⁰. Наконец, высоты пиков пересчитывались в активное и реактивное сопротивления, которые и сравнивались. Оказалось, что $R \approx 1/\omega C$.

На рис. 13 и 14 нет признаков адсорбции ферроцена из этаноловых и водноэтаноловых растворов при низких концентрациях ферроцена. Чтобы всё же найти хотя бы интервал потенциалов адсорбции ферроцена, мы измерили ёмкостные кривые насыщенных растворов ферроцена. В 40%-ном этаноле растворяется приблизительно $1,5 \cdot 10^{-4}$ м ферроцена и депрессия ёмкости из-за адсорбции очень мала, так как кривые дифференциальной ёмкости сильно неравновесны. В 60%-ном этаноле растворимость ферроцена уже достаточно велика и наблюдается заметная депрессия ёмкости из-за адсорбции в интервале потенциалов непосредственно от пика дополнительной ёмкости реакции с анодной стороны до $-0,5$ в (насыщ. к. э.) (рис. 15). Пик десорбции ферроцена с катодной стороны очень мал и сильно растянут, так что кривые раствора ферроцена и фона сливаются при потенциале около $-1,0$ в. При дальнейшем увеличении содержания этанола несмотря на повышение концентрации ферроцена интервал потенциалов адсорбции сокращается с анодной стороны из-за расширения пика реакции. При потенциале минимума на кривой ёмкости, который несколько зависит от концентрации этанола, во всех растворах достигаются близкие значе-

ния ёмкости ($6-8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). Это может означать, что адсорбционный слой в этих растворах имеет сходное строение.

Соль феррициния. Кривые активной компоненты переменного тока для водных растворов соли феррициния содержат только пик реакции, высота которого пропорциональна концентрации соли феррициния в интервале $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ м. Однако ёмкостные кривые для водных растворов соли феррициния имеют значительно более сложный вид, чем кривые для водно-этаноловых растворов ферроцена (рис 16). На этих кривых имеются пик дополнительной ёмкости реакции, высота которого также пропорциональна концентрации соли феррициния, и депрессия ёмкости в широком интервале потенциалов, примыкающем с анодной стороны к пику реакции. Глубина депрессии ёмкости с ростом концентрации увеличивается. Одновременно расширяется интервал потенциалов, в котором ёмкость от добавки соли феррициния снижается. При достаточно высокой концентрации достигается минимальное значение ёмкости ($\sim 6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), которое от концентрации более не зависит. В этих условиях пик дополнительной ёмкости на его правой ниспадающей части искажается начинающейся адсорбцией ферроцена. Вследствие этого ширина пика на половинной высоте для кривой 6, например, заметно меньше ожидаемой (88 мв), причём,

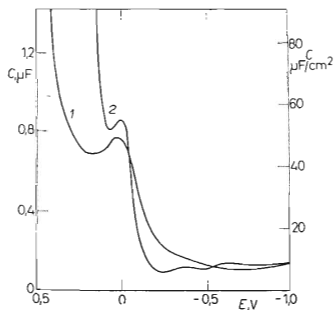


Рис. 15

Ёмкостные кривые 1 $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ (кривая 1) и насыщенного раствора ферроцена (кривая 2) в 60%-ном этаноле

Амплитуда 4 мв, задержка 2,4 с, $m = 1,06 \text{ мг/с}$, $s = 0,0159 \text{ см}^2$.

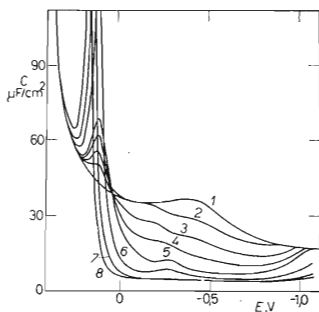


Рис. 16

Ёмкостные кривые водных растворов борофторида феррициния в присутствии 1- H_2SO_4

Концентрация борофторида феррициния: 1 0; 2 $5 \cdot 10^{-5}$; 3 $1 \cdot 10^{-4}$; 4 $1,5 \cdot 10^{-4}$; 5 $2 \cdot 10^{-4}$; 6 $5 \cdot 10^{-4}$; 7 $1 \cdot 10^{-3}$; 8 $2 \cdot 10^{-3}$ м.

как это хорошо видно на рис. 16, пик тем уже, чем выше концентрация соли феррициния.

Нет никаких сомнений, что депрессия ёмкости на кривых водных растворов соли феррициния обусловлена адсорбцией ферроцена, возникающего при восстановлении катиона феррициния. Однако адсорбция ферроцена характеризуется некоторыми особенностями. Было показано, что в этих условиях на поверхности ртути образуется полимолекулярный слой ферроцена. Между тем, даже при самых высоких концентрациях соли феррициния ёмкость не снижается до значений, характерных для поверхности ртути, покрытой полимолекулярным слоем органического вещества.

Во-вторых, десорбция ферроцена происходит без образования пиков дополнительной ёмкости адсорбции-десорбции. С катодной стороны ёмкостные кривые для растворов соли феррициния плавно сливаются с кривой для фонового электролита. С анодной стороны адсорбционный пик в принципе должен наложиться на пик реакции. Чтобы выяснить, имеется ли адсорбционная компонента в этом пике, мы зарегистрировали ёмкостные кривые для водно-этаноловых растворов соли феррициния одной концентрации, но с разным содержанием этанола. Введение этанола ослабляет адсорбцию ферроцена, и если бы пик имел сложную природу, то адсорбционная компонента исчезла бы. Однако высота пика, исправленная на изменение коэффициента диффузии при введении этанола (см. рис. 7) не зависит от концентрации этанола. Следовательно, и с анодной стороны дополнительной ёмкости адсорбции-десорбции ферроцена нет.

Мы попытались получить дополнительные данные по адсорбции ферроцена путем измерения электрокапиллярных кривых. От капиллярного электрометра пришлось отказаться, так как при образовании полимолекулярного слоя ферроцена мениск в капилляре, очевидно, должен потерять подвижность. Поэтому мы измеряли зависимость от потенциала периода капания капельного ртутного электрода. Измерения эти были проделаны неоднократно и с разными капиллярами, потому что *результат оказался неожиданным*: депрессия поверхностного натяжения из-за адсорбции ферроцена *мала*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совокупность изложенных данных заставляет сделать следующее предположение о характере адсорбции ферроцена на ртути из водных растворов, в которых он не растворим. При образовании ферроцена на поверхности электрода в результате протекания электрохимической реакции большая часть ферроцена остается на поверхности благодаря некоторому — хотя и относительно слабому — сродству к ртути. Посадка мономолекулярного слоя ферроцена, видимо не оказывает сильного влияния на скорость переноса электрона. По этой причине на поверхности ртути могут нарастать довольно толстые слои, структура которых приближается к фазовой, кристаллической. Непрерывный рост ртутной капли

ведёт к разрывам слоя ферроцена и к обнажению свежей поверхности ртути. Поверхностное натяжение ртути, частично покрытой толстым слоем ферроцена, определяется в основном поверхностным натяжением участков чистой поверхности ртути. Что касается ёмкости, то она определяется участками и чистыми и покрытыми ферроценом, которые как бы включены параллельно. Поэтому ёмкость имеет значения, промежуточные между ёмкостью фона и очень низкими значениями на участках, покрытых ферроценом. При достаточно высоких зарядах поверхности адсорбция ферроцена затрудняется и ёмкость повышается. Необходимо также иметь в виду, что на форму кривых дифференциальной ёмкости, по-видимому, влияет неравновесность процессов, протекающих на ртути в этих условиях.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов.

Литература

1. Brdička R.: Z. Elektrochem. 48, 278 (1942).
2. Brdička R.: Z. Elektrochem. 48, 686 (1942).
3. Brdička R.: Этот журнал 12, 522 (1947).
4. Тедорадзе Г. А., Хмельницкая Е. Ю., Золотовицкий Я. М.: Электрохимия 3, 200 (1967).
5. Хмельницкая Е. Ю., Тедорадзе Г. А., Золотовицкий Я. М.: Электрохимия 4, 886 (1968).
6. Жданов С. И.: Сб. *Успехи электрохимии органических соединений*, стр. 155 Изд. Наука, Москва 1966.
7. Zhdanov S. I.: Z. Physik. Chem., Sonderheft 1958, 235.
8. Жданов С. И., Фрумкин А. Н.: Докл. Акад. Наук СССР 122, 412 (1958).
9. Хопин А. М., Жданов С. И.: Сб. *Электрохимические процессы с участием органических веществ*, стр. 89. Изд. Наука, Москва 1970.
10. Laviron E., Degrand C.: Bull. Soc. Chim. France 1966, 2194.
11. Laviron E., Degrand C.: *Polarography 1964*, p. 337. MacMillan, London—Melbourne, 1966.
12. Юрьева Л. П., Грандберг К. И.: Изв. Акад. Наук СССР, ОХН, 1962, 1772.
13. Пендин А. А., Леонтьевская П. К., Никольский Б. П.: Докл. Акад. Наук СССР 183, 22 (1968).
14. Жданов С. И., Хопин А. М.: Сб. *Электрохимические процессы с участием органических веществ*, стр. 98. Изд. Наука, Москва 1970.
15. Жданов С. И., Хопин А. М.: См. 14., стр. 41.
16. Маркман А. Л., Турьян Я. И.: Ж. общ. хим. 22, 1715 (1952).
17. Турьян Я. И., Фиошин М. Я.: Ж. физ. хим. 29, 781 (1955).
18. Schwabe K.: *Progress in Polarography V. 1*, p. 335. Interscience, New York, London 1962.
19. Schwabe K.: Electrochim. Acta 12, 147 (1967).
20. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.: *Электрохимия органических соединений*, стр. 70. Изд. Химия, Ленинград 1968.
21. Глесстон С.: *Введение в электрохимию*, стр. 322. Изд. Ин. Лит., Москва 1951.
22. Понд В. А.: Успехи химии 16, 254 (1947).
23. Майрановский С. Г.: *Кинетические и каталитические волны в полярграфии*, стр. 259. Изд. Наука, Москва 1966.

24. Schöber G., Gutmann V.: *Monatsh.* 90, 897 (1959).
25. Коep H. M., Wendt H., Strehlow H.: *Z. Elektrochem.* 64, 483 (1960).
26. Strehlow H., Wendt H.: *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* 30, 141 (1961).
27. Nelson J. V., Iwamoto R. T.: *Anal. Chem.* 35, 867 (1963).
28. Strehlow H.: *Chemistry of Nonaqueous Solvents*. Academic Press, New York 1966.
29. Schneider H., Strehlow H.: *J. Electroanal. Chem.* 12, 530 (1966).
30. Simão J., Wolf D., von Stackelberg M.: *J. Electroanal. Chem.* 20, 365 (1969).
31. von Stackelberg M., Wolf D., Schmidt H.: *Rev. Polarogr. Japan* 11, 41 (1963).
32. Wolf D.: *J. Electroanal. Chem.* 5, 186 (1963).
33. Schmidt H., von Schorlemer R.: *J. Electroanal. Chem.* 5, 345 (1963).
34. Гейровский Я., Кута Я.: *Основы полярографии*, стр. 262. Изд. Мир, Москва 1965.
35. Favero P., Mirri A. M.: *Ric. Sci.* 28, 2532 (1958).
36. Laviron E.: *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 3717.
37. Семерано, Д., Вианелло Е.: *Доклады иностранных учёных на 8 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии* (дополнительный сборник), стр. 1. Москва 1959.
38. Osteryoung R. A., Lauer G., Anson F. C.: *J. Electrochem. Soc.* 110, 926 (1963).
39. Christie J. H., Lauer G., Osteryoung R. A.: *J. Electrochem. Soc.* 111, 1420 (1964).
40. Цфасман С. Б.: *Электронные полярографы*, стр. 132. Metallurgиздат, Москва 1960.