

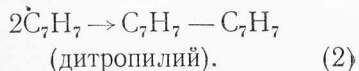
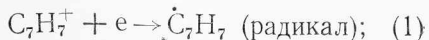
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. И. ЖДАНОВ и академик А. Н. ФРУМКИН

ПОЛЯРОГРАФИЯ ИОНА ТРОПИЛИЯ

Полярограмма иона тропилия ($C_7H_7^+$) на фоне $LiCl$ содержит три волны (рис. 1, 3), из которых третья с $\varphi_{1/2} \approx -1,5$ в (н. к. э.) отвечает разряду H^+ -ионов, возникающих при гидролизе соли тропилия (1). В данном сообщении рассматривается природа остальных волн. В качестве исходного материала в работе был использован перхлорат тропилия.

При $[C_7H_7^+] < 3 \cdot 10^{-4}$ М полярограмма содержит только первую волну (рис. 1, 2) с $\varphi_{1/2} \approx -0,30$ в, предельный ток которой пропорционален $\sqrt{h}$ (h — высота столба ртути над каплей), что указывает на диффузионную природу его. Наклон этой волны равен ~ 80 мв. Согласно микрокулонометрическим данным на 1 моль $C_7H_7^+$ при восстановлении расходуется 1 фарадей электричества. В изученном интервале ($10^{-4} - 1$ М) $\varphi_{1/2}$ не зависит от $[H^+]$. Таким образом, наиболее вероятным представляется следующий механизм восстановления $C_7H_7^+$:



Этот вывод подтверждается данными Дёринга и Крауха (2), которые приготовили дитропилий восстановлением соли тропилия цинковой пылью.

Из сравнения поляризационной и электрокапиллярной * кривых тропилия (рис. 1) следует, что ионы $C_7H_7^+$ восстанавливаются в адсорбированном состоянии. При этом можно представить себе, что адсорбированный радикал $\dot{C}_7H_7$ связан с поверхностью металла с помощью электрона.

При такой трактовке разряд иона тропилия оказывается аналогичным раз-

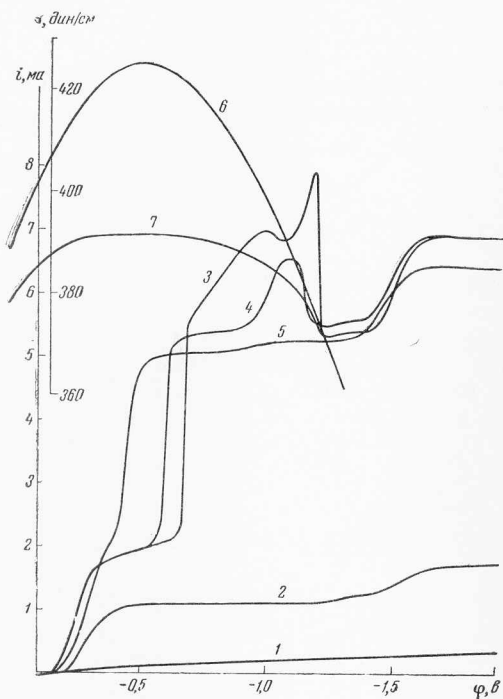


Рис. 1. Поляризационные и электрокапиллярные кривые иона тропилия. Состав растворов: $[LiCl] = 0,1$ М; $[C_7H_7ClO_4]$: 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$ М; [желатина]: 1 — 3 — 0, 4 — $1,48 \cdot 10^{-3}$, 5 — $1 \cdot 10^{-3}\%$. Кривая 6 измерена в растворе 0,1 М $HClO_4$, кривая 7 — в растворе 0,1 М $HClO_4$ + 0,01 М $C_7H_7ClO_4$; $t = 25^\circ$. Кривая 5 расположена ниже кривой 4 из-за разбавления раствора по тропилию раствором желатины

* Электрокапиллярные кривые были измерены М. А. Геровичем и Н. С. Поляновской на кафедре электрохимии Московского университета.

ряду металлических катионов, которые присоединяются к решетке металла, заменяя молекулы воды гидратной оболочки на электроны металла.

Предположение, согласно которому в адсорбированном радикале тропилия в какой-то мере сохраняется ионная структура, позволяет объяснить относительную устойчивость этого адсорбированного радикала, что должно способствовать повышению его стационарной поверхностной концентрации при протекании электродного процесса и, следовательно, реакции димеризации. Как известно, в случае галоидопроизводных восстановление обычно идет с присоединением двух электронов и приводит к замещению галоида водородом без удвоения числа атомов углерода в молекуле (3).

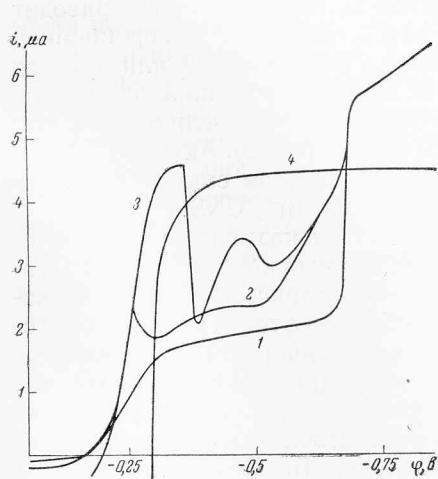


Рис. 2. Влияние КЖ на поляризационные кривые тропилия. Состав растворов: 0,1 М LiCl + 10^{-3} М $C_7H_7ClO_4$ + КЖ. [КЖ]: 1—0, 2— $5 \cdot 10^{-5}$, 3— $5 \cdot 10^{-4}$ М. 4—0,1 М КЖ + 10^{-3} М $C_7H_7ClO_4$ + $5 \cdot 10^{-3}\%$ желатины; $t = 25^\circ$

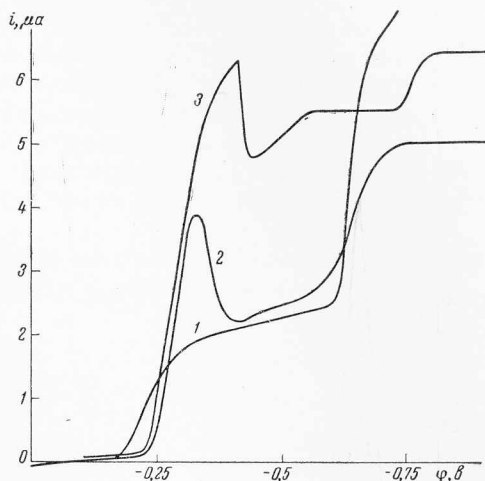


Рис. 3. Влияние β-нафтола на поляризационную кривую тропилия. Состав растворов: 1—0,1 М KCl + 10^{-3} М $C_7H_7ClO_4$ ($t = 25^\circ$), 2—0,1 М KCl + 10^{-3} М $C_7H_7ClO_4$ + насыщ. β-нафтол ($t = 25^\circ$), 3—0,1 М KCl + 10^{-3} М $C_7H_7ClO_4$ + насыщ. β-нафтол ($t = 50^\circ$)

При $[C_7H_7^+] \sim 3 \cdot 10^{-4}$ М рост первой волны прекращается. Дальнейшее возрастание $[C_7H_7^+]$ приводит к появлению второй волны с $\phi_{1/2} \sim -0,7$ В (рис. 1, 3). В этих условиях $i_{пр}$ первой волны делается пропорциональным h , что указывает на адсорбционную природу волны. Сумма $i_{пр}$ двух волн пропорциональна $\sqrt{h} \cdot [C_7H_7^+]$, т. е. определяется диффузией $C_7H_7^+$. Микрокулометрические измерения показали, что при потенциалах второй волны процесс остается одноэлектронным.

После известной работы Брдижки (4), в которой на примере метиленовой голубой была разработана теория адсорбционных волн для обратимых систем, было найдено большое число органических и неорганических соединений, также обнаруживающих адсорбционные волны. В большинстве случаев, порою без доказательства обратимости процесса, появление адсорбционной предволны связывается, как и в теории Брдижки, с выигрышем энергии при адсорбции продукта восстановления.

Адсорбционная волна тропилия обладает свойствами, существенно отличающимися ее от волн Брдижки:

1. Согласно теории Брдижки, из $i_{пр}$ адсорбционной волны может быть вычислено максимальное число молекул, адсорбируемых единицей поверхности электрода, и площадь, занимаемая одной молекулой. Такой же расчет, выполненный для нашего случая, приводит к слишком малой величине

* Вследствие этого высота одной второй волны с ростом h уменьшается, что было принято в (1) за указание на кинетическую природу волны.

—5,6 Å² на радикал C₇H₇. Заниженные величины были получены и другими авторами (⁵, ⁶).

2. Волны Брдишки с ростом температуры исчезают вследствие снижения адсорбируемости (⁴, ⁷). Адсорбционная волна тропилия с ростом температуры возрастает, причем температурный коэффициент $i_{пр}$ в интервале 25—95° равен примерно 1,5% на градус.

3. При добавлении поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на ртути более прочно, чем продукт восстановления, волна Брдишки исчезает (⁴, ⁸, ⁹). Противоположное действие поверхностно-активные вещества

оказывают на адсорбционную волну тропилия. Добавление поверхностно-активных анионов приводит к возрастанию $i_{пр}$ адсорбционной волны в ограниченной или даже во всей области потенциалов адсорбционной волны до величины $i_{пр}$ второй волны (рис. 2). Активность анионов в указанном смысле возрастает в ряду Br⁻, CNS⁻, J⁻.

Опыт показывает, что аналогично действуют нейтральные молекулы органических веществ, например, β-нафтол (рис. 3), камфора, гидрохинон, паратолуидин и желатина (рис. 1) и даже катионы, например, сами ионы тропилия при достаточно высокой концентрации (рис. 4). Подобные эффекты наблюдались и другими исследователями (¹⁰⁻¹³).

Таким образом, природа адсорбционной волны тропилия отлична от природы волн Брдишки. Очевидно, появление адсорбционной волны тропилия является следствием торможения электродного процесса адсорбционной пленкой дитропилия*. Высота адсорбционной волны определяется ко-

личеством ионов C₇H₇⁺, восстановление которых необходимо для покрытия поверхности электрода сплошной пленкой дитропилия, увеличенным на количество ионов C₇H₇⁺, продукт восстановления которых десорбируется с поверхности. Десорбция, очевидно, ускоряется с температурой, чем и определяется наличие положительного температурного коэффициента $i_{пр}$.

Любопытно, что при необратимом восстановлении галоидопроизводных циклогексана, как показали Кемуля и Цисак (¹⁵), адсорбция деполаризатора приводит к появлению адсорбционной предволны, т. е. к облегчению процесса, а не к торможению, как это следует из теории Брдишки для обратимых процессов.

Прочность адсорбции дитропилия, осуществляемой, согласно представлениям М. А. Геровича (¹⁶), за счет взаимодействия с металлом π-электронов, с ростом отрицательного потенциала ослабляется, что приводит к снятию торможения и появлению второй волны (рис. 1).

Поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся прочнее дитропилия, препятствуют образованию адсорбционного слоя дитропилия, но сами

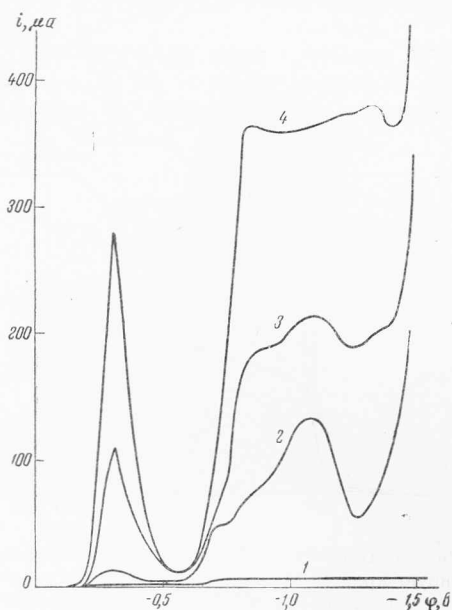


Рис. 4. Поляризационные кривые тропилия при различных его концентрациях. Состав раствора: 1 — 0,1 M LiCl + 10⁻³ M C₇H₇ClO₄, 2 — 0,35 M HCl + 0,011 M C₇H₇ClO₄, 3 — 1 M HCl + 0,05 M C₇H₇ClO₄, 4 — 1 M HCl + 0,1 M C₇H₇ClO₄

* Аналогичное толкование причин появления адсорбционной предволны при необратимом восстановлении ванадата натрия было дано недавно Шмидом и Рейли (¹⁴).

в исследованных нами случаях столь существенного влияния на кинетику электродного процесса не оказывают. Опыт показывает, что полное устранение торможения добавками поверхностно-активных веществ достигается не всегда. В таких случаях на первой волне тропилия наблюдается минимум тока (рис. 2, 2 и 3, рис. 3 и 4).

В отсутствие поверхностно-активных веществ на второй волне тропилия развивается полярографический максимум сложной формы (рис. 1, 3), легко подавляемый желатиной (кривые 4 и 5). Вблизи потенциала десорбции дитропилия ток максимума возрастает, а затем резко снижается. Этот спад тока первоначально был неправильно истолкован ⁽¹⁾ как прекращение процесса (1) при десорбции. Необходимо дальнейшее исследование.

В присутствии ионов J^- и желатины, которая добавлялась для подавления максимума, удалось определить форму волны тропилия, не искаженной адсорбцией дитропилия. В этих условиях волна тропилия не симметрична: верхняя ее часть менее крутая, чем нижняя. Такая форма волны соответствует представлениям об обратимости электродной стадии (1) с последующей быстрой димеризацией продукта восстановления (2)* ⁽¹⁷⁾.

Продукт полного гидролиза соли тропилия — окись тропилия ⁽²⁾ обнаруживает одну одноэлектронную необратимую (наклон 87 мВ) волну восстановления с $\varphi_{1/2} = -2,09$ в.

Авторы пользуются случаем выразить признательность М. Е. Вольпину за предоставление препарата перхлората тропилия.

Поступило
19 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Вольпин, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, ДАН, **112**, 264 (1957).
² W. E. v. Doering, H. Krauch, Angew. Chem., **68**, 661 (1956). ³ I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, N. Y., 1952. ⁴ R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 522 (1947). ⁵ А. Трифонов, Изв. Хим. инст. Българ АН, **4**, 21 (1956).
⁶ L. Stárka, A. Vystrčil, B. Stárková, Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 206 (1958).
⁷ M. Voříšková, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 607 (1947). ⁸ K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., **12**, 594 (1947). ⁹ S. Wawzonek, J. D. Fredrikson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3985 (1955). ¹⁰ I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, Polarography, **1**, N. Y., 1952, p. 580. ¹¹ A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 221 (1954).
¹² P. Silvestroni, Ricerca Sci., **24**, 1695 (1954). ¹³ А. С. Загайнова, А. Г. Стромберг, ДАН, **105**, 747 (1955). ¹⁴ R. W. Schmid, C. N. Reiley, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958). ¹⁵ W. Kemula, A. Cisak, Roczn. Chem., **31**, 837 (1957). ¹⁶ М. А. Герович, ДАН, **105**, 1278 (1955). ¹⁷ J. Koutecký, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 124 (1955).

* Решение задачи для этого случая было доведено до конца В. С. Крыловым и Б. М. Графовым. Для нижнего и верхнего участков волны были получены два различных уравнения волны, хорошо описывающих экспериментальную кривую.