

# 鉄(II), ニッケル(II), 亜鉛(II)-2,2'-ビピリジン 錯体の吸着-脱着ピークの研究

沢 本 博 道

(高知大学教育学部)

## Studies on the Adsorption-Desorption Peaks of Ferrous, Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine

Hiromiti SAWAMOTO

Faculty of Education, Kochi University

**Abstract:** The effect of supporting electrolytes and A.C. frequencies on the adsorption-desorption peaks of ferrous, nickel(II) and zinc(II) complexes with 2,2'-bipyridine were investigated.

The effect of supporting electrolytes were shown in Fig. 1 - Fig. 2. Differential capacity was obtained by Yanagimoto A.C. Polarograph P8-AC which was proved to give differential capacity<sup>5)</sup>. It is clear that the specific adsorption of anions play an important role in the adsorption - desorption phenomena. When the concentration of KCl increased, the peak became larger and the peak potential was shifted to the anodic (Fig. 4 - Fig. 6), which indicated that the surface excess of the complex increased. This is similar to the result of t-pentyl alcohol described elsewhere<sup>2)</sup>.

Effect of A.C. frequencies were studied by the A.C. polarograph constructed<sup>6)</sup>. At first it was confirmed by the experimental results in the KCl solution that the A.C. polarograph was useful (Fig. 7). Increase in the A.C. frequency made the peak smaller as shown in Fig. 8 - Fig. 10. It was found that the adsorption of the complexes was controlled by the diffusion of the complexes to the electrode.

### 1 緒 言

鉄(II), ニッケル(II), 亜鉛(II)と2,2'-ビピリジン(bpy)の錯体([Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, [Zn(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)が水銀電極へ吸着することはすでに報告した<sup>1)</sup>。この場合支持電解質は0.5 N 塩化カリウム水溶液であり, また測定に用いた交流ポーラログラフの重畳交流周波数は60 Hzであった。一般的に有機物の電極への吸着には支持電解質の種類と濃度が著しく影響することが明らかになっている<sup>2)3)</sup>。また吸着-脱着ピークは交流周波数に著しく依存する<sup>4)</sup>。今回は上記の錯体の吸着-脱着ピークに対する支持電解質の影響および交流周波数の影響について検討した結果を報告する。

### 2 実 験

支持電解質の影響の検討には, 柳本製交流ポーラログラフP8-ACを用いた。この交流ポーラログラフを用いれば, 一定の測定条件においては, 微分容量の値が得られることが明らかになっている<sup>5)</sup>。交流周波数の影響の検討には, 自作した交流ポーラログラフ<sup>6)</sup>または交流ブリッジ<sup>7)</sup>を用いた。この場合交流ポーラログラフは, あらかじめ抵抗とコンデンサーにより作成した検量線を用いて容量に換算した。

滴水水銀電極の特性は, 0.5 N 塩化カリウム水溶液中で5.05秒(-0.530 V vs. SCE)であった。試薬はすべて特級製品をそのまま使用した。錯体の生成は前回<sup>1)</sup>と同様に, 金属イオン水溶

液と2, 2'-ビピリジン水溶液を当量加えて調成した。溶液中の錯体の存在量については、平衡計算により、本報において用いた濃度では、十分錯体は生成していると考えられる<sup>1)</sup>。

### 3 結果と考察

図1～図3に錯体の電極への吸着に対する支持電解質の種類の影響を示した。支持電解質の濃度はすべて0.5 Nである。アニオンは水銀電極に特異吸着していることが知られているが、 $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ の順に特異吸着性が強くなると考えられている<sup>2)</sup>。

$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ の場合、その微分容量-電位曲線において、 $-0.4$  V vs. SCE 附近の鋭い吸着-脱着ピークとそのすぐ負電位側に“段丘”があり、より負電位側に吸着電位領域がある(塩化カリウム水溶液中)。この吸着-脱着ピークは、 $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ の電極への吸着と支持電解質のアニオンの吸着がおきかわるために存在すると考えられる。したがって特異吸着性のほとんどないフッ化カリウム水溶液中では、このピークはほとんど見られない。硫酸ナトリウム水溶液中になると小さいピークが見られ、塩化カリウム水溶液中や臭化カリウム水溶液中ではピークは負電位側に移動してゆく。これはアニオンの特異吸着力が強くなると、より負電位側でも $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ にアニオンがおきかわるためであると考えられる。

$[Ni(bpy)_3]^{2+}$ の場合も(図2)、 $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ とほぼ同様の性質を示すが、明瞭にピークが存在するのは塩化カリウム水溶液中のみである。しかしすべての支持電解質中で吸着電位領域は存在している。 $[Zn(bpy)_3]^{2+}$ の場合も $[Ni(bpy)_3]^{2+}$ とほとんど同様であるが、フッ化カリウム水溶液中の場合は吸着電位領域がかなり狭くなる。

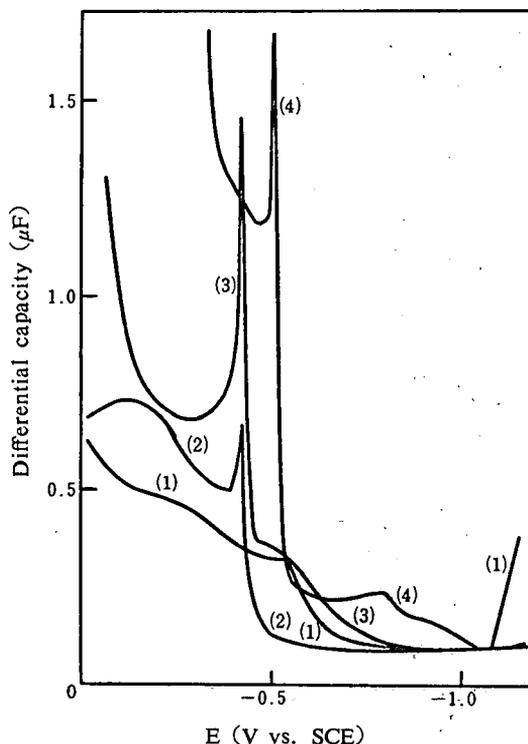


Fig. 1 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ . Supporting electrolytes: (1) 0.5N KF, (2) 0.5N  $Na_2SO_4$ , (3) 0.5N KCl, (4) 0.5N KBr.

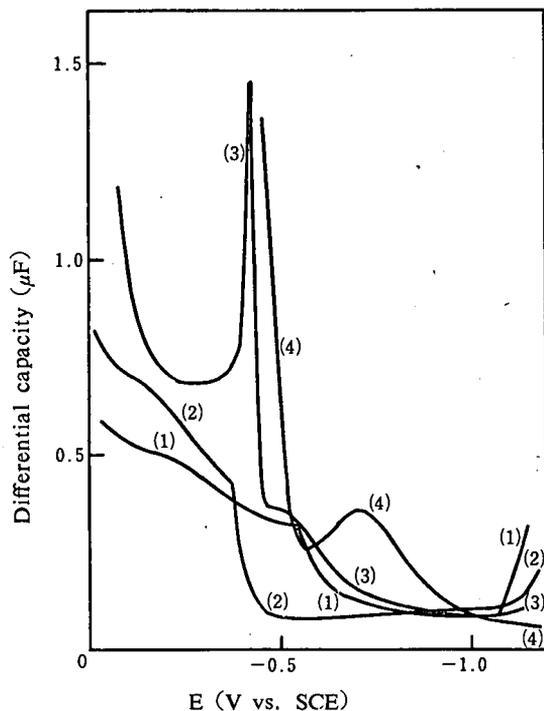


Fig. 2 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Supporting electrolytes: (1) 0.5N KF, (2) 0.5N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (3) 0.5N KCl, (4) 0.5N KBr.

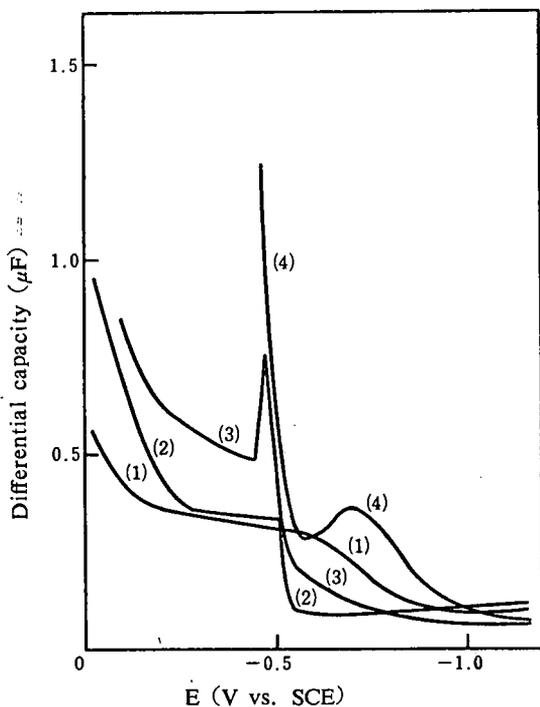


Fig. 3 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Supporting electrolytes: (1) 0.5N KF, (2) 0.5N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (3) 0.5N KCl, (4) 0.5N KBr.

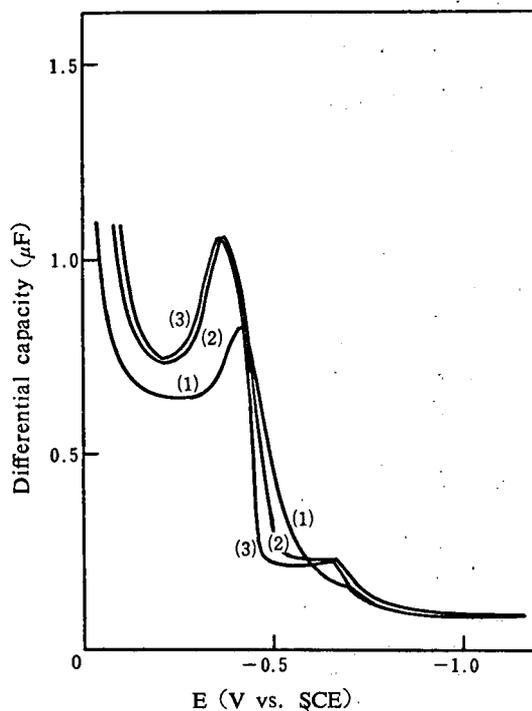


Fig. 4 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Supporting electrolytes: (1) 0.1N KCl, (2) 0.5 N KCl, (3) 1.0 N KCl.

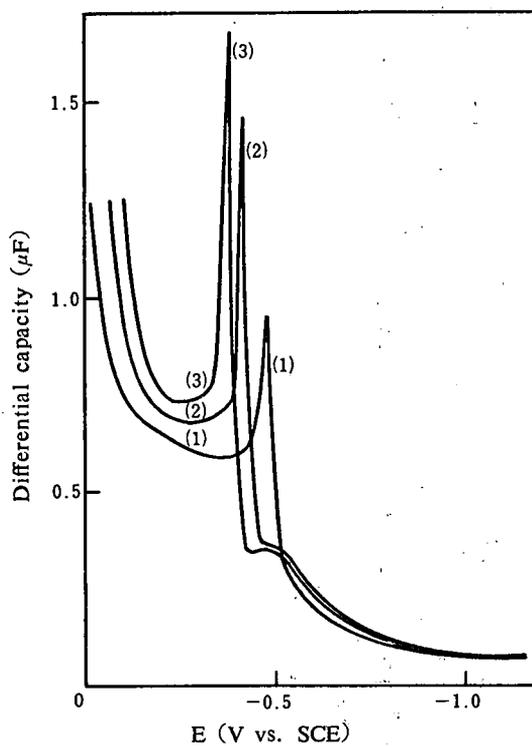


Fig. 5 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Supporting electrolytes: (1) 0.1N KCl, (2) 0.5N KCl, (3) 1.0N KCl.

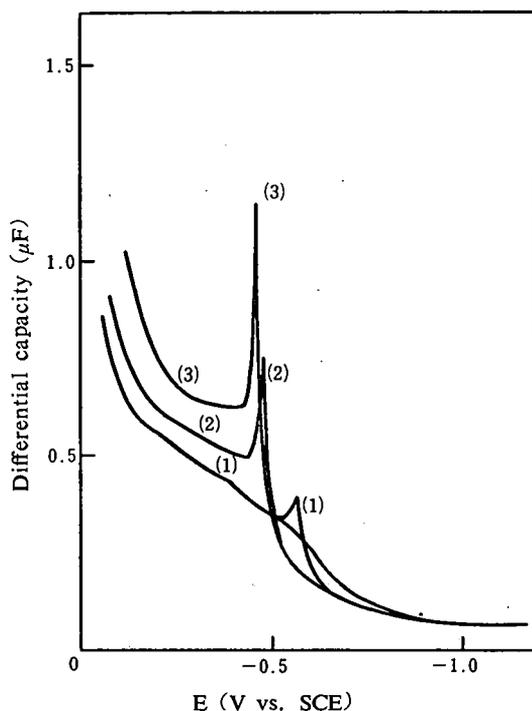


Fig. 6 Differential capacity-potential curves of  $10^{-3}$  M  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .  
Supporting electrolytes: (1) 0.1N KCl, (2) 0.5N KCl, (3) 1.0N KCl.

つぎにすべての錯体においてピークが明瞭な塩化カリウム水溶液中で、塩化カリウムの濃度の影響を検討した。それらの結果を図4～図6に示した。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の場合(図4), 塩化カリウムの濃度が大きくなるにつれて、ピークは高かつピーク電位は正に移動している。これはt-ベンチルアルコールの場合<sup>2)</sup>と同じように、塩化カリウムの濃度が増したために、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電極への吸着量が増えたためであると考えられる。 $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図5),  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図6)の場合は、この傾向がいっそうはっきり現われている。したがって、これらの錯体の吸着量を増加させるためには、ある程度濃い支持電解質を用いればよいことがわかる。

つぎにこれら錯体の吸着-脱着ピークに対する交流周波数の影響を検討した。交流ブリッジを用いても測定を行ったが、低周波での測定においてはかなりノイズがあり、またブリッジの測定はかなり大変であるので、主として交流ポーラログラフを用いた。現在著者が用いている市販の交流ポーラログラフは、周波数を変化することができないので、自作した交流ポーラログラフ<sup>9)</sup>を用いた。交流ポーラログラフは、あらかじめ回路に標準コンデンサーと抵抗を入れ、測定に使用したすべての周波数において作成した検量線により、容量に換算した。無機塩の水溶液中で、滴下水銀電極を用いて、交流ブリッジにより微分容量を測定する場合に、若干周波数の影響があることが指摘されているが<sup>9)-11)</sup>、通常はほとんど影響がないと考えられる<sup>12)</sup>。まず自作した交流ポーラログラフが種々の交流周波数において正しい値を示すかどうかをみるために、0.5 N 塩化カリウム水溶液において、交流周波数を30 Hzから1 KHzまで変化させて測定した(図7)。交流周波数が増しても測定値はあまり変わらず、交流ブリッジの値とも比較した結果、ほぼ満足できる値を示していることが明らかである。

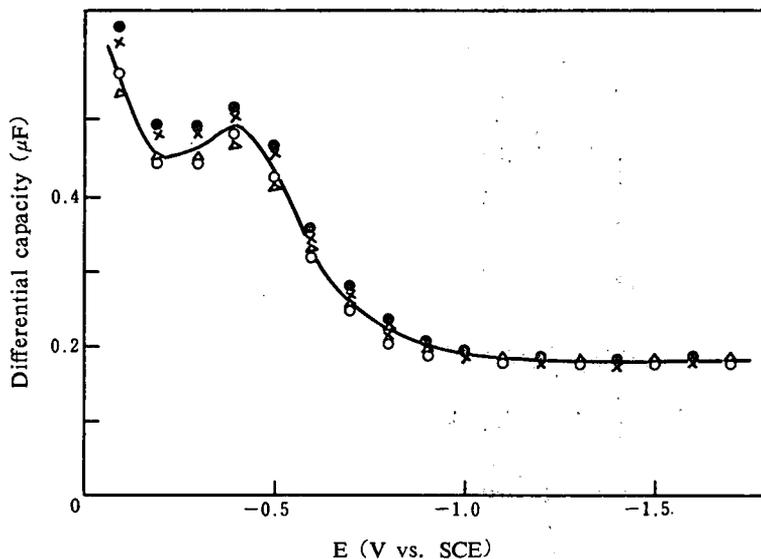


Fig. 7 Differential capacity-potential curves of 0.5 N KCl solution.

- : From a. c. bridge (1kHz),
- : From a. c. polarograph (30Hz),
- : From a. c. polarograph (100Hz),
- ×: From a. c. polarograph (500Hz),
- △: From a. c. polarograph (1kHz).

錯体の  $-0.4 \sim -0.5$  V vs. SCE 近傍のピークは、周波数の影響を顕著にうけ、周波数の増加とともにピークは減少する。それらの結果を図8～図10に示した。このピークが減少することは、付加容量 (added capacity) が減少して、真の容量 (true capacity) に近づくと考えられる<sup>13)14)</sup>。このような吸着を速度論的に考察する場合、拡散支配と吸着支配の二つが考えられる。今までにアルコール等のピークは拡散支配であり<sup>15)</sup>。吸着支配の例として、吸着構造の差異に基づくピーク<sup>16)</sup>等が報告されている。

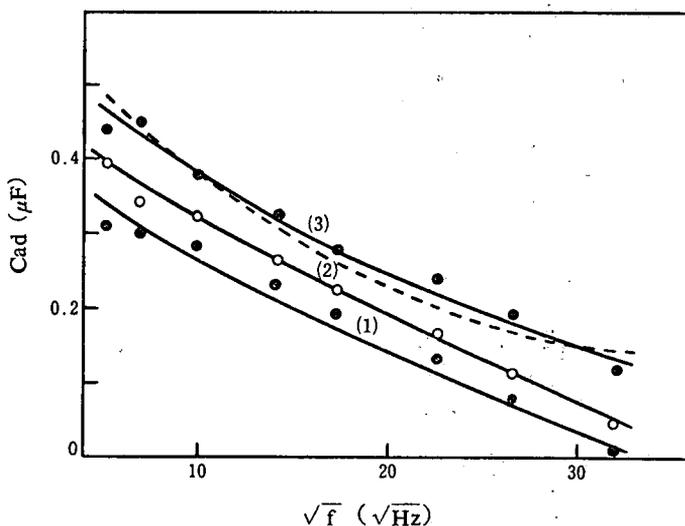


Fig. 8 Frequency dependence of Cad of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in 0.5N KCl.  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  concentration (M): (1)  $10^{-3}$ , (2)  $2 \times 10^{-3}$ , (3)  $5 \times 10^{-3}$ . Dotted line: from the theory.

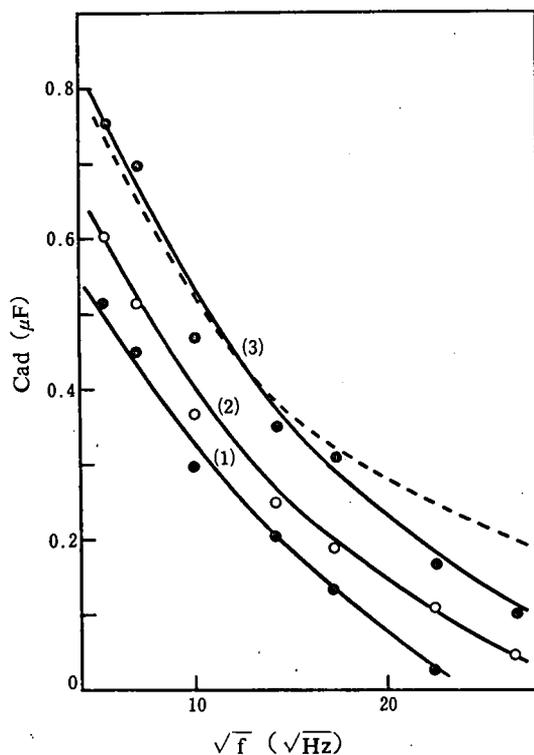


Fig. 9 Frequency dependence of Cad of  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in 0.5N KCl.  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  concentration (M): (1)  $10^{-3}$ , (2)  $2 \times 10^{-3}$ , (3)  $5 \times 10^{-3}$ . Dotted line: from the theory.

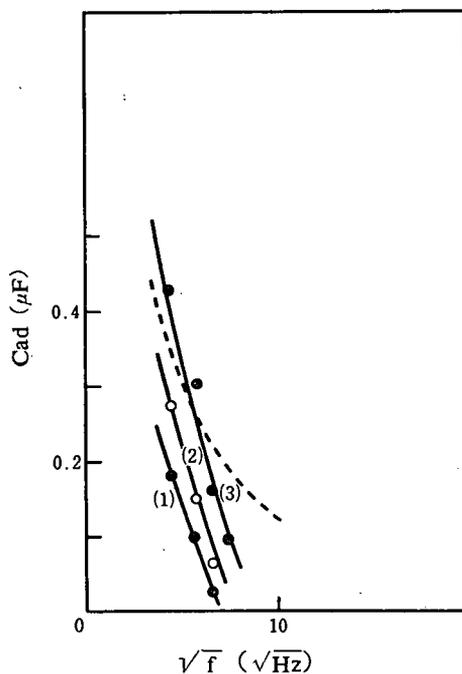


Fig. 10 Frequency dependence of Cad of  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in 0.5N KCl.  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$  concentration (M): (1)  $10^{-3}$ , (2)  $2 \times 10^{-3}$ , (3)  $5 \times 10^{-3}$ . Dotted line: from the theory.

吸着が拡散支配の場合には、次の式で表わされる<sup>15)</sup>。

$$Cad(\omega) = Cad(\omega = 0) \frac{2 \left( \frac{\sqrt{\omega}}{M} + 1 \right)}{\left( \frac{2\sqrt{\omega}}{M} + 1 \right)^2 + 1}$$

$$M = \frac{\sqrt{2D}}{\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial C} \right)_E}$$

ここにおいて、 $Cad$  は付加容量、 $\omega$  は角速度、 $D$  は有機物の拡散係数、 $\Gamma$  は界面過剰量（吸着量）、 $C$  は有機物の母液濃度である。図8～図10に、錯体の濃度が  $5 \times 10^{-3} M$  ときの前の理論式を用いた計算の結果を点線で示した。これによると実験値と理論値はほぼ一致している。したがってこれらの錯体の吸着-脱着は拡散支配であると考えられる。しかし  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  と  $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$  においては、交流周波数が大きくなると、実験値と理論値のずれがみられる。またこれらの錯体のピークはアルコール等の通常のピークよりも周波数の影響を受けやすい。即ち、ブリッジの測定において通常用いられる 1 kHz の周波数では、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のピークはかなり認められるが、 $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の場合は非常に小さいピークになり、 $[\text{Zn}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のピークは全く認められない。さらに詳細な検討が必要であろう。

以上本報において検討した錯体の電極への吸着は、かなり典型的な吸着-脱着ピークを示すことが明らかになった。即ち支持電解質の影響においては、支持電解質の特異吸着性に著しく影響され、また支持電解質の濃度を増すと吸着量が増加した。さらに交流周波数の影響を調べた結果、錯体の電極への吸着はほぼ拡散支配であることが明らかになった。

本研究において御助言いただいた京都大学理学部藤永太郎教授に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 沢本博道, 藤永太郎, 日化会誌, 1979, 607.
- 2) 沢本博道, 溝渕 勉, 藤永太郎, 日化会誌, 1973, 282.
- 3) A. K. Shallal, H. H. Bauer and D. Britz, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 767 (1971).
- 4) B. B. Damaskin, O. A. Petrii and V. V. Batralov, "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", p. 53, Plenum Press (1971).
- 5) 沢本博道, 高知大学教育学部研究報告, 第3部, 30, 1 (1978).
- 6) 沢本博道, 日化会誌, 1977, 679.
- 7) H. Sawamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2096 (1970).
- 8) P. Delahay, "Double Layer and Electrode kinetics", p. 53, Interscience (1966).
- 9) R. Parsons and P. C. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1077 (1968).
- 10) G. Tessari, P. Delahay and K. Holub, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 69 (1968).
- 11) C. W. de Kreuk, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 137 (1972).
- 12) D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 18, 301 (1946).
- 13) A. N. Frumkin and B. B. Damaskin, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 3, ed. by J. O'M. Bockris, Butterworths, London (1964) p. 181.
- 14) 藤永太郎, 沢本博道, 化学, 22, 680 (1967).
- 15) ref. 13, p. 214.
- 16) 高橋勝緒, 電気化学, 35, 437 (1967).

(昭和54年9月27日受理)

(昭和55年1月22日発行)