

SCHEIKUNDE

VOORDRACHT

POLAROGRAFISCHE MAXIMA EN HUN TOEPASSING BIJ HET
ONDERZOEK VAN DE KINETICA VAN ELECTRODE-REACTIES

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK EN A. SARABY-REINTJES

Bij de doorgang van elektriciteit door een grensvlak tussen een metaal en een elektrolyt-oplossing gaat de geleiding over van electronengeleiding op ionengeleiding. Daar de ionen, die de elektronen uit het metaal opnemen of eraan afgeven, in het algemeen slechts een deel van het elektriciteitstransport in de elektrolyt-oplossing verzorgen („hun transportgetal is kleiner dan één”), ontstaat er bij de electrode een tekort of een overmaat van die ionensoort. De elektriciteitsdoorgang kan dan al spoedig beperkt worden door de beperkte aanvoer van ionen door convectie en/of diffusie.

HEYROVSKÝ¹⁾ (1922 en later) heeft van dit verschijnsel een interessante analytische toepassing gegeven in de polarografie. Zie fig. 1. Daarbij wordt de stroom-spanningscurve opgenomen van de stroomdoorgang

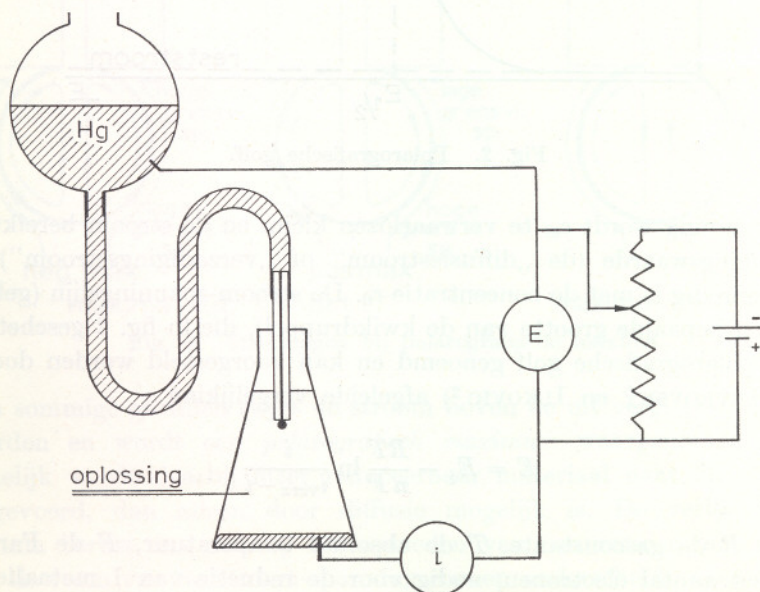


Fig. 1. Opstelling voor polarografie.

¹⁾ J. HEYROVSKÝ, *Polarographie*, Springer, Wenen, 1941. I. M. KOLTHOFF en J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.

tussen een druppelende kwikelectrode en een oplossing, die een reduceerbaar (soms een oxydeerbaar) bestanddeel bevat. In de eenvoudigste gevallen is de kwikdruppel de kathode (negatieve pool) en het reduceerbare bestanddeel een metaalion (b.v. Zn^{++}) dat na opname van één of meer electronen met het kwik een amalgaam vormt. Daarbij bevat de oplossing een grote overmaat van een zout, b.v. KCl, dat wel de stroom geleidt, maar niet gereduceerd wordt, zodat het transportgetal van het reduceerbare ion zeer klein wordt. Het gehele transport van dit ion naar de electrode, en dus ook de stroomsterkte, wordt dan bepaald door diffusie en convectie. Bij de typische analytische toepassing wordt convectie vermeden en is de diffusie en daarmee de stroomsterkte, i , evenredig met het verschil tussen de concentratie van het reduceerbare bestanddeel ver van de kwikdruppel (c_0) en die aan het grensvlak (c_{e1}). Bij voldoende

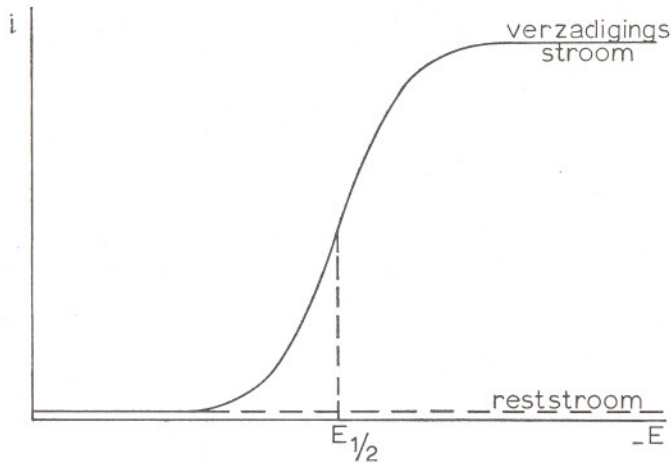


Fig. 2. Polarografische golf.

hoge spanning wordt c_{e1} te verwaarlozen klein, en de stroom bereikt een verzadigingswaarde (de „diffusiestroom” of „verzadigingsstroom”), die dus evenredig is met de concentratie c_0 . De stroom-spanningslijn (geldend voor een bepaalde grootte van de kwikdruppel), die in fig. 2 geschetst is, wordt polarografische golf genoemd en kan voorgesteld worden door de door HEYROVSKÝ en ILKOVIC ²⁾ afgeleide vergelijking

$$(1) \quad E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{\text{verz}} - i}$$

waarin R de gasconstante, T de absolute temperatuur, F de Faraday en n het aantal electronen, nodig voor de reductie van 1 metaalion is. De spanning waarbij de helft van de verzadigingsstroom bereikt wordt, $E_{\frac{1}{2}}$, is karakteristiek voor het gereduceerde ion.

²⁾ J. HEYROVSKÝ en D. ILKOVIC, Collection Czech. Chem. Commun. 7, 198 (1935).

De reststroom, i_{rest} , die van alle gemeten stroomsterkten afgetrokken moet worden, is nodig om het grensvlak tussen kwikdruppel en oplossing, dat zich als een condensator gedraagt, op te laden.

Voor de ontdekking van de polarografie en de uitwerking, speciaal voor de analytische toepassingen, heeft HEYROVSKÝ in 1959 de Nobelprijs gekregen.

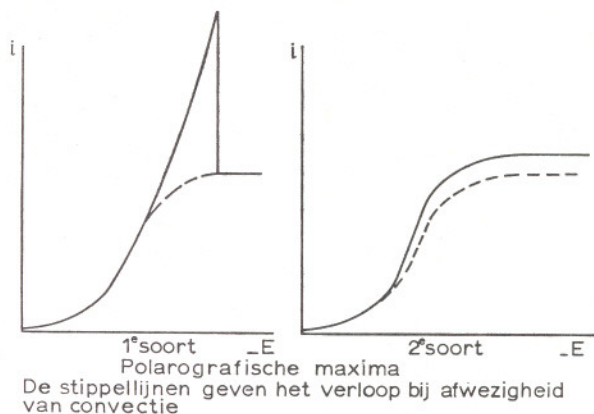


Fig. 3.

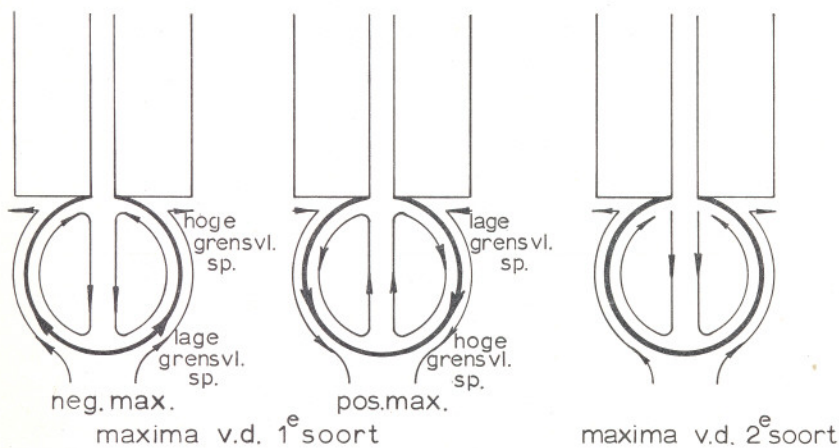


Fig. 4. Stromingen bij polarografische maxima.

In sommige gevallen stijgt de stroom boven de uit verg. (1) berekende waarden en wordt een *polarografisch maximum* waargenomen. Klaarblijkelijk wordt daarbij meer reduceerbaar materiaal naar de elektrode aangevoerd, dan alleen door diffusie mogelijk is. De verklaring der maxima berust dan ook op het optreden van convectie-stromingen. Al naar de vorm van de stroom-spanningscurven onderscheidt men maxima van de eerste en van de tweede soort (zie fig. 3), waarbij ook de oorzaak van de convecties geheel verschillend is.

In fig. 4 zijn de convectiestromen schematisch aangegeven. Bij maxima van de tweede soort worden ze veroorzaakt doordat het kwik met vaart

uit de capillair in de druppel stroomt en in deze een roterende beweging te weeg brengt. Maxima van de eerste soort berusten er op, dat de bovenkant van de druppel door de glascapillair enigszins wordt afgeschermd, zodat daar de stroomdichtheid geringer is. Dientengevolge is de potentiaal van het kwik t.o.v. de oplossing meer negatief aan de onderkant van de druppel dan aan de bovenkant, en aangezien de grensvlakspanning weer afhangt van deze potentiaalsprong, ontstaan er langs het oppervlak van de druppel verschillen in grensvlakspanning, die tot een stroming aanleiding geven. Het verband tussen grensvlakspanning, γ , en potentiaalsprong wordt gegeven in de elektrocapillaire kromme, die een maximum heeft bij de potentiaal waar het grensvlak juist ongeladen is. Zie fig. 5. Als het kwik meer positief is dan in het elektrocapillaire maximum (e.c.m.) krijgt men een „positief maximum”, aan de andere kant van het e.c.m. een „negatief maximum”.

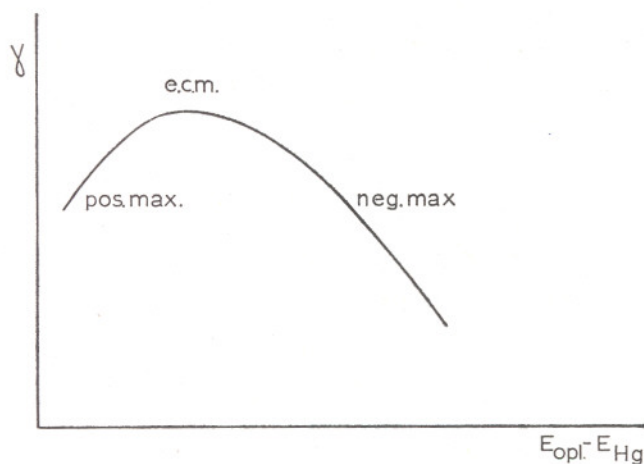
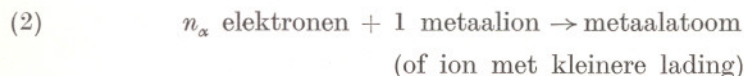


Fig. 5. Elektrocapillaire kromme.

Bij de praktische polarografie zijn de maxima hinderlijk. Ze laten zich gemakkelijk onderdrukken door het toevoegen van kleine hoeveelheden van oppervlakte actieve stoffen, die bewegingen van het grensvlak tegengaan.

Men kan echter ook een nuttig gebruik van de maxima maken en wel bij het bestuderen van de kinetica van „irreversibele” elektrode reacties ³⁾. Voor een eenvoudige polarografische reductie is de electrode reactie



De stroomsterkte, die met de snelheid van deze reactie evenredig

³⁾ A. SARABY-REINTJES, Polarographic maxima of the first kind occurring with irreversible reductions. Diss. Utrecht, 1963.

is kan volgens de theorie van de reactiesnelheden ⁴⁾ worden voorgesteld door:

$$(3) \quad i = n F A k_0 c_{el} \exp \left\{ - \frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} (E - E_0) \right\}$$

waarin A de grootte van het grensvlak is, k_0 de reactiesnelheidsconstante bij de normaalspanning E_0 , E de spanning waarbij gemeten wordt, n_{α} het aantal elektronen betrokken bij de snelheidsbepalende overgang ($n_{\alpha} \leq n$), en α het gedeelte van de potentiaalval bij het grensvlak waar de n_{α} elektronen doorheen getrokken moeten worden. De term $\alpha n_{\alpha} F (E - E_0)$ vormt dus een elektrische bijdrage tot de activeringsenergie van de reactie (2). In beginsel kan men de parameters van de reactie, k_0 en α bepalen als i en c_{el} als functie van E bekend zijn, maar in de praktijk is het vaak moeilijk om c_{el} , de concentratie van de reduceerbare stof aan het oppervlak te kennen, omdat deze stof door de reactie zelf ver-

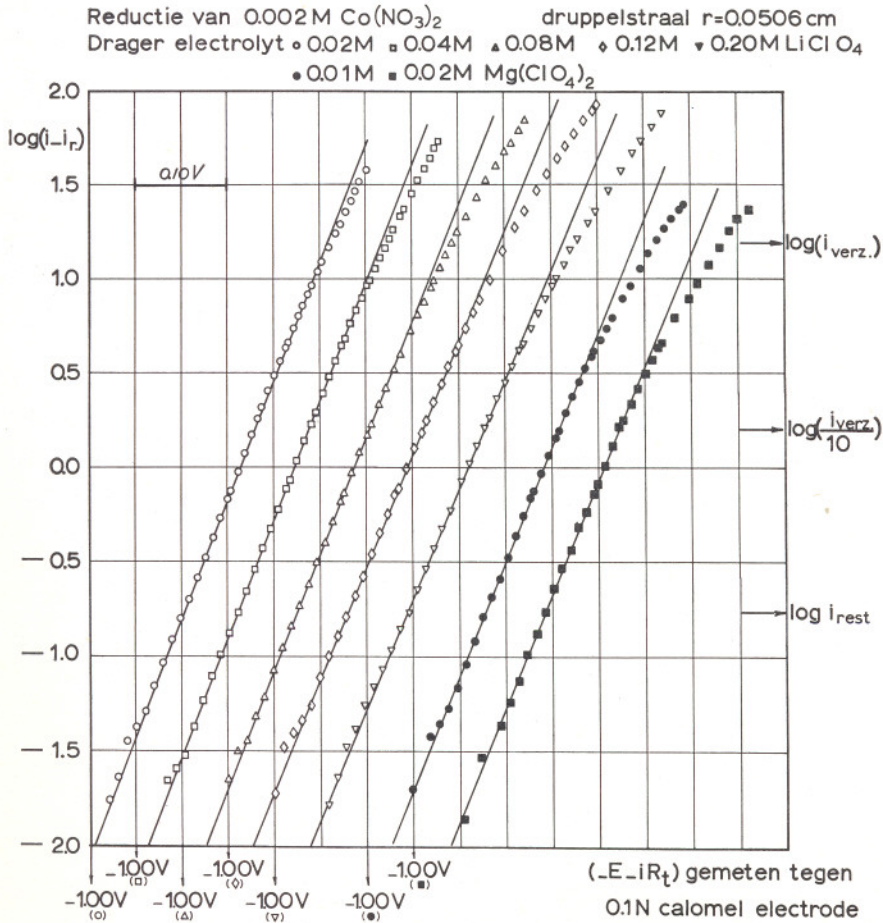


Fig. 6.

⁴⁾ H. EYRING, S. GLASSTONE en K. J. LAIDLER, J. Chem. Phys. 7, 1053 (1939).

bruikt wordt. Bij een polarografisch maximum kan nu de convectie zo sterk zijn, dat c_{e1} praktisch gelijk is aan c_0 , de concentratie ver van de reactieplaats, althans zolang de stroomsterkte niet boven circa 30 % van de verzadigings(diffusie) stroom komt.

Om de spanningsval aan het elektrodeoppervlak uit de totaal aangelegde spanning te kunnen vinden, moet nog voor de Ohm'se spanningsval ($=i R_t$) in de vloeistof gecorrigeerd worden. De weerstand, R_t , in de vloeistof hangt van de grootte van het elektrode-oppervlak, dus van de tijd af, maar is met wisselstroom betrekkelijk gemakkelijk te meten.

Voor een bepaalde druppelgrootte zet men dan $\log(i - i_{rest})$ uit tegen de aangelegde spanning, verminderd met de Ohm'se spanningsval en krijgt zo een rechte lijn, waarna αn_α en k_0 uit de helling en het van de as afgesneden stuk te bepalen zijn.

Fig. 6 laat zien, dat voor een stroomvariatie van ongeveer een factor 100 de meetpunten mooi op rechte lijnen liggen. Voor de hier weergegeven reductie van Co^{++} -ionen is $\alpha n_\alpha = 0.69 - 0.75$, enigszins afhankelijk van concentratie en type van het drager elektrolyt, en $k_0 \approx 10^{-11}$ cm/sec (bij $E_0 = -0.277$ Volt t.o.v. de normaal waterstof elektrode).

Voor de reductie van Mn^{++} -ionen laat fig. 7 zien in welke mate de

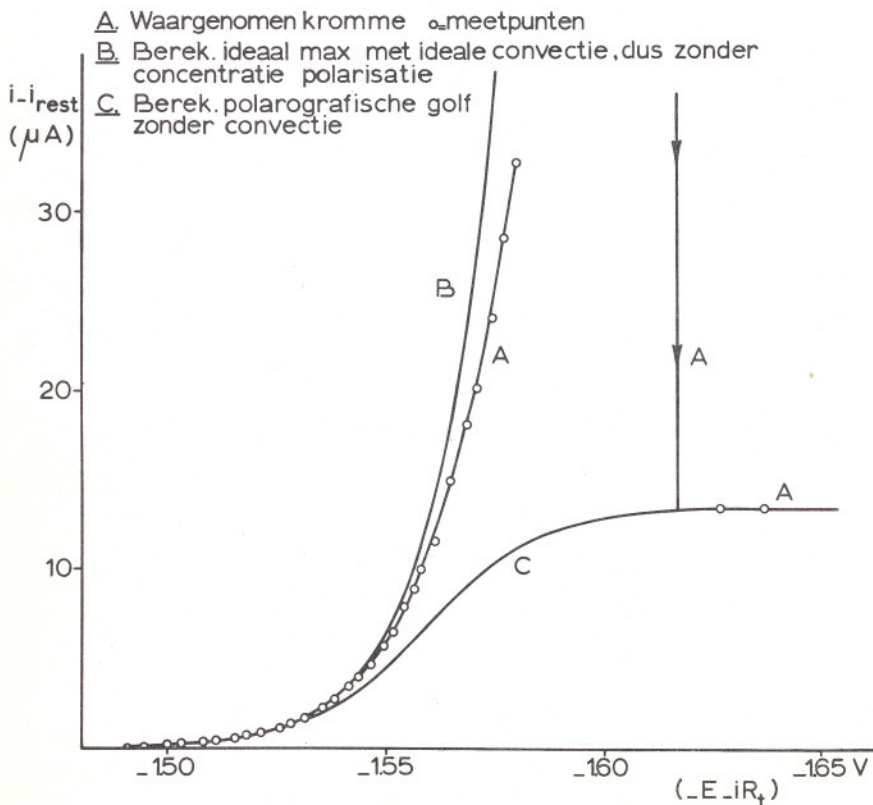


Fig. 7. Polarografisch maximum bij de reductie van 0.002 M $MnSO_4$ in 0.08 M $LiClO_4$.

convectie de concentratie polarisatie (=concentratieverlaging bij de elektrode) onderdrukt. Kromme B is berekend in de veronderstelling, dat de concentratie bij het oppervlak c_0 blijft.

Het verschil tussen de krommen A en B berust op de verlaging van de Mn^{++} -concentratie aan het oppervlak tot c_{e1} en geeft dus inlichting over de effectiviteit van de convectie.

Een a priori berekening van de kinetische parameters α en k_0 bestaat nog niet. Wel kan men er de invloed van de structuur van de elektrische dubbellaag in herkennen. Tot nu toe hebben we gerekend alsof het reagerende ion en het metaaloppervlak door de gehele potentiaalsprong metaal-elektrolytoplossing gescheiden zijn. In feite verloopt een deel van dat potentiaal verval in de z.g.n. diffuse dubbellaag in de oplossing en is er volgens het principe van BOLTZMANN in de diffuse dubbellaag ook een verloop van alle ionenconcentraties. De eigenlijke elektrode reactie speelt zich echter alleen af met de ionen, die vlak tegen het metaal aan zitten. Brengt men deze beide invloeden in rekening (de veranderde concentratie en het niet meespelen van de potentiaalval in de diffuse laag) dan verschuift bij de Co^{++} -reductie de k_0 van 10^{-11} cm/sec naar 10^{-12} cm/sec en αn_α van circa 0.71 naar 0.65, terwijl de invloed van concentratie en soort van dragerelektrolyt zoal niet verdwijnt, dan toch kleiner wordt.

Tot slot nog een enkele opmerking over het afbreken van de polarografische maxima. Bij steeds toenemende reducerende spanning gaat de convectiestroming door een maximum en neemt daarna weer af, omdat met de spanning ook de lading van de dubbellaag op het grensvlak toeneemt en door de hiermee gepaard gaande extra oppervlakte geleiding het tot stand komen van elektrische spanningsverschillen en daarmee oppervlaktspanningsverschillen *langs* het oppervlak belemmerd wordt.

Toch is dit een continue verandering en op zichzelf niet voldoende om het discontinue afbreken en aanspringen van het polarografische maximum te verklaren. Bedenkt men echter, dat behalve de potentiaalval in het grensvlak ook de Ohm'se spanningsval $i R_t$ doorlopen wordt, dan wordt de aangelegde spanning

$$E_{aang} = E_{grensvl} + E_{ohm} = E_{grensvl}(i) + i R_t.$$

Het differentiaalquotient dE_{aang}/di kan dan nul worden in het gebied waar i daalt als $E_{grensvl}$ toeneemt, tenminste als R_t niet te klein is. Als $dE_{aang}/di = 0$, loopt de stroom-spanningslijn verticaal en is het discontinue eindigen van het polarografische maximum verklaard. In overeenstemming met deze verklaring worden scherpe maxima in verdunde, maar afgeronde maxima in geconcentreerde oplossingen gevonden. Om deze opvatting verder kwantitatief uit te werken zou men $E_{grensvlak}$ als functie van i moeten bepalen onder eliminatie van de Ohm'se spanningsval $i R_t$ hetgeen met behulp van elektronische schakelingen in principe mogelijk is ⁵⁾.

⁵⁾ S. OKA, Anal. Chem. 30, 1635 (1958).