

Die Möglichkeiten der Anwendung der Wechselstrompolarographie auf die Messung der Geschwindigkeitskonstanten

Von

Libuše Kišová

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der J. E. Purkyně-Universität,
Brünn (Brno, ČSSR)

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. August 1969)

Die Wechselstrompolarographie ist für die Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Elektrodenprozesse im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ cm sec⁻¹ anwendbar. Das bestätigen auch die Ergebnisse, die für ein Modellsystem erhalten wurden. Experimentell wurde die Anwendbarkeit der Methode am Redoxsystem $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ - [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ in sauren 4—9*n*-LiCl-Lösungen nachgeprüft, und zwar durch den Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen der Messungen der *Faraday*-impedanz und der Methode der überlagerten Spannung.

Application of Alternating Current Polarography for the Measurement of Rate Constants

The method of alternating current polarography is known to be applicable to the measurement of rate constants of electrode reactions within the range of $5 \cdot 10^{-3}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ cm sec⁻¹. This follows also from the results obtained with model systems. The applicability of the method has been studied in the redox-system $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ - [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ in acid solutions of 4 *N* to 9 *N* LiCl. The results were compared with those obtained by measuring the faradaic impedance and with the results of the method of periodically changed rectangular voltage.

Beim Studium der Kinetik der Elektrodenprozesse haben wir auch unter anderem die *Breyersche* Methode der Wechselstrompolarographie benutzt^{1, 2}. Diese Methode interessierte uns hauptsächlich wegen ihrer Schnelligkeit. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k muß i_{\max} in Abhängigkeit $i = f(E)$ für mehrere Kreisfrequenzen ω

¹ B. Breyer und S. Hacobian, Austral. J. Chem. 7, 225 (1954).

² B. Breyer, H. H. Bauer und S. Hacobian, Austral. J. Chem. 8, 322 (1955).

bestimmt werden. Aus der Abhängigkeit $i_{\max} = f(\omega^{1/2})$ kann ω_{\max} erhalten werden, das heißt, die Kreisfrequenz, für die die angeführte Abhängigkeit den maximalen Wert erreicht. *Breyer*² benutzte zur Berechnung dieser Konstante die Beziehung

$$k = \left(\frac{\omega D}{8} \right)^{1/2} \quad (1)$$

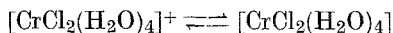
in der D der Diffusionskoeffizient ist.

Bei der Berechnung des *Faraday*stromes werden aber gewisse Annäherungen benutzt, so daß zu dieser Methode berechnete Bedenken geäußert wurden³. Vor allem besteht das Problem, daß der Strom i_z im Grundelektrolyt bei gegebenem Potential mit dem, der durch die Lösung mit dem Depolarisator fließt (i_w), nicht phasengleich ist. Dieser Strom ist nicht nur vom Widerstand des Elektrolyts und der Doppelschichtkapazität abhängig, sondern auch von der *Faraday*impedanz. Für die Wellenhöhe wird bei der Wechselstrompolarographie die Differenz $|i_w| - |i_z|$ angenommen. Nach Angaben von *Sluyters*^{4, 5} kann die Wellenhöhe in Abhängigkeit von der Frequenz auch bei sehr schnellen Elektrodenprozessen ($k = \infty$) ein Maximum erreichen, und ihre Lage ist von der Größe der Doppelschichtkapazität und dem Widerstand des Elektrolyts abhängig.

Bei der experimentellen Verfolgung der Beziehung $|i_w| - |i_z| = f(\omega^{1/2})$ haben wir für eine Reihe von Systemen Kurven bekommen, die ein Maximum erreichen.

Wir versuchten nachzuprüfen, für welche Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei normalem Elektrolytwiderstand und Doppelschichtkapazität diese Methode und Beziehung (1) benutzbar ist, wenn auch nur als empirische Beziehung.

Zu diesem Zweck haben wir die theoretischen Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit den nach *Breyer* berechneten für ein Modellsystem verglichen. Weiters haben wir für die Redoxreaktion



die Geschwindigkeitskonstanten, die nach der erwähnten Methode und durch die zwei anderen Methoden festgestellt wurden, verglichen.

³ *H. Matsuda*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 489 (1957).

⁴ *M. Rehbach* und *J. H. Sluyters*, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **81**, 301 (1962).

⁵ *M. Sluyters-Rehbach* und *J. H. Sluyters*, Collect. Czech. Chem. Comm. **31**, 2257 (1966).

Die Abhängigkeit $i_{\max} = f(\omega^{1/2})$ für das Modellsystem

Die Admittanz des Grundelektrolyten haben wir nach dem Modell (Abb. 1a) berechnet, wo R_e der Widerstand des Grundelektrolyten und C_D die Doppelschichtkapazität sind. Für den Wert der Admittanz,

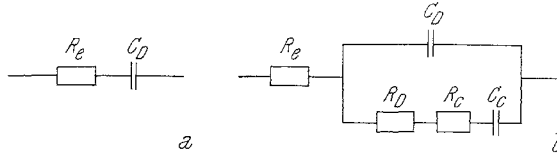


Abb. 1. Ersatzschema der Elektrodenzelle. a) Für den Grundelektrolyt, b) bei Anwesenheit des Depolarisators

der dem Strom proportional ist, gilt für die Kreisfrequenz ω die Beziehung:

$$\frac{1}{Z} = \frac{\omega C_D}{\sqrt{R_e^2 C_D^2 \omega^2 + 1}}$$

Unter der Voraussetzung, daß bei Anwesenheit des Depolarisators am gesamten Prozeß nur Diffusion und Elektronübertragung teilnimmt, kann man nach dem Modell⁶ in der Abb. 1 b die Admittanz $\frac{1}{Z}$ ableiten

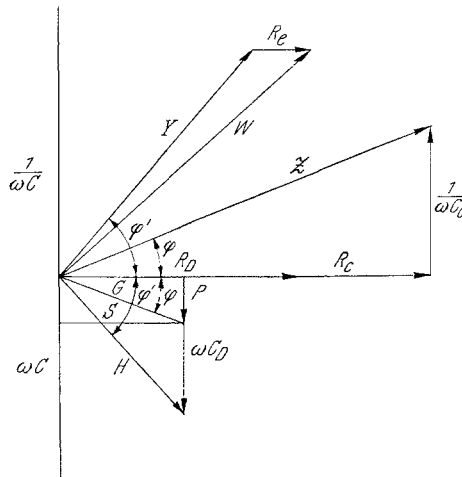


Abb. 2. Schema der Vektorenaddition

(R_D = Durchtrittswiderstand, R_C = Polarisationswiderstand, C_C = Polarisationskapazität). Abb. 2 vermittelt die Addition der Vektoren der

⁶ J. E. B. Randles, Disc. Faraday Soc. 1, 11 (1947).

einzelnen Komponenten. Durch die Addition von R_D , R_C und $1/\omega C_C$ bekommen wir die Impedanz:

$$Z = \sqrt{(R_D + R_C)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_C}\right)^2} = \frac{1}{G}.$$

Aus der schematischen Darstellung folgt für die Kapazitätskomponente P und Widerstandskomponente S :

$$S = G \cos \varphi = \frac{R_D + R_C}{R_D^2 + 2 R_D R_C + R_C^2 + \frac{1}{(\omega C_C)^2}},$$

$$P = G \sin \varphi = \frac{1}{\omega C_C R_D^2 + 2 \omega C_C R_C R_D + R_D^2 C_C \omega + \frac{1}{\omega C_C}}.$$

Durch die Addition ωC_D erhalten wir die Admittanz H :

$$H = \sqrt{S^2 + (P + \omega C_D)^2} = \frac{1}{Y}$$

und durch die Addition von R_e zur Impedanz Y :

$$W = \sqrt{(Y \sin \varphi')^2 + (Y \cos \varphi' + R_e)^2}.$$

Die Admittanz $1/W$ ist dem Strom, der durch die Lösung in Gegenwart des Depolarisators fließt, proportional:

$$\frac{1}{W} = \frac{H^2}{\sqrt{H^2 + 2 S R_e H^2 + R_e^2 H^4}}.$$

Im Falle, daß R_e klein ist ($R_e^2 H^2 \ll 1 + 2 S R_e$), kann man die Beziehung vereinfachen:

$$\frac{1}{W} = \frac{H}{\sqrt{1 + 2 S R_e}}.$$

Berechnung der Abhängigkeit $i_{\max} = f(\omega^{1/2})$ für ein Modellsystem

Für die Berechnung der Admittanz wurden Werte, die in der Praxis am häufigsten vorkommen, gewählt ($n = 1$; $c = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $R_e = 0,3 \Omega \text{ cm}^2$; $C_D = 35 \mu \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$). n ist die Elektronenzahl, c ist die Konzentration des Depolarisators, D ist

der Diffusionskoeffizient, R_C und R_D wurden auf übliche Weise beim Standardpotential und Durchtrittskoeffizienten $\alpha = 0,5$ definiert⁷.

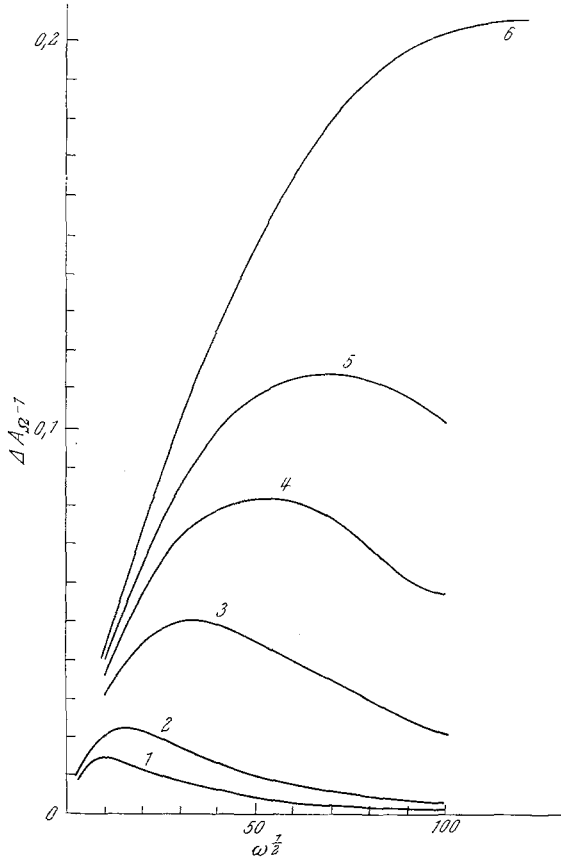


Abb. 3. Abhängigkeit der Admittanz von $\omega^{1/2}$ für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstante k . 1: $6 \cdot 10^{-3}$; 2: $1 \cdot 10^{-2}$; 3: $3 \cdot 10^{-2}$; 4: $6 \cdot 10^{-2}$; 5: $1 \cdot 10^{-1}$; 6: $3 \cdot 10^{-1}$ cm · sec⁻¹

Tabelle 1. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Elektrodenprozesses für das Modellsystem

$k_{\text{theor cm sec}^{-1}}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
$k_B \text{ cm sec}^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$> 1 \cdot 10^{-1}$

$$R_C = \frac{1}{\omega C_C} = \frac{RT}{n^2 F^2 c} \sqrt{\frac{2}{\omega D}} \quad R_D = \frac{RT}{n^2 F^2 c k}$$

⁷ D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc. **99**, C 370 (1952).

Die Werte $\left(\left| \frac{1}{W} \right| - \left| \frac{1}{Z} \right| \right) = \Delta A$, proportional i_{\max} , sind als

Funktion von $\omega^{1/2}$ in Abb. 3 dargestellt. In der Tab. 1 sind die theoretischen (gewählten) Werte k_{theor} und die berechneten (aus Abb. 3) nach

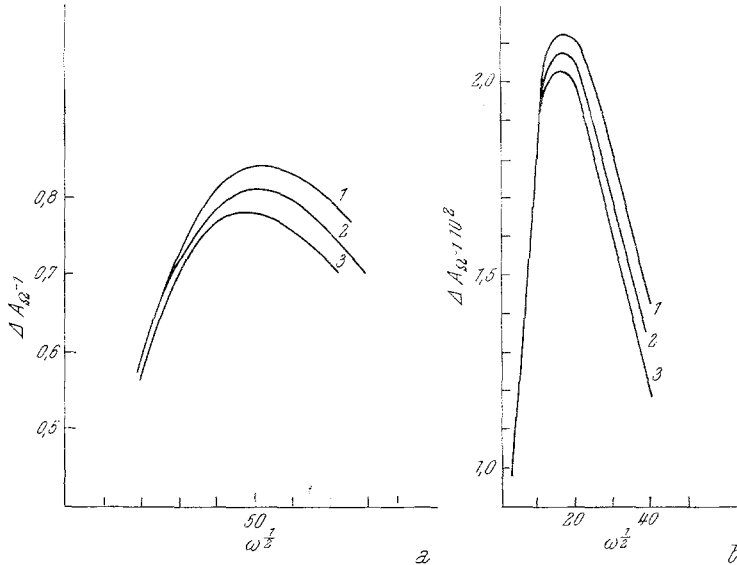


Abb. 4. Abhängigkeit der Admittanz von $\omega^{1/2}$ für verschiedene Werte der Doppelschichtkapazität. 1: 30 μF ; 2: 35 μF ; 3: 40 μF .

a) $k_{\text{theor}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, b) $k_{\text{theor}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$

Breyer, k_B , angegeben. Zur Überprüfung des Einflusses der Doppelschichtkapazität auf die Geschwindigkeitskonstante k_B wurde die Abhängigkeit $\left| \frac{1}{W} \right| - \left| \frac{1}{Z} \right|$ von $\omega^{1/2}$ für $k_{\text{theor}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ und Doppelschichtkapazitäten 30; 35; 40 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ berechnet (Abb. 4).

Im gewählten Bereich der Doppelschichtkapazität findet keine Verschiebung des Maximums statt und folglich wird auch der Wert der Geschwindigkeitskonstante bei einer Veränderung der Doppelschichtkapazität nicht beeinflusst. Aus Tab. 1 geht hervor, daß für die geläufigen Werte von c , R_e , C_D diese Methode der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante im Bereich $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ anwendbar ist.

Experimenteller Teil

Experimentell überprüft wurden diese Schlüsse durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten des Elektrodenprozesses, die aus der Messung mittels verschiedener Methoden erhalten wurden.

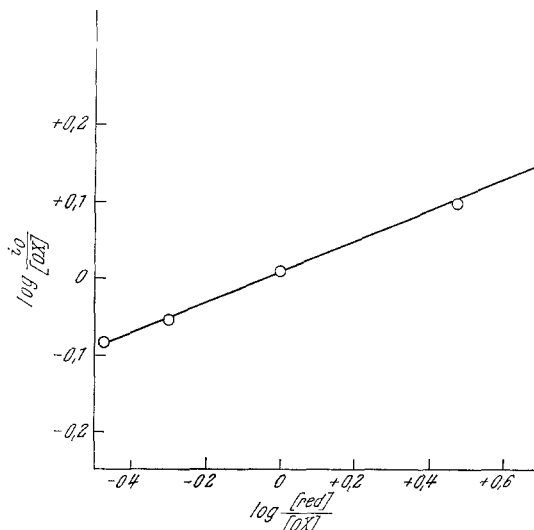


Abb. 5. Bestimmung des Durchtrittskoeffizienten α ; $c_{\text{Ox}} + c_{\text{Red}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.
Grundelektrolyt 6,6*n*-LiCl

1. Messung der *Faraday*impedanz mit der Impedanzbrücke.
2. Methode der überlagerten rechteckigen Spannung (*Kalousek*-Umschalter).
3. Wechselstrompolarographie.

Es wurde die Reduktion des komplexen Kations $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ in sauren Lösungen ($5 \cdot 10^{-2} \text{ m-HCl}$) mit verschiedener Konzentration von LiCl verfolgt.

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ wurde nach *Karjakin*¹⁰ dargestellt und nach *Elving*¹¹ spektrophotometrisch identifiziert. Das Wasser wurde redestilliert, die Chemikalien hatten den Reinheitsgrad p. a. Die Lösungen wurden unmittelbar vor der Messung bereitet, Sauerstoff aus der Lösung mit Stickstoff entfernt. Die Messungen wurden mit der Quecksilberelektrode bei $t = 20^\circ \text{ C}$ durchgeführt.

1. Messung der *Faraday*impedanz

Mit der Impedanzbrücke wurde im Bereich von 50 Hz—10 kHz gemessen. Das Gleichgewichtssystem der Redoxreaktion wurde durch partielle Elektro-

⁸ *H. Gerischer*, Z. physik. Chem. **202**, 302 (1953).

⁹ *L. Kišová, M. Jakešová* und *O. Fischer*, Collect. Czech. Chem. Comm. **27**, 2854 (1962).

¹⁰ *Ju. V. Karjakin*, Čistyje chimiceskije reaktivy, Goschimizdat, Moskau 1947.

¹¹ *P. J. Elving* und *B. Zemel*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1281 (1957).

reduktion von $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ in der gemessenen Lösung dargestellt. Die Konzentration beider Komplexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ und $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ wurde polarographisch verfolgt. Der Durchtrittswiderstand⁸ wurde graphisch aus-

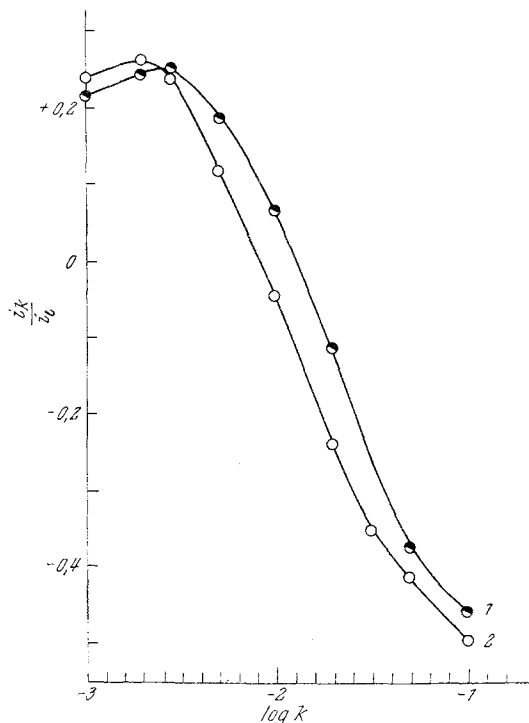


Abb. 6

Abb. 6. Abhängigkeit i_k/i_0 von $\log k$. $\theta = 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $t = 20^\circ \text{ C}$,
 $\tau = 2,5 \text{ sec}$, $\alpha = 0,21$
 1: $4n\text{-LiCl}$; 2: $9n\text{-LiCl}$

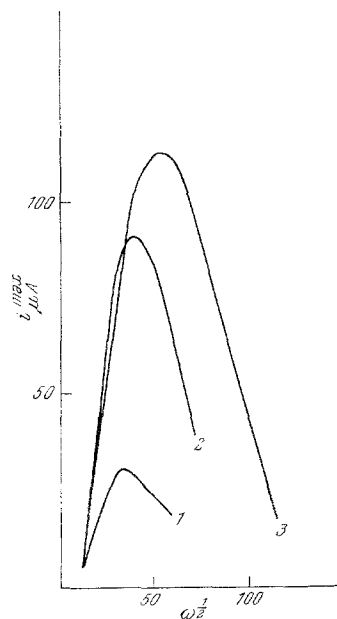


Abb. 7

Abb. 7. Abhängigkeit i_{max} von $\omega^{1/2}$ für 1: $4n\text{-LiCl}$; 2: $6,6n\text{-LiCl}$; 3: $9n\text{-LiCl}$

gewertet und daraus die Geschwindigkeitskonstante berechnet. Der Durchtrittskoeffizient wurde aus der Beziehung $\log i_0 = \alpha \log \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}} + \log nFk/c_{\text{Ox}}$ (Abb. 5) ausgewertet. i_0 ist die Austauschstromdichte.

2. Methode der überlagerten Wechselspannung

Die Apparatur und die Auswertung der Meßergebnisse wurden in einer unserer früheren Arbeiten beschrieben⁹. Zur Auswertung der Geschwindigkeitskonstante muß die theoretische Abhängigkeit i_k/i_0 von $\log k$ für die gegebenen Meßbedingungen berechnet werden (Abb. 6). i_k ist der mittlere Stromwert in der positiven Periode bei reversiblen Halbstufenpotential, i_0 ist

der Grenzwert dieses Stromes bei negativem Potential. Die Kurven wurden für die Halperiode der Wechselspannung $\Theta = 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, die Amplitude der Wechselspannung $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $t = 20^\circ \text{ C}$, Tropfzeit $\tau = 2,5 \text{ sec}$ und den Durchtrittskoeffizient $\alpha = 0,21$ berechnet. In Tab. 2 sind die polarographisch festgestellten Diffusionskoeffizienten und die Geschwindigkeitskonstanten wiedergegeben.

Tabelle 2. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Elektrodenprozesses für $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, die durch verschiedene Methoden erhalten wurden

c_{LiCl}	Faraday-impedanz	$k_{\text{cm sec}^{-1}}$		$D, \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	α Faraday-impedanz
		Kal.-Umschalter	Wechselstrompol.		
4n	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	
6,6n	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,21
9n	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	

3. Wechselstrompolarographie

Die Apparatur ist in⁹ beschrieben. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten des Elektrodenprozesses wurde die Beziehung (1) herangezogen. Die Abhängigkeiten i_{max} von $\omega^{1/2}$, die zur Auswertung von ω_{max} benutzt wurden, zeigt Abb. 7, die Meßergebnisse Tab. 2.

Ergebnisse

Die experimentellen Meßergebnisse für das Redoxsystem $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ - [\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ in saurer LiCl-Lösung nach drei Methoden (Tab. 2) bestätigen die Voraussetzung der Anwendbarkeit der Wechselstrompolarographie als gute Orientierungsmethode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Elektrodenprozesse. Diese Erkenntnis folgt aus dem Vergleich mit der Methode der Faraday-impedanz, einer Methode, die allgemein zum Studium der Geschwindigkeitskonstanten nicht zu schneller Elektrodenprozesse herangezogen wird. Obwohl die Methode der Wechselstrompolarographie und der überlagerten Rechteckspannung mit dem Kalousek-Umschalter mit gleichem Fehler belastet sind, liegt der Unterschied darin, daß die Auswertung der Messung der Wechselstrompolarographie viel schneller und einfacher ist.

Die Benutzung dieser Methode für langsamere Prozesse ($k < 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm sec}^{-1}$) ist durch sehr kleine Werte der Differenz ΔA beschränkt. Die klassische Polarographie, die zum Studium der Geschwindigkeitskonstanten langsamer Prozesse herangezogen wird, wird somit günstig durch die Wechselstrompolarographie ergänzt.