

Oberflächenspannungstheorie der polarographischen Maxima erster Art

Ana Medved

Institut für Anorganische Chemie, Technologische Fakultät,
Universität Zagreb, Jugoslawien

(Eingegangen 13. April 1978. Angenommen 13. Dezember 1978)

Interpretation of Polarographic Maxima of the First Kind

The purpose of this work is the presentation of a new theory about polarographic maxima. The applicability of the theory is proved on the system $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$.

(*Keywords: Interphase tension; Polarographic maxima, theory*)

Das praktische Wissen über das Maximum der Stromdichte bei polarographischen Messungen ist aus vielen experimentellen Arbeiten ersichtlich, in denen der Anstieg des Stromes zum Maximum auf der polarographischen Welle als sekundäre Erscheinung studiert wurde, oder aus Studien, die speziell zur Klärung der Maxima geplant waren; es sollten daraus allgemein anwendbare Theorien resultieren.

In der Literatur sind zwei solcher Theorien beschrieben: „Die Adsorptionstheorie“ von *Heyrovsky* und die „Elektrokinetische Theorie“ von *Antweiler* und *Stackelberg*. Doch wird bei der Beschreibung solcher Theorien in neueren Büchern speziell darauf verwiesen, daß nicht alle Effekte zu erklären sind¹ bzw. daß dieses Problem noch nicht völlig gelöst sei².

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine neue Theorie polarographischer Maxima, die für alle beobachteten Effekte eine Erklärung bietet. Die Theorie wurde auf Grund experimenteller Resultate und Berechnungen am System $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ aufgestellt.

Experimentelles

Apparatur

Die polarographischen Wellen wurden mit dem Polarographen Radiometer PO 4 gemessen, wobei die Elektrode folgende *m*- und *t*-Werte hatte: $m = 1,939 \text{ mg s}^{-1}$, $t = 3,83 \text{ s}$.

Die Chemikalien, Wasser und Quecksilber waren p. a.

Messungen

Die Abbildungen zeigen die Resultate der Messungen. Die polarographische Welle des Cu^{2+} in der Lösung von NaClO_4 (Abb. 3) zeigt kein Maximum, die Welle in der Acetatpufferlösung zeigt das steile Maximum (Abb. 4), wohingegen das gerundete Maximum in der Lösung von Ethylendiamin aufgenommen war (Abb. 6). Zwei Wellen ohne Maxima zeigt das Polarogramm, das in der Lösung mit NH_3 aufgenommen wurde (Abb. 5).

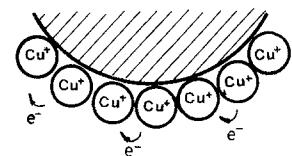


Abb. 1.

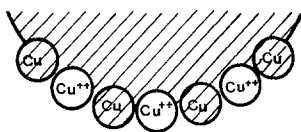


Abb. 1. Die Elektrodenoberfläche während der Reaktion (3)

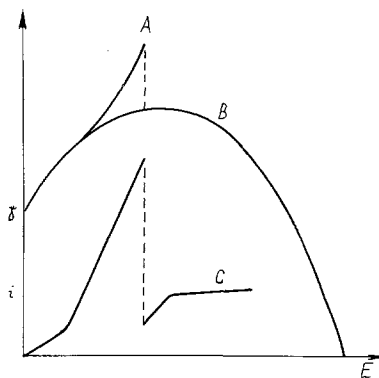


Abb. 2

Abb. 2. Oberflächenspannung B im Vergleich mit dem Polarogramm C, gemessen in der Lösung von $10^{-3} M\text{-KCl}^2$

Resultate, Diskussion

Die Klärung aller Effekte ist auf Grund der Reaktionskinetik⁴ und auf Grund thermodynamischer Berechnungen möglich. Die entsprechenden Standardpotentialwerte die zu den Rechnungen dienen sind^{3,5}:

(1) $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	$E^\circ = -0,087 \text{ V vs. G. K. E.}$
(2) $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}^\circ$	$E^\circ = +0,282 \text{ V vs. G. K. E.}$
(3) $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^\circ + \text{Cu}^{2+}$	$E^\circ = +0,370 \text{ V vs. G. K. E.}$
(4) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^\circ \rightarrow 2 \text{Cu}^+$	$E^\circ = -0,370 \text{ V vs. G. K. E.}$
(5) $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^\circ$	$E^\circ = +0,106 \text{ V vs. G. K. E.}$
(6) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e \rightarrow \text{Cu}^\circ + 2 \text{NH}_3$	$E^\circ = -0,320 \text{ V vs. G. K. E.}$
(7) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2 \text{NH}_3$	$E^\circ = -0,250 \text{ V vs. G. K. E.}$
(8) $\text{Cu}^\circ + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$E^\circ = +0,070 \text{ V vs. G. K. E.}$

In der NaClO_4 Lösung erfolgt die Reduktion $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^\circ$ an der anodisch polarisierten Elektrode direkt und es entsteht kein Maximum (Abb. 3).

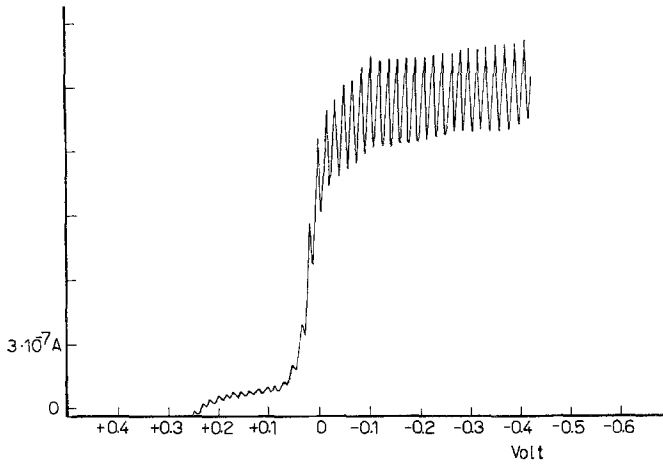


Abb. 3. Die polarographische Welle von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M-Cu(NO}_3)_2$ in $2 \cdot 10^{-1} \text{ M-NaClO}_4$

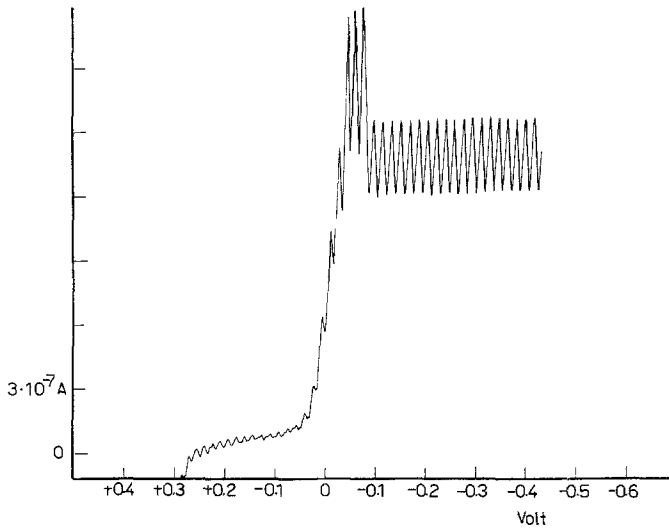
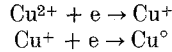


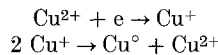
Abb. 4. Die polarographische Welle von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M-Cu(NO}_3)_2$ im Acetatpuffer von $pH = 3,2$

Wenn die Elektroreduktion von Cu^{2+} an der negativ polarisierten Elektrode stattfindet (Acetatlösungen) (Abb. 4) sind drei Reaktionsmechanismen möglich.

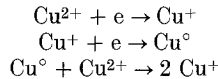
Die Reduktion kann durch zwei sukzessive Elektronenaufnahmen erfolgen:



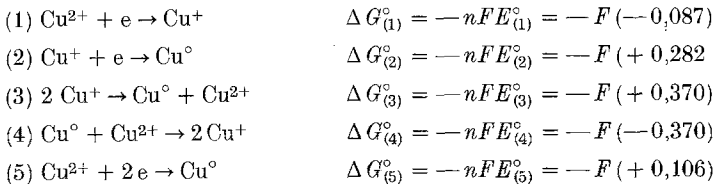
Oder durch Reduktion zum Cu^+ und die darauffolgende Disproportionierungsreaktion:



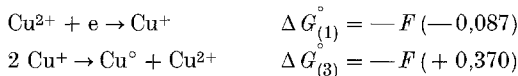
Die dritte Möglichkeit ist die Reduktion zum Cu° und die darauffolgende Proportionierungsreaktion:



Welcher der drei möglichen Reaktionsvorgänge auf der Elektrode stattfinden wird, ist von dem Medium und dem $E_{1/2}$ der entsprechenden Reaktion abhängig. Durch das Berechnen der Standard-Freien-Energie für die drei möglichen Reaktionen kann der energetisch günstigste Reaktionsweg festgestellt werden:



Das negative Vorzeichen der Freien Energie deutet auf spontane Reaktionen. Die energetisch günstigste Kombination von zwei Reaktionen die an der Elektrodenoberfläche möglich sind, ist:



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{(1)}^\circ + \Delta G_{(3)}^\circ = -F(0,283)$$

Demzufolge ist der Mechanismus der 2elektronigen Reaktion nicht die direkte Reduktion zum Cu° , sondern das erste Elektron wird vertikal von der Elektrodenoberfläche auf das Cu^{2+} -Ion übertragen, und das zweite wird in tangentialer Richtung zwischen den Cu^+ -Ionen an der Elektrodenoberfläche übertragen (Abb. 1). Das Cu° als

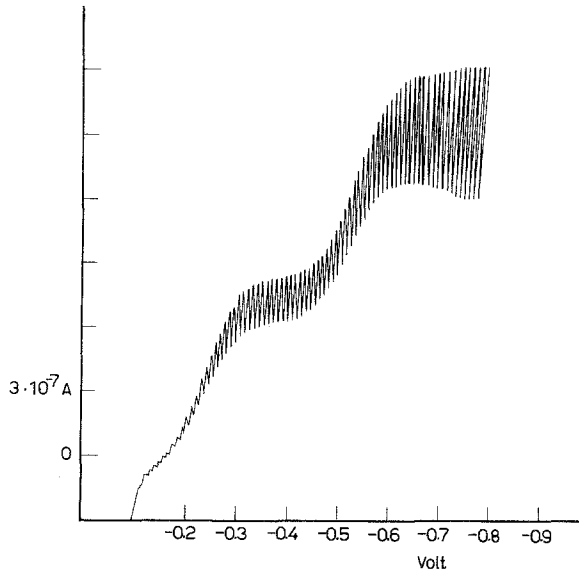


Abb. 5. Die polarographische Welle von $2 \cdot 10^{-4} M$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in $1 M$ - NH_3

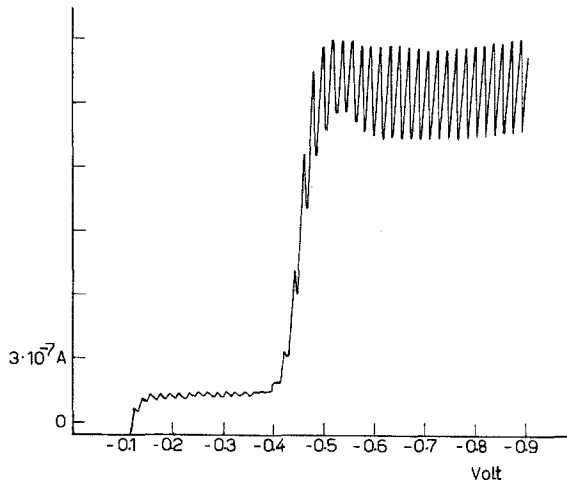
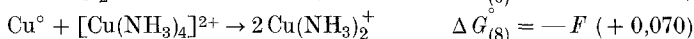
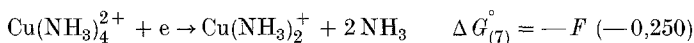


Abb. 6. Die polarographische Welle von $2 \cdot 10^{-4} M$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in $2 \cdot 10^{-2} M$ Ethylen diamin

Endprodukt entsteht durch solchen Mechanismus bei positiverem $E_{1/2}$ als es bei direkter Reduktion möglich wäre, aber in kleineren Mengen, was aus der Stromdichte bzw. der Höhe der polarographischen Stufe ersichtlich ist. Abb. 4 zeigt das Polarogramm mit dem Maximum in der Acetatpufferlösung.

Wenn die Reduktion bei Potentialen die negativer sind als $-0,283$ V (vs. G. K. E.) erfolgt (in NH_3 -Lösungen), ist die Disproportionierungsreaktion nicht mehr möglich und dann ist die energetisch günstigste Kombination für die erste Elektronaufnahme die folgende:



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{(7)}^\circ + \Delta G_{(6)}^\circ + \Delta G_{(8)}^\circ = -2F (-0,250)$$

Die Reduktion von Cu^{2+} in NH_3 -Lösungen erfolgt bei Potentialen die negativer sind als $-0,283$ V (vs. G. K. E.), aber die darauffolgende Proportionierungsreaktion (8) ermöglicht die Vorstufe bei $-0,250$ V durch den positiven Energieeffekt (Abb. 5). Es entsteht kein Maximum, weil keine Disproportionierung stattfindet.

In Ethylendiamin-Lösungen (Abb. 6) erfolgt die Reduktion auch im Potentialgebiet negativer als $-0,283$ V, aber das Polarogramm zeigt keine Vorstufe, weil das Cu^+ -Ion mit Ethylendiamin keine Komplexe bildet und der der Reaktion (8) ähnliche Vorgang durch negative Energieeffekt gekennzeichnet wird. Die Form des kleinen Maximums zeigt, daß die Redoxpotentialwerte die Disproportionierungsreaktion der Komplexe ermöglichen.

Theorie

Aus dem Reaktionsmechanismus geht hervor, daß die zusätzliche Menge der Ionen an der Elektrodenoberfläche nicht durch Adsorption („Adsorptionstheorie“), oder durch das Bewegen der Flüssigkeit nahe der Elektrode („Elektrokinetische Theorie“) verursacht ist, sondern durch die vergrößerte Oberflächenspannung die die Dehnung des Hg-Tropfens verursacht, wodurch an der Oberfläche der größere Strom ermöglicht ist.

Die Oberflächenspannung ist bekanntlich von der Dichte der Oberflächenladung abhängig. Durch den beschriebenen Reaktionsmechanismus mit der Disproportionierungsreaktion wird die Ladung vermindert (die neutralen Atome Cu° zwischen den Cu^{2+} -Ionen) (Abb. 1) und es erfolgt die Oberflächenspannungszunahme. Auch die Literaturangaben bestätigen diese Oberflächenspannungszunahme im Potentialgebiet der polarographischen Maxima (Abb. 2)².

Die abrupte Abnahme des Stromes, die dem Maximum folgt, ist auf Grund berechenbarer Energieeffekte zu erklären. Die bei der Disproportionierungsreaktion freigewordene Energie

$$\Delta G_{\text{dif}}^{\circ} = \Delta G_{(3)}^{\circ} - \Delta G_{(2)}^{\circ} = -F(+0,370) - F(+0,28) = -F \cdot 0,090$$

wird mit der Negativierung des Potentials kompensiert. Die Disproportionierungsreaktion erfolgt spontan [(—)-Vorzeichen der Energie] bis zu dem Elektrodenpotential von $-0,090$ V, bei welchem das Vorzeichen der Energie den (+)-Wert annimmt:

$$\Delta G_{\text{komp.}}^{\circ} = -F(-0,090) = +F \cdot 0,090.$$

Die Folge ist die abrupte Abnahme des Stromes bei dem bezeichneten Potential von $0,09$ V (vs. G. K. E.), bei welchem die Disproportionierungsreaktion aufhört. Dann nimmt die Oberflächenspannung den früheren Wert an.

Aus der Abb. 4 ist ersichtlich, daß das bezeichnete Potential bei dem das Maximum aufhört, genau durch experimentelle Messung bestätigt wird.

Zur Aufstellung dieser Theorie diene das System $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$ als Beispiel, doch ist die Theorie prinzipiell für alle polarographischen Systeme von Gültigkeit.

Literatur

- ¹ *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, *Polarography*, S. 168. New York: Interscience. 1952.
- ² *J. Proszl*, *V. Cielezski* und *K. Györbiro*, *Polarographie*, S. 180, 187, 188. Budapest: Akadémiai Kiadó. 1967.
- ³ *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, S. 894, 895. New York: Interscience. 1967.
- ⁴ *A. Medved*, *Mh. Chem.* **109**, 263 (1978).
- ⁵ *W. M. Latimer*, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. New York: Prentice-Hall, Inc. 1953.