

MECHANISMUS ELEKTRODOVÝCH DĚJŮ

JAROSLAV HEYROVSKÝ

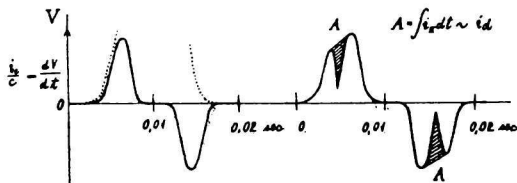
Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Z tvaru polarografických vln lze jen částečně soudit na mechanismus elektrolytického děje, jímž rozumíme převod elektronu ze rtuti do roztoku na depolarisátor, který je v redukovatelné formě, t. j. pak katodický děj — anebo děj opačný, t. j. přechod elektronu z depolarisátoru v oxydovatelné formě na elektrodu (anodický děj). K positronům se dosud v elektrolyse nepřihlíželo. Při úplné reversibilitě můžeme polarograficky určit jen počet elektronů podle členu $\frac{RT}{nF}$ a tak vychází pro Tl^+ , Pb^{2+} , In^{3+} v určitých roztocích $n = 1, 2, 3$. Toto číslo musí odpovídat počtu elektronů n z Ilkovičovy rovnice pro výšku vlny (nikoli pro strmost vlny!).

K nesouhlasu dojde při irreversibilních reakcích; tam neplatí přímkový vztah

$$(\pi - \pi_{\frac{1}{2}}) \frac{nF}{RT} = \ln \frac{i_d - i}{i}$$

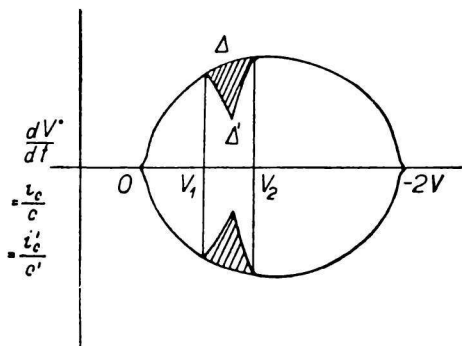
a n vychází menší než počet elektronů z Ilkovičovy rovnice. Na př. při elektrotredukcí nitrobenzenu na fenylhydroxylamin vychází pro n podle Ilkovičova vztahu (z výšky vlny) i ze strmosti vlny souhlasně 4, ale u nitroparafínů [1], kde redukce jde také na hydroxylamin, ukazuje výška vlny podle Ilkoviče na $n = 4$, ale logaritmická analýsa křivky dává hodnotu nelineárně se měnící



Obr. 1. Oscilogramy $V = f(t)$ (tečkovaně), $dV/dt = f'(t)$ (silně) a táž křivka se zářezy o ploše A (čárkovaně), označující počet coulombů spotřebovaných při depolarisaci.

a značně menší než $n = 4$ a strmost oscilografických křivek dává dokonce $n = 1$ (obr. 1 a 2). Podobně u elektrotredukcí kyslíku na hydroperoxyd za irreversibilních podmínek (v kyselém prostředí) vychází ze strmosti vlny

$n = 1$, ale z výšky vlny podle Ilkovičova zákona $n = 2$. Ilkovičův zákon udává úhrnný počet elektronů vyměněných při elektrodovém ději, kdežto strmost je dána průběhem nejpomalejšího z elektrodových dějů.

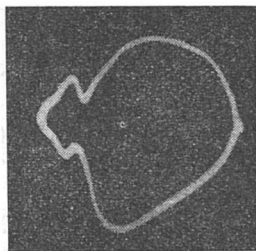


Obr. 2. Oscilogram $dV/dt = F(V)$ se zářezem Δ , způsobeným katodickou a anodickou depolarisací.

O průběhu elektrodových dějů se však dozvíme mnohem více z oscilogramů $dV/dt - t$ (obr. 1), které dovolují sledovat rychlost elektrodových dějů v krátkých časových intervalech jdoucích do desetitisíciny vteřiny. Plocha oscilografických zářezů A na křivce $dV/dt - t$ značí množství coulombů vyloučených v časovém intervalu zářezu; totéž množství A lze odvodit i ze zářezů na křivkách $dV/dt - V$ (obr. 2) ze vzorce

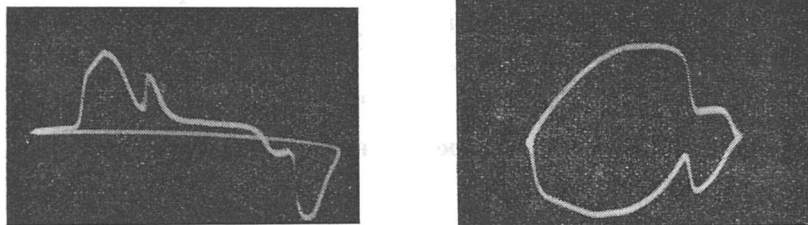
$$A = \frac{\Delta}{\Delta'} (V_2 - V_1) C',$$

kde Δ a Δ' značí plochu zářezu a jeho doplněk mezi potenciály V_1 a V_2 , a C' kapacitu kondensátoru v derivačním zapojení. Na diagramu $dV/dt - V$ pak pozorujeme velmi přesně reversibilitu [2] vyznačující se naprostou souměrností katodických a anodických zářezů. Tak zjistíme, že jednoelektronové depolarisace jsou reversibilní a omezené toliko difusí (obr. 3).



Obr. 3. Oscilogram $dV/dt = F(V)$ reversibilního jednoelektronového vylučování thallného iontu.

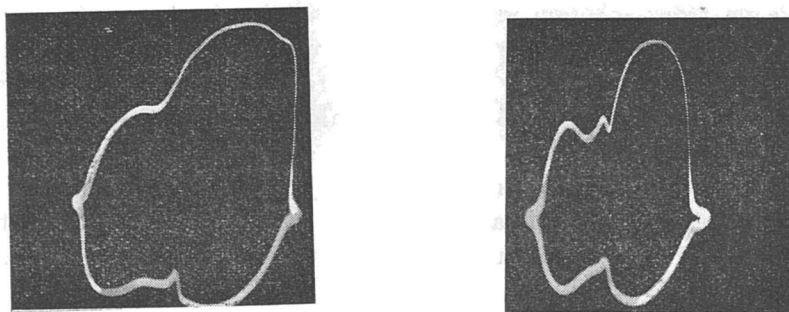
Elektrodové děje omezené rychlostí chemické reakce se projevují zářezem s tupým úhlem, jehož hloubka při zrychlování nabíjení elektrody mizí úměrně s velikostí vynuceného proudu. Na př. formaldehyd (obr. 4) se vyznačuje



Obr. 4 Kinetický a difusní zářez 0,01M formaldehydu v 1N LiOH. Vlevo oscilogram $dV/dt = f(t)$, vpravo: oscilogram $dV/dt = F(V)$.

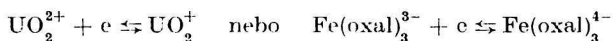
katodickým zářezem otevřeným, svědčícím o kinetickém průběhu elektrodového děje; anodický zářez je reversibilní a difusního charakteru. Je známo, že katodický děj je zde spojen s předcházející dehydratací „methylen glykolu“ [3], a proto je kinetického charakteru. Novinkou je však, že anodický děj je zde reversibilní. Katodický děj spočívá patrně v přijetí elektronu a anodický v odevzdání tohoto elektronu. K přijímání protonů nedochází pro rychlost změny potenciálů (elektron se zdrží na molekule formaldehydu jen asi 0,002 s) a pro nedostatek protonů, neboť elektrolytem je 1N KOH.

Proudy a zářezy difusní se při zvětšení vnuceného proudu i zmenšují s \sqrt{i} , kdežto proudy a zářezy kinetické se zmenšují přímo s i . Tím poznáme, že vylučování iontů Cd^{2+} nebo Sn^{2+} z 1N HNO_3 jsou z valné části kinetická, kdežto anodické oxydace jsou vždy difusní (obr. 5). Naproti tomu u iontů Tl^+ a Pb^{2+} jsou difusními jak katodické, tak i anodické proudy. Vylučování iontu Zn^{2+} je irreversibilní, jedině v koncentrovaném roztoku jodidu a v horkých roztocích chloridu je reversibilní; přitom je katodický proud částečně kinetický.

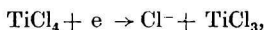


Obr. 5. Oscilogramy $dV/dt = F(V)$: vlevo 2N H_2SO_4 , 0,001N CdSO_4 , $i = 3$ mA; vpravo 1N HCl , 0,001N CdSO_4 s touž intenzitou proudu.

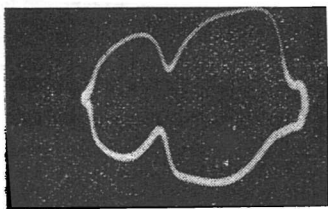
Oscilografickými výzkumy byly nalezeny faktory, které ovlivňují reversibilitu a irreversibilitu. Tak bylo zjištěno, že jednoelektronové přenosy jsou při elektrolytických depolarisacích, ať katodických či anodických, vždy reversibilní, jako při vylučování nebo rozpouštění Ag^+ , Tl^+ , Li^+ nebo při jednoelektronových přenosech redox-systémů, pokud se jejich částice při přebíjení nemění (obr. 6). Na př.:



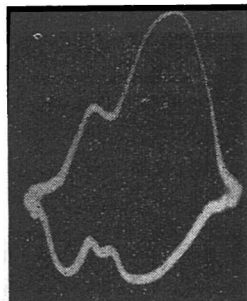
avšak jsou-li redoxděje spojeny s disociací, na př.:



jsou irreversibilní (obr. 7).



Obr. 6. Oscilogram $dV/dt = F(V)$ roztoku $0,001\text{M UO}_2\text{SO}_4$ v $1\text{N Li}_2\text{SO}_4$, $0,01\text{N H}_2\text{SO}_4$.



Obr. 7. Oscilogram $dV/dt = F(V)$, $0,001\text{M TiCl}_4$ v nasyceném roztoku Na-oxalátu s kyselinou šťavelovou.

Okolnost, že na reversibilitu jednoelektronových dějů nemají vliv dehydratační činidla, jako CaCl_2 , MgSO_4 , ukazuje, že hydratace iontů nezabraňuje jejich vylučování (probíhá stejně reversibilně u iontů Tl^+ , Cs^+ jako u Li^+); tím, že se hydratovaný ion přiblíží k elektronu nebo negativně nabitě částici, odpadá jeho hydratovaná voda.

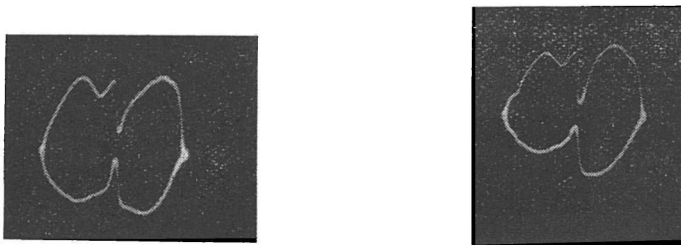
Rovněž nemůže být zábrana v tom, že by elektrony nebyly ze rtuti ochotně uvolňovány. Polarografie podává dostatečně důkazů, že rtuť při všech potenciálech své elektrony mobilně odevzdává depolarisátorům [4].

Co se týče dvou- a víceelektronových elektrodových dějů, jsou ponejvíce irreversibilní, anebo se mohou snadno stát irreversibilními přítomností nedeformabilních aniontů a hlavně přidáním malého množství povrchově aktivních látek. Příčina tohoto sklonu k irreversibilitě tkví patrně v tom, že současné přijetí dvou elektronů na jeden ion nebo atom je nemožné pro odpudivé elektrostatické síly. Proto je přijímán jeden elektron po druhém, čímž nastávají komplikace, kterými se zavádějí do elektrodových dějů reakce ovládané chemickou kinetikou. Anodický děj zůstává však difusní, neboť probíhá ve rtuťové fázi, kde oba elektrony z atomu kovu se mohou vypudit současně, bez vlivu složení roztoku.

Dokonale reversibilní zůstává vylučování sloučenin rtuťnatých. Ty, jak známo, podléhají při styku se rtuťí dismutaci,

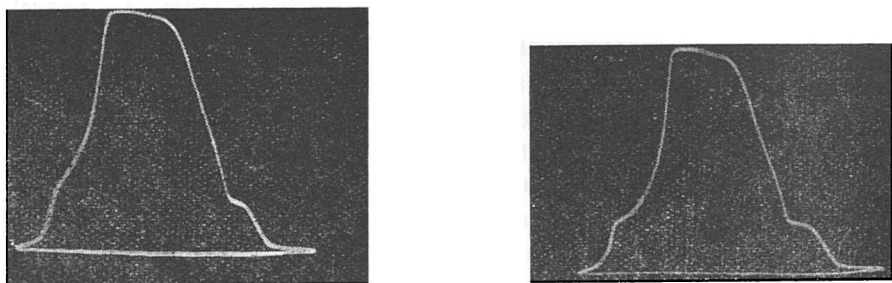


a mohou velmi rychle přijímat dva elektrony, každý na jeden kation. Také elektroredukce kyslíku, $\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ probíhá v louhu, v němž jsou anionty hydroperoxydu stabilní, reversibilně, neboť každý elektron jde na jiný atom. Proto též probíhá reversibilně hydrogenace nenasycených konjugovaných kyselin typu fumarové — maleinové (obr. 8).



Obr. 8. Vlevo: 0,001M kyselina maleinová v 2N H_2SO_4 , vpravo: 0,001M CdSO_4 ve 2N H_2SO_4 ; diagram $dV/dt = F(V)$.

Irreversibilita brzděná toliko v katodickém ději je zřejmá při vylučování měďnatých iontů z roztoku kyseliny sírové; urychlíme-li katodický děj zvýšením teploty na 60 až 70 °C, stane se reversibilním (obr. 9). Irreversibilita iontů



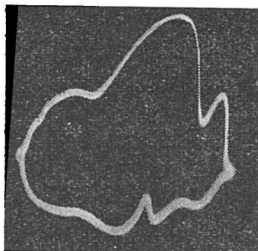
Obr. 9. Křivky $V = f(t)$: 0,001M CuSO_4 ve 2N H_2SO_4 , vlevo při 20 °C, vpravo při 80 °C.

Cd^{2+} v 1N KCN je snadno vysvětlitelná pomalostí disociace a rekombinace iontů kyanidu kademnatého (obr. 10). Zářez katodický se tím posunuje k negativnějším potenciálům a anodický k pozitivnějším [5].

Daleko méně srozumitelná je irreversibilita iontů Zn^{2+} , pozorovaná ve všech roztocích elektrolytů (obr. 11). Lze ji přeměnit v reversibilitu toliko nadbytkem jodidových iontů (v asi 1N KJ) [6], při čemž se zářez reversibilní (při $-1,0$ V) zvětšuje na úkor zářezu irreversibilního, který zůstává při potenciálu $-1,4$ V (obr. 12). Výklad tohoto druhu irreversibility, s níž se setkáváme také



Obr. 10. 0,01M CdSO_4 v 1N KCN; diagram $dV/dt = F(V)$.

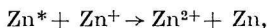


Obr. 11. Vlevo: 0,001M ZnSO_4 v 1N Na_2SO_4 , 0,01N H_2SO_4 ; vpravo: po přidání jodidu draselného na koncentraci 0,8N KJ. Diagramy $dV/dt = F(V)$.

u iontů Bi^{3+} , In^{3+} , je tento: mění-li se potenciál velice rychle od 0 do -2 V, nemůže se na elektrodě ustavit rovnovážný stav $\text{Zn}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Zn}^+$ a $\text{Zn}^+ + e \rightleftharpoons \text{Zn}$, neboť ion zinečný Zn^+ po přijetí elektronu je ve „stavu excitovaném“, t. j. má přijatý elektron na periferii atomu a je elektrostaticky vázán slabě; tím se stává excitovaný zinečný ion Zn^* silným redukčním činidlem o velmi negativním potenciálu

$$\pi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^*]} \cdot \frac{1}{k},$$

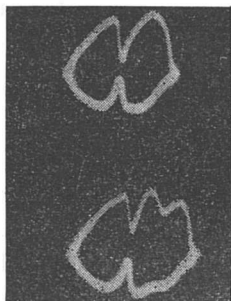
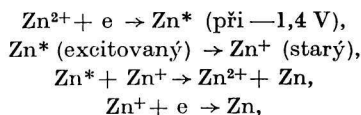
při čemž hodnota k elektrolytického tlaku rozpouštěcího je v prvním okamžiku značně veliká. Tím, že přijatý elektron zapadá do vnitřních sfér elektronů, je stále více poután k iontu, jeho redukční síla se zmenšuje a s ní i k . V tomto stavu může starý zinečný ion Zn^+ přijmout elektron buď od iontu excitovaného, dějem



nebo přímo od elektrody $Zn^+ + e \rightarrow Zn$, takže po zestárnutí zinečného iontu je vylučování zinku možné. Toto vylučování je tedy brzděno rychlostí dismutace



t. j. chemickým dějem. Podle tohoto výkladu se katodický elektrodový děj vylučování zinečnatých iontů skládá z těchto etap:



Obr. 12. K 0,001M $ZnSO_4$ v 1N Na_2SO_4 , 0,01N H_2SO_4 byl přidán jodid draselný; roztok byl nahore 2N KJ, dole 1N KJ. Diagramy $dV/dt = F(V)$.

z nichž střední dvě jsou chemické děje ovládané chemickou kinetikou, na př. stárnutí iontu Zn^* je monomolekulární přeměna

$$[Zn^*]_t = [Zn^*]_0 (e^{-kt}) \text{ a}$$

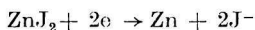
$$[Zn^+]_t = [Zn^+]_0 (1 - e^{-kt})$$

a dismutace je bimolekulární přeměna

$$\frac{d[Zn]}{dt} = k \cdot [Zn^*][Zn^+].$$

Nejpomalejší z nich udává rychlost vylučování zinku. Anodický děj probíhá bez zábrany při reversibilním potenciálu zinku $Zn \rightarrow 2e + Zn^{2+}$.

Zbývá vysvětlit vliv jodidových iontů na reversibilitu iontů Zn^{2+} . Při této přeměně je nápadná analogie vlivu jodidů na zhášení fluorescence (quenching), při níž excitované částice ztrácejí za přítomnosti jodidů svou fluorescenci, což se vysvětluje rychlým zapadáním elektronů do nejnižších poloh. Výzkum ukazuje, že množství zinku vylučujícího se reversibilně (počítáno ze zářezu I , obr. 12) závisí na součinu $[J^-]^2 \cdot [Zn^{2+}]$ čili na koncentraci kritického komplexu ZnJ_2 . To je tedy částice, která přijímá elektrony nejochotněji. Lze to vysvětlit malou elektronovou afinitou jodidového iontu, který v blízkosti elektronů katody snadno svůj elektron předává iontu zinečnatému do hlubších elektronových sfér a současně elektron z katody přijímá. Svou deformabilitou a těsným spojením s iontem Zn^{2+} chová se jodidový ion jako přenašeč elektronů do nitra zinečnatého iontu, takže elektrolytický děj



probíhá velmi rychle.

Uvedené případy ukazují, že dvouelektronové elektrodové děje mohou být velmi různé a podle nich také příčiny irreversibility, t. zv. „zábrany“, jsou rozmanité. Vždycky jsou spřaženy s ději chemickými, jako je disociace, dismutace, stárnutí, tautomerisace, ztráta molekuly vody, které připravují depolarisátory do aktivní formy. Takový depolarisátor při styku s katodou okamžitě přijímá elektron, nebo jej anodě předává. Proto je v elektrodových dějích nutno rozeznávat děje elektrolytické — okamžité, spočívající ve výměně elektronů a řízené difusí — a děje chemické, řízené zákony kinetiky. Pomalé děje elektrolytické, t. j. pomalé přecházení elektronů na depolarisátor nebo naopak, nelze podle všech zkušeností polarografických považovat na rtuti za pravděpodobné.

Souhrn

K odvození mechanismu depolarisačních pochodů slouží vedle výpočtu elektronů z tvaru polarografických křivek a z platnosti Ilkovičova zákona hlavně chování depolarisátorů při polarisaci střídavým proudem. Diagramy, které se objevují při této polarisaci na oscilografickém stínítku, ukazují totiž přesně jak stupeň reversibility, tak i rychlost elektrodových pochodů. Nejjednoduššími se jeví jednoelektronové depolarisace, řízené toliko difusí a nerušené přítomností nedeformabilních iontů. Jedině v případech, kdy přenosu elektronů předchází chemická reakce, jako disociace komplexu, je elektrodový děj brzděn pomalostí této chemické reakce. Dvouelektronové depolarisace jsou v podstatě vždy bržděny proto, že na jeden kation nebo radikál nemohou přejít dva elektrony současně, nýbrž postupně. Pak dochází k brždění elektrodového děje, neboť kation excitovaný přijetím elektronu pomalu přechází v kation stabilní a současně probíhá i dismutace kationtu excitovaného s kationtem stabilnějším. Proto je nutno rozeznávat v elektrodových dějích děje elektrolytické, při nichž elektron přechází okamžitě na depolarisátor, a děje chemické, kterými se depolarisátory tvoří podle zákonů kinetiky.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

ЯРОСЛАВ ГЕЙРОВСКИЙ

Полярграфический институт Чехословацкой академии наук, Прага

Выводы

Для вывода механизма деполаризационных процессов служит кроме вычисления расхода электронов по форме полярграфических кривых и по приложению закона Ильковича, главным образом, поведение деполаризаторов при поляризации переменным током. Диаграммы, появляющиеся при этой поляризации на осциллографическом экране, показывают точно как степень обратимости, так и скорость

электродных процессов. Самыми простыми представляются одноэлектронные деполаризации, управляемые только диффузией и ненарушаемые присутствием деформирующихся ионов. Только в тех случаях, когда переносу электронов предшествует химическая реакция, как например диссоциация комплекса, электронный процесс тормозится медленностью этой химической реакции. Двухэлектронные деполаризации по существу всегда тормозятся потому, что на один ион или радикал не могут перейти два электрона одновременно, но постепенно. Таким образом происходит торможение электродного процесса, так как ион, возбуждённый принятием электрона, понемногу переходит в устойчивый ион и одновременно протекает и дисмутация возбуждённого иона с более устойчивым ионом.

Поэтому нужно распознавать в электродных процессах процессы электролитические, при которых электрон переходит моментально на деполаризатор, и процессы химические, посредством которых деполаризаторы образуются по кинстическим законам.

DER MECHANISMUS DER ELEKTRODENVORGÄNGE

JAROSLAV HEYROVSKÝ

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha

Zusammenfassung

Zur Ableitung des Mechanismus von Depolarisationsvorgängen dient neben der Berechnung der Elektronenanzahl aus der Gestalt der polarographischen Kurven und aus der Gültigkeit des Ilkovičschen Gesetzes hauptsächlich das Verhalten der Depolarisatoren bei der Polarisation mit Wechselstrom. Die Diagramme, die bei dieser Polarisationstyp am Schirm des Oszillographen erscheinen, zeigen nämlich sowohl den Reversibilitätsgrad als auch die Geschwindigkeit der Elektrodenvorgänge genau an. Am einfachsten erscheinen einelektronige Depolarisationen, die nur durch die Diffusion bestimmt sind und nicht durch die Anwesenheit von nichtdeformierbaren Anionen gestört werden. Nur in den Fällen, wo der Elektronenübergabe eine chemische Reaktion vorangeht, wie die Dissoziation eines Komplexes, wird der Elektrodenvorgang durch die Langsamkeit dieser chemischen Reaktion gebremst. Zweielektronige Depolarisationen sind im wesentlichen immer deshalb gehemmt, dass auf ein Kation oder Radikal nicht zwei Elektronen gleichzeitig, sondern nur nacheinander übergehen können. Es tritt hierauf eine Hemmung des Elektrodenvorganges ein, denn das durch die Elektronenaufnahme excitierte Kation geht langsam in das stabile Kation über und gleichzeitig spielt sich auch eine Dismutation des excitierten Kations mit dem stabileren Kation ab. Es müssen daher bei den Elektrodenvorgängen elektrolytische Prozesse, bei welchen das Elektron augenblicklich auf den Depolarisator übergeht, und chemische Prozesse unterschieden werden, bei welchen die Depolarisatoren nach den Gesetzen der Kinetik gebildet werden.

LITERATURA

1. Petrů F., Collection 12, 620 (1947).
2. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953, 88.
3. Veselý K., Brdička R., Collection 12, 313 (1947).
4. Laitinen H. A., Nyman C. J., J. Amer. Chem. Soc. 70, 2241; 3002 (1948).
5. Heyrovský J., Forejt J., Z. phys. Chem. 193, 77 (1943).
6. Cit. [2], 43.