DIE ANWENDUNG DER ROTIERENDEN SCHEIBENELEKTRODE MIT EINEM RINGE ZUR UNTERSUCHUNG VON ZWISCHENPRODUKTEN ELEKTROCHEMISCHER REAKTIONEN

A. FRUMKIN, L. NEKRASOV, B. LEVICH UND JU. IVANOV

Elektrochemisches Laboratorium der Universität Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Institut für Elektrochemie, Moskau (UdSSR)

Die Ausarbeitung einer quantitativen Theorie der rotierenden Scheibenelektrode[1] hat es ermöglicht, letztere zur Untersuchung verschiedener elektrochemischer Probleme zu verwenden. So kann die rotierende Scheibenelektrode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe[2-5] und zur Ermittlung der Reaktionsordnung elektrochemischer Vorgange[6,7] angewandt werden. Die Elektrode ist insbesondere geeignet um den Übergang von einem diffusionsbegrenzten Verlaufe einer elektrochemischen Reaktion zum kinetisch begrenzten zu beobachten, sowie um die Diffusionsbegrenzungen durch Anwendung hoher Umdrehungszahlen auszuschalten. Auch analytische Anwendungen der rotierenden Scheibenelektrode sind in der letzten Zeit empfohlen worden[8]. Im Nachfolgenden wird ein Versuch beschrieben das Anwendungsgebiet der rotierenden Scheibenelektrode auf die Untersuchung der Zwischenprodukte von Elektrodenvorgängen auszubreiten. Zu diesem Zwecke wird die Scheibenelektrode mit einem konzentrischen metallischen Ringe versehen, welcher in der Ebene der Elektrodenoberfläche liegt und von der Elektrode durch eine dünne Schicht eines isolierenden Materials abgetrennt ist (Fig. 1). Die eigentliche Scheibenelektrode und der Ring sind mit zwei unabhängigen Leitungssystemen verbunden, die es erlauben diese zu polarisieren und auf beliebige verschiedene Potentiale zu bringen. Die auf der Oberfläche der Scheibe entstehenden Zwischen- oder Endprodukte der Reaktion werden von dem Flüssigkeitsstrome zum Ringe transportiert und können auf dessen Oberfläche oxydiert oder reduziert werden. Letzteres ermöglicht ihre Konzentration, z.B. aus der Grösse des diffusionsbedingten Grenzstromes, zu ermitteln. Das Potential des Ringes muss so gewählt werden, dass die Ausgangsprodukte (oder im Falle der Untersuchung von Zwischenprodukten auch die stabilen Endprodukte) dabei nicht mitreagieren können. Um eine möglichst eingehende Information über die auf der Scheibenoberfläche verlaufende Reaktion zu erhalten, ist es zweckmässig, bei verschiedenen Potentialen der Scheibenelektrode vollständige Polarogramme der Vorgänge, welche auf der Oberfläche des Ringes verlaufen können, aufzunehmen. Eine quantitative Theorie dieses Systems ist von LEVICH UND IVANOV gegeben worden[9]. Das Resultat für den Fall dass das Zwischenprodukt B, welches aus dem Ausgangsprodukte A nach einer elektrochemischen Reaktion $A + n_A e^- \rightarrow B$ entsteht und weiter gemäss einer Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k an der Scheibenoberfläche reduziert werden kann, sei hier kurz ange-

Literatur S. 90

geben. Ein Teil der auf der Scheibenoberfläche nichtreduzierter Moleküle gelangt auf die Oberfläche des Ringes und reagiert dort ab, wobei der Elektronenverbrauch je Molekül B n_B betragen soll.

Es sei y der Abstand von der Elektrodenoberfläche, r der von der Rotationsachse der Elektrode, $c_{y,r}$ die Konzentration des Zwischenproduktes B im Punkte mit den

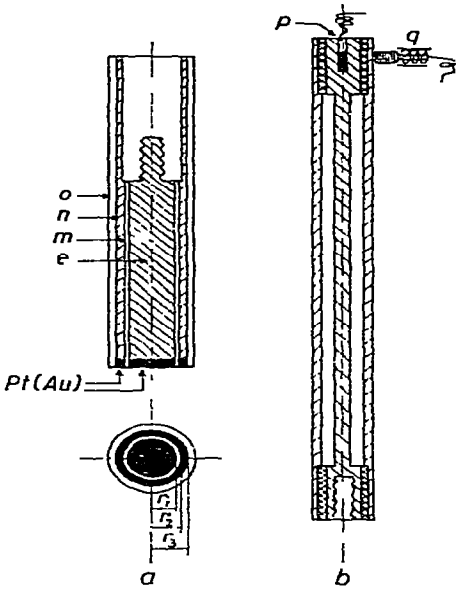

Fig 1 Rotierende Scheibenelektrode mit einem Ringe *e*, Messingzylinder mit angeloteter Platin- oder Goldscheibe; *m*, isolierende Zwischenschicht aus Polytetrafluorathylen; *n*, Messingrohr mit angelotetem Platin- oder Goldringe; *o*, Aussenmantel der Elektrode; *p*, Quecksilberkontakt, *q*, gleitender Kontakt.

Koordinaten y und r, j_A die (ortsunabhängige) Dichte des Diffusionsstromes von A, d.h. die Menge der Ausgangssubstanz, welche zur Oberflache der Scheibenelektrode diffundiert (in Molen je cm² sec), v_r und v_y die radiale und die zur Elektrodenoberfläche normale Komponenten der Flüssigkeitsgeschwindigkeit, D_B der Diffusionskoeffizient von B. Die gesamte in Betracht kommende Oberfläche der Elektrode kann in drei Zonen auf Grund der Bedingungen $r < r_1$, $r_1 < r < r_2$ und $r_2 < r < r_3$ aufgeteilt werden, wenn wir mit r_1 den Radius der Scheibe, mit r_2 den inneren Radius und mit r_3 den äusseren Radius des Ringes bezeichnen (Fig. 1). Bei der Aufstellung der Randbedingungen ist zu beachten, dass das Zwischenprodukt B auf der Oberfläche der Scheibe mit einer Geschwindigkeit gleich j_A entsteht und teilweise durch weitere Reduktion, teilweise durch Abdiffusion in die Flüssigkeit verbraucht wird. Zwischen dem Rande der Scheibe und dem inneren Rande des Ringes wird B auf der Elektrodenoberfläche weder generiert noch reduziert. Auf der Oberfläche des Ringes soll durch geeignete Wahl des Potentials die Konzentration von B auf Null gebracht werden, d.h. der diffusionsbedingte Grenzwert des Stromes erreicht werden. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass B entweder ein neutrales Molekül ist oder dass die Migration

von B durch Zusatz eines Fremdelektrolyten genügend heruntergedrückt wurde. Unter diesen Umständen lauten die Randbedingungen

$$r < r_1 \qquad k c_{0,r} - D_B \left(\frac{\partial c_{y,r}}{\partial y}\right)_{y=0} = j_A \tag{1}$$

$$r_1 < r < r_2 \qquad \left(\frac{\partial c_{y,r}}{\partial y}\right)_{y=0} = 0 \tag{2}$$

$$r_2 < r < r_3 \qquad c_{0,r} = 0 \tag{3}$$

Aus der Theorie der rotierenden Scheibenelektrode folgt, dass solange $r < r_1$ gilt, $c_{0,r} = c_B$ eine Konstante ist, welche die Konzentration von B auf der Oberfläche der Scheibe darstellt. Schliesslich gilt, insofern die Ausgangslösung B nicht enthält

$$(c_{y,r})_{y \to \infty} = 0 \tag{4}$$

Die Losung der Differentialgleichung der konvektiven Diffusion

$$v_r \frac{\partial c_{y,r}}{\partial r} + v_y \frac{\partial c_{y,r}}{\partial y} = D_B \left(\frac{\partial^2 c_{y,r}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{y,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c_{y,r}}{\partial r}\right) \tag{5}$$

mit den Randbedingungen (1) – (4) wurde in Ref.[9] bis zu Ende durchgeführt, obwohl auf diesem Wege einige mathematische Schwierigkeiten auftreten. Das uns interessierende Resultat ist die Dichte j_B des auf die Oberfläche des Ringen fliessenden Diffusionstromes von B. Letztere ist gleich

$$j_B = \frac{0.4\, j_A}{1 + \frac{k\delta_B}{D_B}} \frac{r_1^2 r_2}{r^3} \frac{\left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3\right]^{\frac{1}{3}}}{\left[1 - \left(\frac{r_2}{r}\right)^3\right]^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{r_1}{r}\right)^3\right]} \tag{6}$$

wo δ_B die Dicke der Diffusionsschicht von B auf der Scheibenelektrode bedeutet. Nach [1] gilt

$$\delta_B = 1.62\, D_B^{\frac{1}{3}}\, \nu^{\frac{1}{6}}\, \omega^{-\frac{1}{2}} \tag{7}$$

(ν = kinematische Viskosität der Lösung, ω = Winkelgeschwindigkeit der Elektrode.)

Bei der Ableitung der Gleichung (6) wird vorausgesetzt, dass die Bedingung $(r_2 - r_1) \ll r_1$ erfüllt ist. In Folge einiger Approximationen die bei der Auswertung des numerischen Koeffizienten in Gleichung (6) zugelassen wurden, ist dieser wahrscheinlich *ca.* 5% zu hoch. Um I_B, die gesamte zu dem Ringe gelangende Menge von B zu erhalten, muss j_B mit $\pi r^2 dr$ multipliziert und zwischen den Grenzen r_3 und r_2 integriert werden.

Literatur S. 90

Das Endresultat ist

$$I_B = \frac{0.8\left[1 - \frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r_2^3}\right] I_A}{1 + \frac{k\delta_B}{D_B}} \int_1^{r_3/r_2} \frac{x^2\,dx}{(x^3-1)^{\frac{1}{3}}\left(x^3 - \frac{3}{4}\frac{r_1^3}{r_2^3}\right)} \tag{8}$$

wo I_A die Gesamtmenge von A bedeutet, welche zur Oberfläche der Scheibe durch die konvektive Diffusion befordert wird. Bezeichnet man $I_A n_A F$ mit i_A und zieht alle von r_1, r_2 und r_3 abhangige Multiplikatoren in N zusammen, so kann Gl. (8) auf die Form gebracht werden:

$$i_B = \frac{n_B}{n_A} \frac{N i_A}{1 + k\frac{\delta_B}{D_B}} \tag{9}$$

i_B ist der diffusionsbedingte Grenzstrom auf dem Ringe, welcher experimentell unmittelbar ermittelt wird. Der physikalische Sinn der Grosse N in (9) wird klar, wenn man bedenkt, dass die Randbedingung (1) auch in der Form geschrieben werden kann:

$$kc_B + D\frac{c_B}{\delta_B} = \frac{i_A}{n_A F} \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt

$$i_B = N n_B F \frac{c_B}{\delta_B} \tag{11}$$

Da die Grösse $D_B c_B/\delta_B$ die gesamte von der Oberfläche der Scheibe abdiffundierende Menge von B darstellt, so folgt aus Gl. (11), dass von dem Ringe unter den gunstigsten Bedingungen der Bruchteil N dieser Menge abgefangen wird.

In unseren Versuchen[10] kam eine Elektrode mit den Dimensionen: $r_1 = 0.25$ cm, $r_2 = 0.276$ cm, $r_3 = 0.359$ cm zur Verwendung (Fig. 1). Die Scheibe und der Ring wurden aus Platin oder Gold, die isolierende Schicht aus Polytetrafluoräthylen hergestellt; die Goldelektroden konnten auch amalgamiert werden. Die metallischen Teile waren dicht in die isolierende Schicht eingepresst. Die Zelle mit dem Elektrolyt war mit einem Quecksilberverschlusse versehen, welcher eine vollkommene Hermetisierung bei Umdrehungszahlen bis 15,000 Umdrehungen in der Minute gewährte.

Die Berechnung von N mittels Gl. (8) nach Einsetzung der angegeben r Werte ergibt $N = 0.44$. Nach dem was oben gesagt wurde, muss der richtige Wert von N bei *ca.* 0.42 liegen.

Als Beispiel der Anwendung der beschriebenen Methode wollen wir hier einige Resultate anführen, welche sich auf die Reduktion von Sauerstoff in alkalischen Lösungen beziehen. Die Reduktion erfolgte an der amalgamierten goldenen Scheibe; das Zwischenprodukt, H_2O_2, wurde durch Anlegen einer anodischen Polarisation auf der Ringoberfläche zu Sauerstoff oxydiert. Um den diffusionsbedingten Grenzwert der Stromstärke auf dem Ringe zu erreichen, erwies es sich notwendig das Polarogramm binnen *ca.* 15 sec aufzunehmen, denn bei längerer anodischer Polarisation der

Literatur S. 90

goldenen Ringelektrode wird diese passiviert und man erhält zu niedrige Werte der Stromstärke i_B. Die Resultate der Versuche sind auf Fig. 2 angeführt. Fig. 2a gibt die mit der rotierenden Scheibenelektrode bei 2150 Umdrehungen je Minute in einer mit Luft gesattigten 0.1 *N* NaOH Lösung aufgenommene Strom–Spannungskurve. Die üblichen zwei Stufen der Sauerstoffreduktion sind auf dem Polarogramm gut zu sehen.

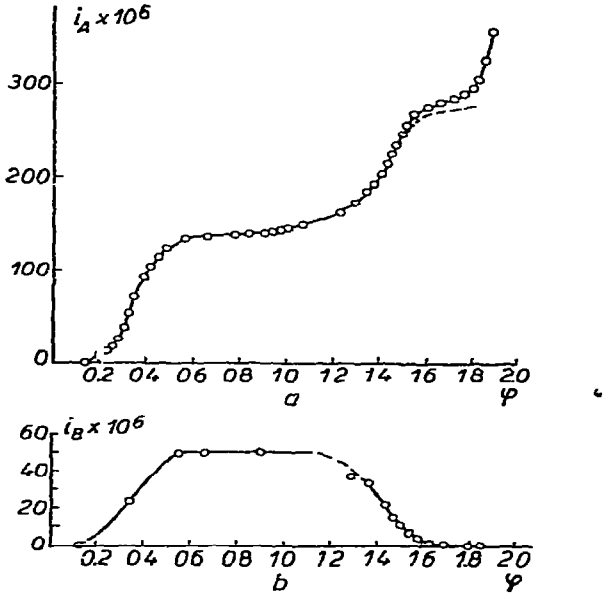

Fig. 2. a Strom–Spannungskurve der Reduktion von Sauerstoff an einer amalgamierten goldenen Scheibenelektrode in 0.1 *N* NaOH (punktierte Kurve korrigiert fur den Strom in Abwesenheit von O_2).
b Abhängigkeit des Grenzstromes der H_2O_2-Oxydation auf dem Ringe vom Potential der Scheibe.

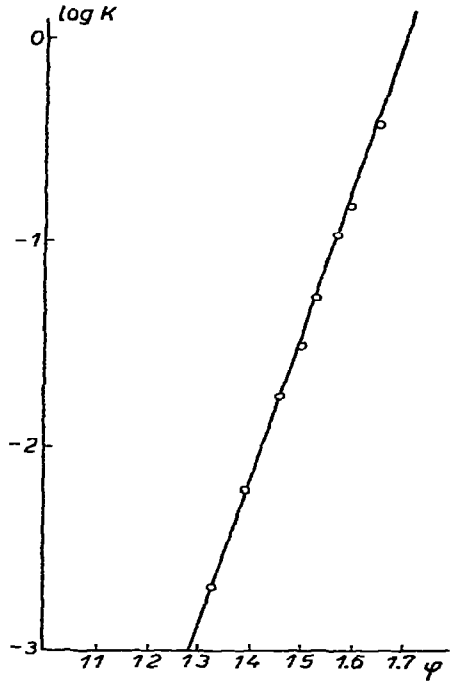

Fig 3 Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der H_2O_2-Reduktion vom Potential

Fig. 2b gibt die mit Hilfe des Ringes aufgenommene Strom–Spannungskurve. Im Potentialgebiete der ersten Stufe wird das als Zwischenprodukt der Reduktion von Sauerstoff gemäss der Gleichung

$$O_2 + 2\,e^- + 2H_2O \rightarrow 2H_2O_2 \qquad (12)$$

auftretende Wasserstoffsuperoxyd nicht weiter reduziert; in Gl. (9) muss also $k = 0$ gesetzt werden. Da andererseits in diesem Potentialgebiete der gesamte zur Scheibenelektrode diffundierende Sauerstoff nach Gl. (12) reagiert, drückt i_A einfach die Stärke des auf die Scheibe fliessenden Stromes aus. Weiterhin gilt im unseren Falle $n_A = n_B = 2$. Das Verhältnis der experimentell ermittelten Werte von i_A und i_B gibt also nach Gl. (9) unmittelbar die Grösse *N* an. Die mit Sauerstoff ausgeführten Versuche ergaben $N = 0.37 - 0.38$. Ähnliche mit $5 \cdot 10^{-4}$ *N* $CuSO_4$ in gegenwart von *N* KCl ausgeführte Versuche, wobei das Zwischenprodukt (Cu^+) auf der Ringoberfläche mit etwas grösserer Genauigkeit bestimmt werden konnte, führten zu dem Werte

Literatur S. 90

$N = 0.39$. Die experimentell ermittelte Grösse von N ist also um *ca.* 8% niedriger, als die theoretisch zu erwartende ($N \sim 0.42$).

Im Potentialgebiete der zweiten Stufe der O_2-Reduktion ist der Grenzwert des Diffusionsstromes von O_2 bereits erreicht; i_A ist also eine konstante Grösse und gleich i_{O_2} – der Höhe der ersten Stufe in Fig. 2a. Die Grösse k ist in diesem Falle von Null verschieden und potentialabhängig. Der Überschuss der Stromstärke auf der Scheibe i gegenüber i_{O_2} längs der zweiten Stufe ist gleich

$$i - i_{O_2} = 2Fkc_B = n_B Fkc_B \tag{13}$$

da bei der Reduktion von H_2O_2 zu H_2O wiederum 2 e^- verbraucht werden.
Aus Gl. (10) folgt, da $n_B = n_A$

$$i - i_{O_2} = i_A - n_B \frac{D_B c_B}{\delta_B} \tag{14}$$

Der Vergleich von Gl. (11) und (14) zeigt, dass im Potentialgebiete der zweiten Stufe die auf dem Ringe aufgenommene Strom–Spannungskurve ein im Verhaltnis N verkleinertes Spiegelbild der Strom–Spannungskurve der Scheibenelektrode darstellen muss, wie es auch aus Fig. 2a und 2b ersichtlich ist.

Fig. 3 gibt die Resultate eines Vergleiches zwischen Theorie und Erfahrung wieder, welcher auf anderem Wege durchgefuhrt wurde. Die Kreise entsprechen den mittels der Gl. (9) und (7) aus der Strom–Spannungskurve der Ringelektrode berechneten k-Werten. Bei der Berechnung wurde für D_B der mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode gefundene Wert $9.3 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec und für N der empirische Wert 0.38 eingesetzt. Die Gerade auf Fig. 3 wurde auf Grund der in einer $9 \cdot 10^{-4} N$ $H_2O_2 + 0.1 N$ NaOH Lösung mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode ermittelten Strom–Spannungskurve nach der Gleichung

$$i = 2Fk[H_2O_2]\left(1 - \frac{i}{i_{H_2O_2}}\right) \tag{15}$$

aufgezeichnet ($i_{H_2O_2}$ = Grenzstrom der Reduktion von H_2O_2).

Die beschriebenen Versuche, sowie ähnliche Versuche mit $CuSO_4$ in Gegenwart von N KCl, wurden ausgeführt, um die Anwendbarkeit der Scheiben- und Ringelektrode zur Untersuchung der Zwischenprodukte von Elektrodenvorgängen zu prüfen. Weitere Versuche sind zur Zeit im Gange um diese Methode auf instabile Zwischenprodukte auszubreiten, und zwar auch auf solche, welche im Innern der Lösung durch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel oder durch Disproportionierung verbraucht werden. Die Theorie der Elektrode muss im letzteren Falle zweckmässig abgeändert werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, dass die mit einem isolierten metallischen Ringe versehene rotierende Scheibenelektrode zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen geeignet ist. Die auf Grund der Theorie der konvektiven Diffusion abgeleiteten Beziehungen wurden am Beispiele der Reduktion von Sauerstoff in alkalischer Lösung geprüft.

Literatur S. 90

SUMMARY

A rotating disk electrode fitted with an isolated metal ring was found to be a suitable instrument for investigating intermediate products in electrochemical reactions. Starting from the theory of convection diffusion, equations were deduced and these were tested in the case of the reduction of oxygen in alkaline solution.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont montré que l'électrode tournante en forme de disque et munie d'un anneau concentrique isolé peut être employée pour étudier les produits intermédiaires de réactions électrochimiques. Les relations établies sur la base de la théorie de la diffusion convective ont été appliquées à la réduction de l'oxygène en solution alkaline.

LITERATUR

1 B. LEVICH, *Physikalisch-chemische Hydrodynamik*, 2. Aufl., Phys math. Verlag, Moskau, 1959.
2 B. KABANOV UND JU. SIVER, *J. Phys Chem. (U S S R.)* 22 (1948) 53
3 E. A. HOGGE UND M. B KRAICHMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1431.
4 A. FEDOROVA, G. VIDOVICH, L BOGUSLAVSKY UND V. JUCHTANOVA, *Abhandl. der 4-ten elektrochemischen Tagung, Moskau*, Akad Verlag, Moskau, 1959, S 665
5 V. JUCHTANOVA, *Compt. rend. acad sci. U.R S.S*, 120 (1958) 137.
6 A. FRUMKIN UND G. TEDORADSE, *Z Elektrochem.*, 62 (1958) 251.
7 A. FRUMKIN UND E. AJKASJAN, *Compt rend. acad sci. U.R.S.S.*, 100 (1955) 315; A. FRUMKIN UND E. AJKASJAN, *Abhandl. Akad. Wiss. U S S R, Abt. Chemie*, (1959) 202
8 JU. LJALIKOV, M. BARDIN UND V. TEMJANKO, *8. Mendeleev-Tagung, Sektion analyt Chem, Referate der Vorträge*, Akad Verlag, Moskau, 1958, S. 103
9 B LEVICH UND JU IVANOV, *Compt. rend acad. sci U.R S S*, 126 (1959) 1029.
10 A. FRUMKIN UND L. NEKRASOV, *Compt rend. acad. sci. U R S S*, 126 (1959) 115.

Eingegangen den 15. Juni 1959