

# KINETIKA REAKCÍ PŘEDŘAZENÝCH A NÁSLEDNÝCH ELEKTRODOVÉMU DĚJI

RUDOLF BRDIČKA

*Laboratoř fyzikální chemie Československé akademie věd v Praze*

Průchod elektrického proudu roztokem je obecně vyvoláván vnějším napětím vkládaným na elektrody. Příslušná proudová intensita pak závisí na rychlosti, jakou je dopravován na elektrodu depolarisátor, odčerpávaný u jejího povrchu vlivem elektrodového děje. Velmi příznivé podmínky co do reprodukovatelnosti těchto proudů poskytuje elektrolysa se rtuťovou kapkovou elektrodou v polarografickém uspořádání, a proto se takto naměřené proudy dobře hodí k přesnému studiu kinetiky dějů, které rozhodují o látkovém transportu depolarisátoru k elektrodě.

Pokud je vlastní elektrodový děj, t. j. výměna elektronů mezi rtuťovou kapkovou elektrodou a depolarisátorem, tak rychlý, že se mezi formou depolarisátoru, jaká je přítomná v roztoku, a výsledným produktem depolarisace ustavuje elektrodová rovnováha prakticky okamžitě, omezuje hodnotu proudové intenzity při eliminaci migrace toliko rychlost, s jakou difunduje depolarisátor k povrchu elektrody, udržované na určitém potenciálu. Přesné početní vyjádření této rychlosti se zřetelem k speciálním podmínkám při elektrolyse se rtuťovou kapkovou elektrodou podal po prvé Ilkovič [1, 2], který tak odvodil svou světoznámou rovnicí pro absolutní výpočet proudové intenzity z dané koncentrace a difusního koeficientu depolarisátoru a pro příslušné konstanty použité kapilární elektrody. Tato rovnice, přežívající své dvacáté výročí, byla podrobně prověřena jak po stránce experimentální, tak i teoretické a stala se základem teorie polarografických proudů. Pozdější zpřesněné výpočty řešící difusi depolarisátoru ke kapkové elektrodě jako problém sférický [3—7] doplňují Ilkovičovu rovnici pouze korekcemi druhého řádu a potvrzují v zásadě její správnost i v původní jednodušší formě.

Platnost Ilkovičovy rovnice se vztahuje na případy, kdy o koncentraci depolarisátoru u povrchu elektrody rozhoduje jen potenciál, a kdy je tato koncentrace při daném potenciálu udržována na konstantní hodnotě jen difusí. Tato podmínka je zachována bez ohledu na elektrodový potenciál u všech reversibilních polarografických dějů; u irreversibilních dějů je prakticky splněna jen při dosažení limitního proudu, pokud o přísunu depolarisátoru k elektrodě rozhoduje sama difuze. V těchto případech koncentrační gradient depolarisátoru u povrchu elektrody,  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0}$ , který řídí jeho látkový tok k elek-

trodě a určuje tak proudovou intensitu, je dán podle Ilkoviče pro kapkovou elektrodu výrazem:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C^* - C^0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}},$$

v němž hodnota čitatele ( $C^* - C^0$ ) udává koncentrační rozdíl depolarisátoru mezi vnitřkem roztoku a povrchem elektrody a hodnota jmenovatele  $\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}$  časově proměnnou vzdálenost od elektrody, kterou určuje tečna ke křivce  $c = f(x)$  pro  $x = 0$ . Tuto vzdálenost, korigovanou na pohyb kapkové elektrody proti roztoku faktorem  $\sqrt{3/7}$ , lze považovat za míru tloušťky difusní vrstvy. Takto definovanou tloušťku  $\delta$  označuje Stackelberg [8] jako diferenciální na rozdíl od integrální tloušťky  $\Delta$ , jejíž hodnotu definuje vztahem

$$\Delta = \frac{2}{C^* - C^0} \int_0^{\infty} (C^* - C) dx.$$

Definice integrální tloušťky difusní vrstvy je odvozena z diagramu znázorňujícího koncentrační průběh depolarisátoru, kdy u povrchu elektrody je udržována koncentrace  $C^0$  a uvnitř roztoku koncentrace  $C^*$ . Hodnota  $\Delta$  představuje v tomto diagramu odvěsnu pravoúhlého trojúhelníka, jehož druhá odvěsna je  $(C^* - C^0)$  a jehož plocha  $\frac{\Delta(C^* - C^0)}{2}$  se rovná ploše odpovídající

uvedenému integrálu. Hodnota  $\frac{q\Delta(C^* - C^0)}{2}$  udává pak počet molů  $n$  depolarisátoru, které při koncentračním rozdílu  $(C^* - C^0)$  přidifundují k povrchu  $q$  rovinné elektrody za čas  $t$ . Pro tento počet molů podle Fickova zákona platí:

$$-dn = Dq \int_0^t \frac{C^* - C^0}{\sqrt{\pi D t}} dt = \frac{2q}{\pi} (C^* - C^0) \sqrt{\pi D t} = \frac{q\Delta(C^* - C^0)}{2}$$

a tak mezi diferenciální a integrální tloušťkou difusní vrstvy získal Stackelberg [8] vztah:

$$\Delta = \frac{4}{\pi} \delta.$$

Téhož vztahu použil Stackelberg k odvození diferenciální tloušťky  $\delta$  difusní vrstvy pro kapkovou elektrodu s časově proměnným povrchem  $q$ . Hodnota  $\delta$  je určena v tomto případě integrální rovnicí:

$$\Delta = \frac{4}{\pi} \delta = \frac{2D}{q} \int_0^t \frac{q}{\delta} dt,$$

její řešení poskytuje pro  $\delta$  výraz v úplné shodě s Ilkovičovým odvozením, t. j.:

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7} \pi D t.}$$

Použití Stackelbergova vztahu mezi tloušťkami  $\delta$  a  $\Delta$  k odvozování koncentračního gradientu depolarisátoru u povrchu elektrody rozšířili ne zcela rigorózně Henke a Hans [9] i na ty případy, kdy přísun depolarisátoru k elektrodě je řízen nejen rychlostí difuze, ale též rychlostí chemické reakce, účastníci se výsledného elektrolytického děje. K této otázce se vrátíme, až bude v přehledu ukázána problematika polarografických limitních proudů, o jejichž velikosti rozhoduje společně s difusí rychlost reakce, produkující depolarisátor během depolarisačního děje.

Běžnou reakcí, která společně s difusí omezuje velikost polarografických limitních proudů, je rekombinace aniontů s vodíkovými ionty, jejíž rychlost se uplatňuje při irreversibilní polarografické redukci kyselin [10, 11]. Jde tu o reakci předřazenou vlastnímu elektrodovému ději, který se týká redukce kyselé formy. Podobně jsou elektrodovému ději předřazeny též některé chemické přeměny polarograficky inaktivních forem depolarisátoru na aktivní, jaké nastávají na př. při redukci formaldehydu [12, 13] nebo některých cukrů [14]. Vedle reakcí předřazených elektrodovému ději mohou mít vliv na velikost limitních proudů reakce vřazené do elektrodového děje, které se vyznačují tím, že během elektrolysy regenerují depolarisátor z jeho depolarisačního produktu. Sem patří především regenerace některých leukoform během jejich anodické oxydace v přítomnosti vodíku, rozpuštěného v roztoku koloidního palladia. Reakce anodicky oxydované leukoformy s aktivním vodíkem poskytuje opět původní leukoformu působící jako depolarisátor a zvyšuje tak její anodický limitní proud. Tento polarografický zjev objevil a správně vyložil v roce 1943 Wiesner [15] a obrátil tak, jakožto prvý, pozornost k vyhledávání a studování polarografických proudů řízených rychlostí jiných chemických reakcí. Z později objevených nebo vyložených reakcí, kterými je během elektrolytického děje obnovován původní depolarisátor, lze uvést regeneraci výšemocných komplexních [16] či volných [17] iontů železa nebo titanu [18] reakcemi s peroxydem vodíku, hydroxylaminem nebo jiným oxydačním činidlem. Podobně i účinek katalasy na limitní redukční proud kyslíku [19] spočívá v regeneraci kyslíku katalatickým rozkladem jeho depolarisačního produktu, t. j. peroxydu vodíku.

Reakce spočívající v přeměně produktu depolarisace na polarograficky inaktivní formu, které lze označit jako reakce následné elektrodovému ději, jsou samy o sobě bez vlivu na velikost limitního proudu a mohou způsobovat jen

posuny depolarizačních potenciálů, jak bylo na př. ukázáno na anodické oxydaci kyseliny askorbové [20] a jiných endiolů [21, 22].

Kinetice reakcí, které jsou příčinou irreversibility vlastního elektrodového děje a jejichž rychlostní konstanty jsou funkcí elektrodového potenciálu, bude věnována pozornost v diskusi o mechanismech elektrodových dějů.

Povšimněme si nyní výsledků, jaké byly odvozeny z polarografických měření pro rychlosti reakcí uvedených typů.

### *Reakce předřazené elektrodovému ději*

U polarograficky aktivních kyselin se zpravidla redukuje kyselá forma při pozitivnějším potenciálu než její disociovaná forma. V dostatečně kyselé oblasti pH, kde je v roztoku prakticky přítomna jen kyselá forma, objevuje se na křivce obvykle jen jedna katodická vlna. S rostoucím pH se výška této vlny postupně zmenšuje, kdežto při negativnějším potenciálu narůstá nová vlna, jež přísluší redukcii ionisované formy. Součet výšek obou vln zůstává konstantní a při dostatečně velkém pH zbude jen vlna negativnější. Tyto formy byly po prvé zevrubněji prostudovány u kyseliny pyrohroznové a fenyglyoxylové [11]. Křivka znázorňující závislost limitních proudů na pH odpovídá u jednosytných kyselin průběhu rovnovážné disociační křivky, je však proti ní posunuta k vyšším pH. To značí, že se redukční vlna kyselé formy objevuje ještě v oblasti pH, kde je již kyselina v roztoku prakticky zcela ionisována. V tom případě poskytují redukční proud jen ty molekuly, které se vytvářejí rekombinací aniontů s vodíkovými ionty v důsledku porušované disociační rovnováhy u povrchu elektrody podle reakce  $A^- + H^+ \rightarrow HA$ , a příslušný limitní proud je určen rychlostí rekombinace. V souhlase s bimolekulárním charakterem této reakce, jejíž rychlostní konstantu označíme  $k$ , lze tedy pro limitní proud  $\bar{i}_r$  jednoduše psát:

$$= \nu F 10^{-3} q \mu k [H^+] [A^-]_0,$$

kde  $\nu F$  značí počet coulombů připadajících na redukcii jednoho molu kyseliny,  $q$  povrch elektrody a  $\mu$  tloušťku vrstvy vymežující kolem elektrody efektivní reakční prostor. Faktorem  $10^{-3}$  je převeden objem reakčního prostoru na litry v souhlase s definicí koncentrací, které jsou rovněž vztahovány na litr. Udržujeme-li koncentraci vodíkových iontů na konstantní hodnotě dostatečným pufováním roztoku a dosadíme-li přibližně za koncentraci aniontu  $[A^-]_0$  u povrchu elektrody při dosažení limitního proudu z Ilkovičovy rovnice, získáme pro součin  $\mu k$  výraz:

$$\mu k = \frac{\bar{i}_r}{[H^+] (\bar{i}_d - \bar{i}_r)} 1,23 \sqrt{\frac{D}{t_1}},$$

v němž  $\bar{i}_d$  je celkový difusní proud odpovídající analytické koncentraci kyseliny. Jak ukázaly experimenty na kyselině pyrohroznové, fenyglyoxylové a na

dalších jednosytných kyselinách, vystihuje tento výraz závislost uvažovaných kinetických proudů na  $\text{pH}$  ve formě disociační křivky a má též formálně podobný tvar jako výraz pro disociační rovnováhu.

Výpočet samotné rychlostní konstanty na podkladě těchto zjednodušených představ byl umožněn teprve bližším určením tloušťky reakční vrstvy  $\mu$ . O té učinil první plausibilní předpoklad Wiesner [23] tím, že jí přisoudil význam průměrné dráhy, již urazí depolarisátor během své střední doby života. Střední doba života depolarisátoru je v tomto případě střední doba, po kterou setrvává kyselá forma v nedisociovaném stavu, a ta je definována reciprokou hodnotou rychlostní konstanty disociace nebo součinem rychlostní konstanty rekombinace a disociační rovnovážné konstanty  $\left(\tau = \frac{1}{k'} = \frac{1}{kK}\right)$ . S použitím statistického vztahu Einsteina a Smoluchowského pro střední dráhu částice uraženou za dobu  $\tau$  definoval Wiesner tloušťku reakční vrstvy vztahem:

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{2kK}}.$$

Tato definice odpovídá pozdějšímu rigorosnímu odvození až na faktor 2 ve jmenovateli zlomku pod odmocninou. Dosazením za tloušťku vrstvy s touto opravou do rovnice pro  $\mu k$  dostaneme pro rychlostní konstantu rekombinace velmi jednoduchý výraz:

$$k = \left[ \frac{i_r}{[\text{H}^+](i_d - i_r)} \right]^2 1,51 \frac{K}{i_1}.$$

Rychlostní konstanty rekombinace studovaných kyselin se pohybují v řádu  $10^6$  až  $10^{13} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a jsou blízké hodnotám, k jakým dospěla rigorosnější řešení. Tato řešení definují problém systémem diferenciálních rovnic, které popisují veškeré koncentrační změny v okolí elektrody vyvolané odčerpáváním rekombinovaného depolarisátoru na povrchu elektrody. Z těchto rovnic lze odvodit výraz pro výsledný látkový tok depolarisátoru, k němuž přispívá jak difuze, tak reakce. Tím odpadla potřeba vymezení fiktivního reakčního prostoru, který se ve skutečnosti plynule vytrácí směrem dovnitř roztoku. V prvním z těchto řešení [24], které bylo podáno v roce 1947, nebyla shoda teoretických výpočtů daleko tak uspokojivá co do závislosti limitních proudů na  $\text{pH}$ , jaká byla shledána u řešení zjednodušeného. Při studiu limitních redukčních proudů kyseliny fenyglyoxylové na rtuťové tryskové elektrodě však zjistil Koryta [25], že vztah pro látkový tok depolarisátoru odvozený v práci Kouteckého a Brdičky [24] pro limitní proudy na tryskové elektrodě vyhovuje uspokojivě experimentům. Z toho bylo možno usuzovat, že pozorované odchylky na rtuťové kapkové elektrodě souvisí s tím, že při výpočtu limitních proudů nebyl správně vystižen vliv relativního pohybu rtuťové elektrody proti roztoku. Ko-

rekce na tento vliv byla sice provedena, ale až ve výsledku, použitím stejného korekčního faktoru, t. j.  $\sqrt{7/3}$ , jaký našel Ilkovič [1, 2] při odvození rovnice pro difusní proud. Užití tohoto korekčního faktoru na kinetické proudy nebylo však nijak opodstatněné, neboť u prakticky ryzích kinetických proudů se tento korekční faktor blíží jedné.

Když pak Koutecký [26] zavedl Ilkovičův korekční člen do původního systému diferenciálních rovnic, k jejichž řešení použil metody bezrozměrných parametrů, dostal závislost limitních proudů na pH, vyhovující plně pozorované závislosti. Tuto funkci, kterou lze vyčíslit jen pomocí mocninových řad, nahradil aproximační formulí s chybou nepřesahující jedno procento. Aproximační formule je až na malou numerickou odchylku shodná s formulí získanou předvedeným zjednodušeným odvozením a zní:

$$k = \left[ \frac{i_r}{[H^+](i_d - i_r)} \right]^2 1,31 \frac{K}{t_1}$$

Nezávisle na pracích Kouteckého se pokusili o přesné řešení tohoto problému s ohledem na růst kapkové elektrody jinou cestou Henke a Hans [9]. Na podkladě představy, že rekombinace kyselé formy odčerpávané elektrodovým dějem probíhá ve velmi tenké reakční vrstvě kolem elektrody, do níž přívod ionisované formy z roztoku je řízen jen její difusí, popsali takto definované koncentrační pole diferenciální rovnicí s příslušnými krajovými a počátečními podmínkami nejprve pro rovinnou elektrodu. Kompletním řešením provedeným Laplaceovou transformací získali rovnici pro  $C = f(x, t)$  a pro koncentrační gradient ionisované formy  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ , rozhodující o redukčním proudě kyselé formy. Jejich výsledné rovnice jsou shodné s rovnicemi odvozenými v práci Kouteckého a Brdičky [24]. Těmito rovnicemi pak vyjádřili diferenciální  $\delta$  a integrální  $\Delta$  tloušťku difusní vrstvy. Za předpokladu, že Stackelbergův vztah  $\Delta/\delta = 4/\pi$  odvozený pro čistou difuzi platí i v případě, kdy o látkovém toku spolurozhoduje chemická reakce, použili k výpočtu koncentračního gradientu na kapkové elektrodě svrchu uvedené Stackelbergovy integrální rovnice. Tím získali výraz pro kinetický proud korigovaný na pohyb elektrody proti roztoku, který vyhovuje zcela uspokojivě experimentálním datům. Nicméně použití Stackelbergovy integrální rovnice není v tomto případě zcela oprávněné, neboť lze ukázat, že limitováním výrazů, které odvodili Henke a Hans [26] pro poměr  $\Delta/\delta$  získáme hodnotu  $4/\pi$  jen pro případ čistého difusního proudu, kdežto pro kinetický proud vychází pro něj hodnota  $\pi/2$ . Shoda s experimenty vyplývá z blízkosti obou mezních hodnot (t. j. 1,273 a 1,571). Ostatní práce zabývající se teoretickou stránkou tohoto problému [27, 28] odpovídají v zásadě řešením, jaká byla podána u nás.

U dvojsytných kyselin, kde byl problém rychlosti rekombinace řešen rovněž způsobem zjednodušeným [29] i rigorosním [30], byl získán pro prvou rychlostní konstantu rekombinace výraz shodný opět až na numerický faktor, t. j. při rigorosním řešení

$$k = \left[ \frac{i_r}{i_d - i_r} \cdot \frac{[\text{H}^+] + K_2}{[\text{H}^+]^2} \right]^2 \cdot 1,31 \frac{K_1}{t_1},$$

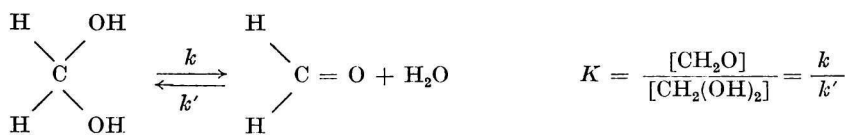
v němž vystupuje hodnota druhé disociační konstanty. Objevují-li se kinetické proudy nedisociované kyseliny v kyselejší oblasti, než je oblast, v níž dochází k disociaci druhého stupně, t. j. kdy  $[\text{H}^+] \gg K_2$ , stává se výraz pro  $k$  totožný s výrazem předešlým. Jsou-li však tyto proudy v alkaličtější oblasti, kdy naopak platí  $[\text{H}^+] \ll K_2$ , nabývá křivka znázorňující závislost kinetických limitních proudů na  $\text{pH}$  dvojnásobné strmosti, což je v úplné shodě s experimenty provedenými na kyselině fumarové, maleinové, citrakonové [29] a ftalové [31]. Rigorosní řešení Kouteckého [32] přihlíží i k nerovnosti těchto koeficientů, kterou je poněkud modifikován jak průběh limitních proudů v závislosti na  $\text{pH}$ , tak i vypočtená hodnota rychlostní konstanty. Markantněji se projevuje tento vliv při rekombinaci dvojmocného aniontu, pokud ji lze polarograficky sledovat na redukcí jednomocného aniontu, jak je tomu na příklad u kyselin maleinové, citrakonové a ftalové.

Při posuzování spolehlivosti vypočtených konstant je třeba zaujmout stanovisko ještě k jedné zásadní otázce. V diferenciálních rovnicích, kterými je definován problém difuze a interakce reakčních složek při odčerpávání depolarisátorů na elektrodě, jsou popisovány veškeré děje jako spojitě až k povrchu elektrody. Stane-li se však při velkých rychlostech rekombinace koncentrační gradient u povrchu elektrody tak strmým, že tloušťka reakčního prostoru depolarisátoru dosahuje molekulárních rozměrů, nelze děje u povrchu elektrody již více považovat za spojitě. Proto v takových případech může být výpočet rychlostních konstant pochybný. Omezení jeho platnosti lze zhruba odhadnout podle hodnoty  $\mu = \sqrt{D/kK}$ , která udává efektivní tloušťku reakční vrstvy a která by při uvažování spojitěho děje neměla klesnout na řád molekulárních rozměrů. Poněvadž hodnota difusního koeficientu  $D$  bývá řádu  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , nemá součin  $kK$ , který vyjadřuje rychlostní konstantu disociace, překročit hodnotu  $10^8 \text{ s}$ . Není-li splněna tato podmínka, nelze nijak zaručit správnost výpočtu rychlostní konstanty rekombinace, nehledě k tomu, že celý rekombinační děj pak probíhá přímo u povrchu elektrody, kde je nadto pod vlivem silného elektrického pole.

Stejně povahy jako při rekombinaci kyselin jsou limitní kinetické proudy, při nichž se polarograficky aktivní depolarisátor vytváří z inaktivní formy,

s níž je v mobilní rovnováze. Odčerpáváním aktivní formy depolarisátoru se při elektrodovém ději tato rovnováha ustavičně porušuje a výsledný proud pak závisí na rychlosti reakce, jakou je nahrazován odčerpaný depolarisátor. Jde tedy o případy, na které lze při kinetickém hodnocení příslušných reakcí aplikovat stejný postup, jakého se použilo k vyjádření rychlostních konstant rekombinace. Za příklad lze uvést polarografickou redukcí formaldehydu [12]. Jeho katodické limitní proudy jsou mnohonásobně menší, než jaké by odpovídaly očekávanému difusnímu proudu pro dvouelektronovou redukcí, a při tom jeví charakteristickou závislost na pH. V neutrálních roztocích jsou velmi malé a zvětšují se plynule s rostoucím pH až do zřetelného maxima při pH 13,2, po jehož dosažení opět klesají. Příčina, proč redukční limitní proudy nedosahují hodnoty difusního proudu, byla nalezena v tom, že se hydratované molekuly formaldehydu, v nichž je voda vázána konstitučně, nemohou přímo redukovat. Tyto hydratované molekuly formaldehydu, jež svou strukturou odpovídají methylen glykolu, jsou ve vodných roztocích v rovnováze s molekulami nehydratovanými, jež mají volnou karbonylovou skupinu a jsou redukovatelné. Rovnováha je však silně posunuta na stranu hydratované formy a tak je koncentrace volné aldehydické formy v roztoku prakticky zanedbatelná. Koncentrační poměr obou forem je přibližně  $1 \cdot 10^4$ . Odčerpává-li se aldehydická forma redukcí, porušuje se hydratační rovnováha a redukční proud je omezován rychlostí dehydratace. Vzrůst limitních proudů směrem k alkalickým pH odpovídá tedy vzrůstu dehydratační rychlosti, což ukazuje, že jde o basicky katalysovanou reakci. V dostatečně alkalické oblasti, kde dochází k disociaci formaldehydu a vzniká neredukovatelný anion, zmírňuje se vzrůst proudu pro stálý úbytek nedisociované hydratované formy, který posléze převládne nad rostoucí dehydratační rychlostí, a proud počne klesat.

Dynamicou rovnováhu mezi hydratovanými a volnými molekulami formaldehydu



charakterisuje rovnovážná konstanta  $K$  určená poměrem pseudomonomolekulárních rychlostních konstant  $k$  a  $k'$  pro dehydrataci a hydrataci. Obě tyto konstanty jsou funkcemi koncentrace basických katalysátorů. Použijeme-li představy reakční vrstvy obklopující elektrodu do vzdálenosti  $\mu$ , kterou definujeme opraveným Wiesnerovým vztahem, t. j.  $\mu = \sqrt{\frac{D\bar{K}}{k}}$ , kde  $\frac{K}{k} = \frac{1}{k'}$  značí střední dobu života nehydratované molekuly formaldehydu, dostaneme



pro rychlostní konstantu dehydratace podobný výraz jako pro rychlostní konstantu rekombinace, t. j.

$$k = \left[ \frac{\bar{i}_r}{\bar{i}_d - \bar{i}_r} \right]^2 \frac{1,53}{Kt}.$$

V tomto vztahu značí  $\bar{i}_d$  hypotetický difusní proud, jaký by odpovídal analytické koncentraci formaldehydu. Konstanta  $k$ , charakterisující rychlost výsledného dehydratačního děje, závisí v oblasti basické katalysy na koncentraci všech basí přítomných v roztoku a je definována vztahem:

$$k = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \Sigma k_{\text{B}} [\text{B}] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}].$$

Rigorosní řešení, vycházející ze systému diferenciálních rovnic, vede i v tomto případě prakticky k stejným výsledkům jako uvedené řešení přibližné. Zcela shodné výsledky odvozené oběma řešeními se získají jen pro velmi malé hodnoty poměru  $\bar{i}_r/\bar{i}_d$ , pro který souhlasně dospívají ke vztahu:

$$\frac{\bar{i}_r}{\bar{i}_d - \bar{i}_r} = 0,81 \sqrt{kKt_1}.$$

Podle přibližného řešení by měla uvedená formule platit pro libovolný poměr  $\bar{i}_r/\bar{i}_d$  až do jeho jednotkové hodnoty. V přesném řešení se však koeficient u členu  $\sqrt{kKt_1}$  poněkud zvětšuje se zvětšováním poměru; pro hodnoty tohoto poměru mezi 0,2 až 0,8 udržuje se koeficient u členu  $\sqrt{kKt_1}$  na hodnotě 0,873.

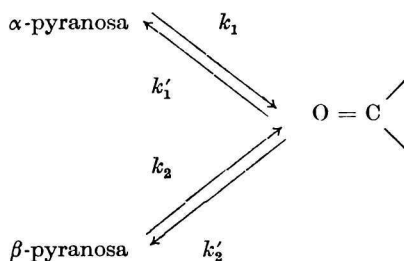
Nově provedená experimentální revise kinetických proudů formaldehydu [33] a jejich vyhodnocení podle přesného řešení poskytuje pro katalytické konstanty při 20 °C tyto hodnoty:

$$k_{\text{OH}^-} = 5,8 \times 10^3, \quad k_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 13, \quad k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = 0,15,$$

jestliže přijmeme pro rovnovážnou konstantu mezi nehydratovanou a hydratovanou formou formaldehydu hodnotu  $K = 10^{-4}$ . Pro thermodynamickou kyselou disociační konstantu formaldehydu plyne z polarografických dat při 20 °C hodnota  $pK = 13,6$ .

Vztahy pro kinetické limitní proudy formaldehydu platí též pro kinetické proudy, pozorované při redukci kyseliny dehydroaskorbové [34] a některých aldehydických cukrů [14, 35]. Také tyto sloučeniny poskytují při polarografické redukci podobně jako formaldehyd vesměs nižší limitní proudy, než jaké by odpovídaly podle své koncentrace difusním proudům. Tak jako ve vodných roztocích formaldehydu převládá jeho hydratovaná forma, která je polarograficky inaktivní, tak v roztocích aldolů a ketolů převládají polarograficky inak-

tivní formy cykloacetátové, které jsou v rovnováze s polarograficky redukovatelnou formou karbonylovou pravděpodobně podle schematu



Limitní proudy jsou tedy omežovány výslednou rychlostí, s jakou se tvoří karbonylová forma s otevřeným kruhem z forem cykloacetátových. Tento výklad limitních proudů u cukrů byl po prvé podán v roce 1947 Wiesnerem [14], který stanovil pro několik aldós součiny výsledné rychlostní konstanty  $k$  a tloušťky reakční vrstvy  $\mu$  a ukázal, že hodnoty  $\mu k$  rostou ve stejné řadě jako rychlost mutarotace.

To potvrzuje i později rozšířená řada [35], v níž byly porovnávány součiny  $\mu k$  u těchto aldós:

glukosa < manosa < galaktosa < xylosa < arabinosa.

Odvození všech rychlostních konstant u polarografických proudů na podkladě výše uvedeného schematu podali před nedávnem Los a Wiesner [36] pro glukosu. Tito autoři si povšimli, že kinetický limitní proud čerstvě rozpuštěné  $\alpha$ -glukosy klesá pozvolna s časem, až po několika minutách nabude konstantní hodnoty. Tento stav odpovídá dosažení rovnováhy mezi  $\alpha$ - a  $\beta$ -formou glukosy a výsledný střední limitní proud, který je omezen rychlostí, s jakou se tvoří polarograficky redukovatelná karbonylová forma současně z  $\alpha$ - a  $\beta$ -glukosy, je dán rovnicí:

$$i_r = 2F 10^{-3} \bar{q} \sqrt{\frac{D}{k'_1 + k'_2}} (k_1 C_\alpha + k_2 C_\beta),$$

kde  $\bar{q}$  je střední povrch kapkové elektrody,  $D$  difusní koeficient glukosy a  $C_\alpha$  a  $C_\beta$  rovnovážné koncentrace  $\alpha$ - a  $\beta$ -glukosy.

Ze závislosti kinetického proudu na čase při přeměně  $\alpha$ -glukosy na  $\beta$ -glukosu ve fosfátovém pufru stanovili autoři rychlostní konvenční konstantu mutarotace, která souvisí s uvažovanými rychlostními konstantami vztahem

$$k = \frac{k_1 k'_2 + k'_1 k_2}{k'_1 + k'_2} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Použitím známé hodnoty pro rovnovážnou konstantu  $\alpha$ -a  $\beta$ -glukosy, pro kterou platí:

$$\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{k_1 k'_2}{k'_1 k_2} = 1,74,$$

odvodili Los a Wiesner pro jednotlivé rychlostní konstanty ve fosfátovém pufru hodnoty:

$$k_1 = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad k_2 = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \quad k'_1 = 69 \text{ s}^{-1}; \quad k'_2 = 37 \text{ s}^{-1}.$$

Z těchto hodnot zároveň vyplývá, že rovnovážná koncentrace polarograficky redukovatelné karbonylové formy činí 0,003% celkové glukosy.

Složitějším případem předřazené reakce, který se podařilo objasnit teprve nedávno, je rozpad inaktivního dimeru na polarograficky aktivní monomer. Tento děj se uplatňuje při redukci i oxidaci aniontu kyseliny hydrosiřičité v alkalickém prostředí [37]. Jde o nový typ předřazené reakce, která je bimolekulární, a proto bude o něm podrobněji pojednáno v samostatném sdělení.

### *Reakce vřazené do elektrodového děje*

Přejdeme nyní k limitním proudům řízeným reakcemi, které regenerují depolarisátor z produktu jeho depolarisace a které jsou vřazeny do elektrodového děje. Způsob přibližného vyjádření rychlostní konstanty v takovém případě byl po prvé ukázán na katalysované elektroredukcí peroxydu vodíku v přítomnosti heminu [16].

Nepatrné množství heminu způsobuje při dvojstupňové polarografické redukci kyslíku v pufovaných roztocích posun části redukční vlny peroxydu vodíku k pozitivnějším potenciálům. Výška takto vzniklé vlny, jež se tvoří na útraty vlny peroxydové, vzrůstá s koncentrací heminu, až dosáhne výšky původní vlny peroxydové. Poněvadž tato posunutá redukční vlna vzniká v oblasti potenciálu, v níž se trojmocné železo, komplexně vázané v heminu, redukuje na elektrodě na dvojmocné, lze předpokládat, že se dvojmocná forma heminu oxyduje peroxydem vodíku zpět na trojmocnou a že o velikosti proudu rozhoduje rychlost této oxydace.

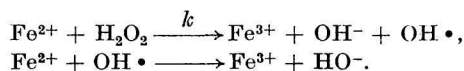
Použijeme-li zjednodušené představy o reakčním prostoru kolem elektrody, lze z polarografických dat přímo určit součin tloušťky reakční vrstvy  $\mu$  a příslušné bimolekulární rychlostní konstanty  $k$ , pro který platí:

$$\mu k = \frac{\bar{i}_r}{C(\bar{i}_d - \bar{i}_r)} 1,23 \sqrt{\frac{D}{t_1}},$$

kde  $\bar{i}_d$  je difusní proud a  $D$  difusní koeficient peroxydu vodíku. Tento vztah vyhovuje dobře experimentálním datům, ale nesnáze působí v tomto případě

vyjádření hodnoty  $\mu$ . Přesné řešení na podkladě diferenciálních rovnic, které jsou nelineární, nebylo dosud provedeno.

Příznivější podmínky pro výpočet rychlostní konstanty u reakcí tohoto typu na podkladě limitních proudů jsou u roztoků, které již předem obsahují peroxid, a to v takovém nadbytku, že jeho koncentrace i v okolí elektrody zůstává během reakce prakticky konstantní. Takový případ byl studován na limitních proudech železitých iontů, které se katodicky redukuji na železnaté ionty. Je-li v elektrolysovaném roztoku přítomen peroxid vodíku v dostatečném nadbytku, zvyšují se původní difusní proudy železitých iontů o kinetický proud, jenž závisí na rychlosti, s jakou oxidyje peroxid železnaté ionty vznikající na elektrodě [17]. Reakce železnatých iontů s peroxidem vodíku byla s kinetického hlediska prostudována přímými metodami a tak byla zároveň umožněna kontrola hodnoty rychlostní konstanty, odvozené z polarografických dat. Tato reakce je konsektivní a probíhá ve dvou stupních



Rychlost výsledné reakce, v níž jedna molekula peroxydu oxidyje celkem dva ionty železnaté, je určena rychlostí prvního stupně, neboť druhý stupeň, jenž je reakcí radikálovou, je podstatně rychlejší.

Vzhledem k nadbytku peroxydu, jímž je udržována konstantní jeho koncentrace i v reakční vrstvě kolem elektrody, je střední doba života železnatých iontů v přítomnosti peroxydu nyní přesně definována vztahem:

$$\tau = \frac{1}{2k [\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

Tohoto vztahu lze již principiálně použít k vymezení tloušťky reakční vrstvy ve smyslu Wiesnerovy představy, pro niž v tomto případě platí:

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{2k [\text{H}_2\text{O}_2]}}.$$

Dosadíme-li tento výraz pro  $\mu$  do vztahu pro složku výsledného limitního proudu  $\bar{i}_r$ , jež je dána rychlostí oxydace železnatých iontů peroxidem v okolí elektrody, a vyjádříme-li příslušnou koncentraci železitých iontů difusním proudem  $\bar{i}_d$ , jaký odpovídá celkové koncentraci železitých iontů v roztoku, dostaneme pro poměr těchto proudů jednoduchý vztah:

$$\frac{\bar{i}_r}{\bar{i}_d} = 0,81 \sqrt{2k [\text{H}_2\text{O}_2] t_1},$$

který určuje hodnotu rychlostní konstanty  $k$  (srov. [39]).

Od tohoto zjednodušeného výpočtu lze ovšem očekávat uspokojivé výsledky, jen pokud jsou rychlosti reakce omezující výsledný limitní proud dostatečně velké. Proto v případě oxydace volných železnatých iontů peroxydem vodíku, pro niž má rychlostní konstanta poměrně malou hodnotu ( $78/\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ), nemohlo vést zjednodušené řešení k cíli. Zato však rigorosní řešení problému, provedené Kouteckým [38] a použité Pospíšilem [39] poskytlo pro rychlostní konstantu odvozenou z limitních proudů stejnou hodnotu, jaká byla stanovena přímým měřením uvažované reakční rychlosti. K podobnému teoretickému řešení, ne však tak přesnému, dospěli nezávisle Delahay a Stiehl [40] a Miller [41].

Poměr  $\bar{i}_r/\bar{i}_d$  lze podle rigorosního řešení vyjádřit rovnicí jako funkci výrazu  $2k [\text{H}_2\text{O}_2]t_1$ , která je však daleko složitější než v zjednodušeném řešení. Při vyšetřování vlastností této funkce zjistil Koutecký [38], že pro velké hodnoty výrazu  $2k [\text{H}_2\text{O}_2]t_1$  ( $> 10$ ) lze tuto funkci aproximovat asymptotou, jejíž rovnice zní:

$$\frac{\bar{i}_r}{\bar{i}_d} = 0,81 \sqrt{2k [\text{H}_2\text{O}_2]t_1} - 1.$$

Při ještě větších rychlostech, kdy i jednotka na pravé straně rovnice je zanedbatelná, poskytuje rigorosní řešení stejný výsledek jako řešení zjednodušené.

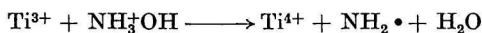
Jak bylo ukázáno, vznikají při reakci volných či komplexních železnatých iontů s peroxydem vodíku intermediárně hydroxylové radikály. Pokud není peroxyd ve větším nadbytku, oxydují tyto radikály další železnaté ionty. Při nadbytku peroxydu způsobují jeho rozklad řetězovým mechanismem, nebo mohou také reagovat s některými jinými sloučeninami přidanými do roztoku.

Vliv těchto radikálových reakcí se projevuje i na limitních kinetických proudech, příslušejících redukci železnatých iontů v přítomnosti peroxydu vodíku. Obsahuje-li elektrolysovaný roztok ještě nějakou látku, která ochotně reaguje s radikály OH, dochází ke snížení původního kinetického proudu, neboť tyto radikály, které původně oxydovaly železnaté ionty, jsou nyní odčerpávány jinou reakcí. Tento zjev popsali ponejprve Kolthoff a Parry [17] pro reakci radikálů OH s akrylonitrilem; jeho podrobnější objasnění, zhodnocení a rozpracování provedl nedávno Matyska [42].

Sledováním vlivu koncentrace jednotlivých reakčních složek a vlivu pH na velikost kinetického proudu železitých iontů vyšetřil, jak se tento proud mění přidávkem akrylonitrilu či jiných monomerů, a poukázal na možnosti hodnocení reaktivity některých ve vodě rozpustných monomerů s radikály OH. Když pak dále studoval reaktivitu monomerů ve vodných roztocích ethanolu, zjistil, že kinetické proudy železitých iontů jsou nižší než v roztocích bez ethanolu, a že se na polarografické křivce tvoří vlna acetaldehydu. Limitní

proud této vlny, který je přibližně ekvivalentní úbytku limitního proudu vlny peroxydové, je mnohem vyšší než pokles limitního proudu železitých iontů. Z toho je patrné, že jde o řetězovou oxydaci ethanolu peroxydem vodíku, kterou iniciují radikály OH. Tuto řetězovou reakci lze potlačit, přidává-li se do roztoku monomer, který odčerpává radikály OH. Tohoto zjevu využívá rovněž Matyska k porovnávání reaktivit různých monomerů s radikály OH.

K podobnému typu, jako je reakce železnatých iontů s peroxydem vodíku, patří reakce titanitých iontů s hydroxylaminem [18]. Také pro tuto reakci lze odvodit hodnotu rychlostní konstanty z kinetických proudů, jež vznikají při polarografické redukci titaničitých iontů v přítomnosti hydroxylaminu. Ionty titanité, vznikající při elektroredukci, jsou oxydovány hydroxylaminem na ionty titaničité podle reakce:



a tak dochází k zvyšování limitních proudů titaničitých iontů.

Také v tomto případě byla rychlostní konstanta odvozena z polarografických dat v dokonalé shodě s hodnotou získanou přímým měřením reakční rychlosti. Analogicky byla vypočtena rychlostní konstanta oxydace železnatých iontů v triethanolovém komplexu hydroxylaminem [43].

Velmi zajímavý a důležitý je nedávný nález Tenyglův [44], který zjistil, že malá množství titaničitých iontů se projeví při polarografické elektrolyse nadměrnou vlnou, je-li v roztoku zároveň přítomen chlorečnan. Jde tu o obdobný zjev jako v předešlém případě, kdy titanité ionty, vznikající při katodické redukci, jsou chlorečnanem oxydovány zpět na titaničité. Toto zjištění je významné též pro analytické stanovení chlorečnanů, které jsou jinak polarograficky inaktivní. Podobným způsobem se chovají i jiné anionty (na př.  $\text{BrO}_3^-$ ).

Posléze se zmíním ještě o dvou reakcích vřazených do elektrodového děje, pro něž odvození rychlostních konstant z limitních proudů vyžadovalo speciálního řešení. Je to polarografická redukce kyslíku v přítomnosti katalasy [45] a redukce uranylových kationtů [46—48].

V přítomnosti nepatrných množství katalasy se zvyšuje prvá redukční vlna kyslíku [19]. To je způsobeno rozkladem peroxydu vznikajícího u elektrody katodickou redukcí kyslíku, při čemž dvě molekuly  $\text{H}_2\text{O}_2$  regenerují jednu molekulu  $\text{O}_2$ . Zvýšení limitního proudu kyslíkové vlny tedy závisí na rychlosti katalatického rozkladu peroxydu a ta je definována bimolekulární kinetickou rovnicí. Přibližné řešení vycházející z představy reakční vrstvy — kdyby byly pro jeho použití splněny předpoklady — by poskytlo pro příslušnou rychlostní konstantu výraz:

$$\frac{2 \bar{i}_r}{i_d - i_k} = 0,81 \sqrt{k [\text{kat}] t_1}$$

v němž  $\bar{i}_d$  je normální difusní proud kyslíku a  $\bar{i}_r$  je složka odpovídající zvýšení proudu vyvolanému katalasou. V tomto výrazu byla střední doba života peroxydové molekuly v přítomnosti katalasy definována hodnotou  $1/k$  [kat] a tloušťka reakční vrstvy hodnotou  $\sqrt{D/k}$  [kat]. Koncentrace katalasy, které způsobují zvýšení kyslíkových limitních proudů, jsou však příliš malé, takže skutečné rychlosti rozkladu peroxydu ještě nedosahují hodnot, jakých je třeba, aby tloušťka reakční vrstvy byla řádově menší než tloušťka difusní vrstvy, což je, jak víme, nutný požadavek pro použitelnost zjednodušeného řešení.

Rigorosní řešení Kouteckého [45] pro tento případ vyjadřuje poměr celkového limitního proudu k difusnímu proudu kyslíku jako složitou funkci součinu  $k$  [kat]  $t_1$ , z níž pro hodnoty součinu od 0 do 10 plyne aproximační formule:

$$\frac{\bar{i}_d}{\bar{i}_1} = 1,25 + \frac{7,42}{k[\text{kat}]t_1}.$$

Rychlostní konstanta počítaná podle této formule, jež pro daný preparát měla hodnotu  $1,7 \cdot 10^7 \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  se dokonale shodovala s hodnotou stanovenou přímým měřením. Asymptotické řešení pro velké hodnoty součinu  $k$  [kat]  $t_1$  vede opět k formuli prakticky shodné s formulí odvozenou na podkladě zjednodušených řešení.

Poslední příklad kinetických proudů se týká polarografické redukce uranylových kationtů na nestálou pětimocnou formu uranu, která rychle dismutuje zpět na ionty uranylové a ionty uraničité podle schematu  $2 \text{U}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{U}^{\text{IV}} + \text{U}^{\text{VI}}$ . Proto nemá limitní proud, odpovídající redukci šestimocné formy na pětimocnou, povahu difusního proudu, ale je zvýšen o kinetický proud závislý na rychlosti dismutace. V tom je analogie se zvyšováním kyslíkového redukčního proudu vlivem katalasy, neboť rozklad peroxydu vznikajícího katodickou redukcí kyslíku je vlastně dismutace dvou molekul peroxydu na molekulu původního depolarisátoru, t. j. kyslíku, a na molekulu vody. Příklad polarografické redukce uranylových iontů je však o to složitější, že jeho rigorosní zpracování vyžaduje řešení systému nelineárních diferenciálních rovnic. Avšak i tento problém byl nedávno teoreticky úspěšně rozřešen [47]. Teoreticky odvozené závislosti limitních proudů na koncentraci uranylových a vodíkových iontů souhlasí s polarografickými experimenty a vypočítané rychlostní konstanty dismutace [48] se dobře shodují s hodnotami získanými přímým měřením ( $140 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

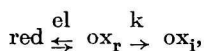
#### *Reakce následné k elektrodovému ději*

Zbývá pojednat o reakcích následných k elektrodovému ději, při nichž primární produkt depolarisace přechází chemickou reakcí na polarograficky inak-

tivní formu. Jestliže tento primární produkt depolarisace je v dokonalé mobilní rovnováze s původním depolarisátorem a jestliže jeho konverse na inaktivní formu je dostatečně rychlá, podržuje příslušná depolarisační křivka prakticky charakter reversibilní vlny s thermodynamickým sklorem, ale je posunuta vzhledem k potenciálové ose podle rychlosti konverse a doby kapky [20, 49, 50].

Konkrétním příkladem je anodická oxydace kyseliny askorbové [20, 49] a jiných endiolových sloučenin [21, 22, 50], při níž nejprve vzniká elektroaktivní diketoforna, která pravděpodobně hydratací přechází rychle na formu inaktivní.

Není-li inaktivace uvažována jako zvrtný děj, jak to činí na př. Kern [51, 52] ve svém reakčním schématu:



kde red a  $\text{ox}_r$  jsou elektroaktivní formy redukované a oxydované součásti redox systému a  $\text{ox}_i$  forma inaktivní, lze proudovou intenzitu  $\bar{i}$  podle přibližného řešení [51, 53] vyjádřit vztahy:

$$2F\bar{q} \cdot 10^{-3} \mu k [\text{ox}_r]_0 = \bar{i}_d - \kappa [\text{red}]_0.$$

Dosazením za tloušťku reakční vrstvy  $\mu = \sqrt{\frac{D_0}{k}}$  a za Ilkovičovu konstantu  $\kappa$  získává Kern rovnici depolarisační křivky ve tvaru:

$$\pi = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} - \frac{RT}{2F} \ln 0,81 \sqrt{\frac{D_0}{D_r} kt_1},$$

v níž za předpokladu rovnosti difusních koeficientů oxydované a redukované formy  $D_0 = D_r$  plyne pro polarografický půlplnový potenciál výraz:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln 0,81 \sqrt{kt_1}.$$

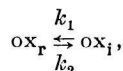
K analogickému výrazu pro uvažované depolarisační schema dospěl předtím Koutecký [54] na podkladě přesného řešení problému pro rovinnou elektrodu. Pro potenciál definovaný okamžitým proudem dostal u členu  $\sqrt{kt}$  faktor 0,435\* ve shodě s řešením, které později provedl nezávisle stejným způsobem Kern [52]. Pro potenciály definované průměrnými proudy dostává Kern pro tento faktor hodnotu 1/0,65, t. j. 1,54. V obou řešeních pro rovinnou elektrodu není však správně obrácen zřetel k růstu kapky, jak se již ukázalo při řešení problému rekombinace iontů u kyselin. Proto též experimentálně pozor-

\*) Ve formulí (20) udal Koutecký [54] omylem hodnotu  $-\ln 0,435$  hodnotou  $-\log 0,435$ , takže v této formulí místo čísla 0,3665 má být 0,8325.



vaný tvar polarografické vlny nemůže být v uspokojivé shodě s takto odvozenou rovnicí depolarisační křivky (srov. [52]).

V úplné shodě s experimenty je teprve nové odvození Kouteckého [55], v němž je vliv růstu kapky respektován přímo v diferenciálních rovnicích. V tomto přesném řešení uvažuje zároveň Koutecký konversi aktivní formy na inaktivní jakožto děj zvratný, t. j.:



jehož rovnováha, definovaná konstantou  $K = \frac{[\text{ox}_i]}{[\text{ox}_r]} = \frac{k_1}{k_2}$ , je značně posunuta na stranu inaktivní formy. Za předpokladu, že konverse na inaktivní formu probíhá s velikou rychlostí, dostal Koutecký pro závislost průměrných proudů na depolarisačním potenciálu s použitím aproximační formule pro výslednou tabelovanou funkci  $\frac{\bar{i}}{i_d}$  rovnicí:

$$\pi = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d - i}{i} - \frac{RT}{2F} \ln 0,87 \sqrt{\frac{D_0}{D_r} k_1 t_1},$$

kteřá je až na faktor 0,87 totožná s rovnicí odvozenou přibližným řešením.

Tato rovnice správně vystihuje nejen posun půlvlnového potenciálu s dobou kapky, ale zároveň ukazuje, že tvar depolarisační vlny má znaky vlny reversibilní.

Poněvadž pro normální rovnovážný redox potenciál  $\pi_\infty^0$ , měřený na stálé elektrodě, platí (srov. [20]):

$$\pi_\infty^0 = \pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln (1 + K),$$

lze posuny polarografických depolarisačních potenciálů porovnávat s těmito měřitelnými rovnovážnými potenciály. Při zanedbání jedničky proti velké hodnotě  $K$  a při položení  $D_0 = D_r$  dostaneme pro půlvlnový potenciál:

$$\frac{\pi_1}{2} - \pi_\infty^0 = - \frac{RT}{2F} \ln 0,87 \frac{\sqrt{k_1 t_1}}{K}.$$

Z tohoto řešení uvažujícího zvratnost konverse nutně vyplývá polarografická redukovatelnost inaktivní oxydované formy přes její aktivní formu. Příslušné kinetické redukční proudy popsali bez jakýchkoli početních závěrů Ono, Takagi a Wasa [34].

Při této redukci představuje konverse inaktivní oxydované formy na aktivní formu reakci předřazenou elektrodovému ději, a proto lze katodické limitní proudy  $\bar{i}'_r$  vyjádřit formulí:

$$\frac{i'_d - i'_r}{\bar{i}'_r} = 0,87 \sqrt{\frac{k_2 t_1}{K}} = 0,87 \frac{\sqrt{k_1 t_1}}{K},$$

v níž  $\bar{i}'_d$  je hypotetický difusní proud kyseliny dehydroaskorbové. Pravá strana formule však zároveň definuje posun půlvolného anodického potenciálu vzhledem k normálnímu rovnovážnému potenciálu na stálé elektrodě a tak lze psát:

$$\pi_{\frac{1}{2}} - \pi_{\infty}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i'_d - i'_r}{\bar{i}'_r}.$$

Potenciálním posunem anodické vlny vzhledem k rovnovážným potenciálům je tedy jednoznačně určena hodnota katodického limitního proudu kyseliny dehydroaskorbové. Stejný vztah lze odvodit i z přibližného řešení používajícího heterogenních rychlostních konstant, kterých použil Vavřín [20] k vyjádření potenciálního posunu anodické vlny kyseliny askorbové vzhledem k jejímu rovnovážnému redox potenciálu.

Reakce následné k elektrodovému ději se jistě uplatňují velmi často u irreversibilních depolarisací, zvláště pak při redukci organických sloučenin. Přitom inaktivační reakce mohou probíhat bimolekulárně, jako na př. dimerisace [56]. Kinetické zhodnocení těchto reakcí je však u irreversibilních procesů velmi obtížné, neboť je nutno ještě uvažovat mechanismus vlastního elektrodového děje, a to je otázka, která zůstává dosud otevřená.

Tím končím svůj přehled hlavních problémů, jež se týkají vlivu předřazených a následných reakcí na výsledný elektrolytický děj. O podrobnostech přesného řešení tohoto problému a o kritickém zhodnocení přibližného řešení a o některých speciálních případech bude pojednáno v dalších referátech.

## Souhrn

Referát podává přehled novějších prací řešících přibližnými i rigorózními metodami problém látkového transportu při elektrolyse na rtuťové kapkové elektrodě, kdy přísun depolarisátoru k elektrodě nebo odsun produktů depolarisace, obstarávaný v nejjednodušším případě difusí, je komplikován chemickou reakcí, jež je součástí celkového depolarisačního děje.

Tvoří-li se polarograficky aktivní forma depolarisátoru během jejího odčerpávání na elektrodě chemickou přeměnou z nějaké inaktivní formy, se kterou je v dostatečně mobilní rovnováze, předchází příslušná chemická reakce vlast-

nímu elektrodovému ději. V případě takovéto *předřazené* reakce je hodnota polarografického limitního proudu společně určována jednak její rychlostí, jednak rychlostí difuze všech složek, které se reakce účastní. Takové limitní proudy, na rozdíl od difusních proudů, jsou označovány jako proudy *kinetické*. Podobně závisí hodnota limitního proudu na rychlosti reakce, která vede během depolarizačního děje k regeneraci depolarisátoru z jeho produktu depolarisace chemickou cestou. Tyto reakce, poskytující t. zv. *katalytické proudy*, lze podle jejich začlenění do depolarizačního děje označit jako reakce *vřazené* do elektrodového děje. Reakce, které se týkají chemické přeměny primárního produktu depolarisace na nějakou inaktivní formu a které tedy *následují* po vlastním elektrodovém ději, jsou bez vlivu na velikost limitních proudů, ale jejich rychlost může rozhodovat o poloze půlvlnových potenciálů příslušné polarografické vlny.

Z reakcí *předřazených* elektrodovému ději je diskutována rekombinace aniontů s vodíkovými ionty, jejíž rychlost rozhoduje o velikosti limitních proudů při irreversibilní elektroredukci kyselin, dále acido-basicky katalysovaná dehydratace hydratované formy formaldehydu a konverse cykloacetálové formy aldolů na formu s volnou aldehydickou skupinou, na jejichž rychlosti závisí limitní redukční proudy formaldehydu, resp. aldehydických cukrů. U reakcí *vřazených* do elektrodového děje je věnována pozornost oxydaci ferrohému peroxydem vodíku na ferrihem během jeho elektroredukce v přítomnosti kyslíku, dále oxydaci volných i komplexních iontů železnatých peroxydem vodíku vznikajících elektroredukci příslušných železitých iontů, oxydaci komplexních titanitých iontů hydroxylaminem nebo chlorečnanem vznikajících elektroredukci iontů titaničitých, reakci katalasy s peroxydem vodíku poskytovaným elektroredukci kyslíku a konečně dismutaci pětimocné formy uranu vytvářené redukcí uranylových iontů. Na těchto konkrétních příkladech jsou ukázány způsoby výpočtu sledující vyhodnocení rychlostní konstanty příslušné chemické reakce z kinetických či katalytických limitních proudů, provedeno srovnání rigorosního řešení problému rekombinace iontů metodou Kouteckého a metodou Hanse a Henkeho a ukázáno, za jakých předpokladů mohou přibližná řešení vést k uspokojivému výsledku.

Posléze je pojednáno o reakcích *následných* k elektrodovému ději s uvedením řešení pro anodickou oxydaci kyseliny askorbové, při níž elektroaktivní produkt oxydace přechází chemickou reakcí na inaktivní formu kyseliny dehydroaskorbové. S hlediska tohoto výkladu podloženého číselnými vztahy je diskutována možnost polarografické redukce kyseliny dehydroaskorbové, při níž konverse inaktivní formy na formu aktivní představuje reakci předřazenou elektrodovému ději.

## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРЕДВКЛЮЧЕННЫХ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ЗА ЭЛЕКТРОДНЫМ ПРОЦЕССОМ

Р. БРДИЧКА

*Полярографический институт Чехословацкой академии наук, Прага*

### Выводы

Реферат подает обзор новых работ, решающих приблизительно и строгими методами проблему переноса вещества при электролизе на ртутном капельном электроде, когда подача деполяризатора на электрод или удаление продуктов деполяризации, производимые в самом простом случае диффузией, осложняются химической реакцией, являющейся частью общего деполяризационного процесса.

Если же полярографически активная форма деполяризатора образуется в течение его израсходования на электроде посредством химического превращения из какой-нибудь неактивной формы, с которой он находится в достаточно подвижном равновесии, то соответствующая химическая реакция предшествует собственному электродному процессу. В случае такого предвключения реакции, величина полярографического предельного тока удерживается, во-первых, ее скоростью, во-вторых, скоростью диффузии всех составных частей, принимающих участие в реакции. Такие предельные токи, в отличие от токов диффузионных, обозначаются как токи кинетические. Равным образом, значение предельного тока зависит от скорости реакции, которая в течение деполяризационного процесса ведет к регенерации деполяризатора из его продукта деполяризации химическим путем. Эти реакции, дающие так называемые каталитические токи, можно в согласии с их участием в деполяризационном процессе охарактеризовать как реакции, включенные в электродный процесс. Реакции, касающиеся химического превращения первичного продукта деполяризации в какую-нибудь неактивную форму и следующие за собственным электродным процессом, не имеют влияния на величину предельных токов, но их скорость может иметь решающее влияние на положение потенциалов полуволны, соответствующей полярографической волны.

Из реакций, включенных перед электродным процессом, обсуждается рекомбинация анионов с водородными ионами, скорость которой определяет величину предельных токов при необратимом электровосстановлении кислот, далее катализируемая кислотно-щелочным катализом дегидратация гидратированной формы формальдегида и перевод циклоацетальной формы альдоз в форму с свободной альдегидной группой, от скорости которой зависит предельные восстановительные токи формальдегида или альдегидических сахаров. У реакций, включенных в электродный процесс, обращается внимание на окисление феррогема перекисью водорода в ферригем в течение его электровосстановления в присутствии кислорода, далее на окисление перекисью водорода свободных и комплексных ионов двухвалентного железа, образующихся вследствие электровосстановления соответствующих ионов трехвалентного железа, на окисление комплексных ионов трехвалентного титана, возникающих в результате восстановления ионов четырехвалентного титана, гидроксиламиноом или хлоратом, на реакцию каталазы с перекисью водорода, возникающей в результате электровосстановления кислорода, и наконец на дисмутацию пятивалентной формы урана, образуемой восстановлением ионов уранила. На этих конкретных примерах показаны способы расчетов, имеющих целью вычисление константы скорости соответствующей химической реакции по кинетическим или каталитическим предельным токам, проведено сравнение строгого решения проблемы рекомбинации ионов по методу Коутецкого и по методу Ганса и Генке и показано, при каких предположениях приближительные решения могут вести к удовлетворительному результату.

В заключение рассматриваются реакции, последующие за электродным процессом, причем приводится решение для анодного окисления аскорбиновой кислоты, при котором электроактивный продукт окисления переходит вследствие химической реакции в неактивную форму дегидроаскорбиновой кислоты. С точки зрения этого изложения, обоснованного числовыми формулами, обсуждается возможность полярографического восстановления дегидроаскорбиновой кислоты, при которой перевод неактивной формы в форму активную представляет реакцию, предвключенную электродному процессу.

# ÜBER DIE KINETIK DER DEM ELEKTRODENVORGANG VORANGEHENDEN UND NACHFOLGENDEN REAKTIONEN

RUDOLF BRDIČKA

*Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie  
der Wissenschaften Praha*

## Zusammenfassung

Im Referat wird eine Übersicht von neueren Arbeiten gegeben, welche mittels annähernden wie auch rigorosen Methoden das Problem des Stofftransportes an der Quecksilbertropfelektrode lösen und zwar für den Fall der durch eine chemische am Gesamtelektrodenvorgang teilnehmende Reaktion komplizierten (sonst in einfachstem Falle durch Diffusion stattfindender) Zufuhr des Depolarisators oder Beseitigung von Depolarisationsprodukten.

Wird eine polarographisch aktive Form des Depolarisators während ihres Verbrauches an der Elektrode durch eine chemische Umwandlung aus irgendeiner aktiven Form, mit welcher sie sich in einem genügend mobilen Gleichgewicht befindet, gebildet, so geht die betreffende chemische Reaktion dem eigentlichen Elektrodenvorgang voran. In dem Falle einer derartigen *vorgeschalteten* Reaktion wird die Grösse des polarographischen Grenzstromes durch deren Geschwindigkeit wie auch durch die Diffusionsgeschwindigkeiten aller an der Reaktion teilnehmenden Komponenten mitbestimmt. Derartige Grenzströme werden — den Diffusionsgrenzströmen gegenüber — als *kinetische* Ströme bezeichnet. Auf eine ähnliche Art ist die Grösse des Grenzstromes von der Geschwindigkeit einer während des Depolarisationsvorganges zur chemischen Regeneration des Depolarisators aus seinen Depolarisationsprodukten führenden Reaktion abhängig. Diese die sogenannten katalytischen Ströme bewirkenden Reaktionen können nach der Art ihrer Eingliederung in den Depolarisationsvorgang als in den Elektrodenvorgang eingeschaltete Reaktionen bezeichnet werden. Chemische Umwandlungen des primären Depolarisationsproduktes zu einer inaktiven Form, also ihrem Wesen nach dem eigentlichen Elektrodenvorgang nachfolgende Reaktionen, sind ohne Einfluss auf die Grösse der Grenzströme, doch ihre Geschwindigkeit kann die Lage des Halbstufenpotentials der betreffenden polarographischen Stufe bestimmen.

Aus den dem Elektrodenvorgang vorangehenden Reaktionen wird die Rekombination der Anionen mit den Wasserstoffionen diskutiert, durch deren Geschwindigkeit bei der irreversiblen Elektroreduktion der Säuren die Grösse der Grenzströme bestimmt wird. Es wird weiter die acido-basisch katalysierte Dehydratation der hydratisierten Form des Formaldehyds und die Konversion der Cykloacetalform von Aldosen zur Form mit einer freien aldehydischen Gruppe besprochen; die Reduktionsgrenzströme des Formaldehyds und der Aldosen hängen von den Geschwindigkeiten der erwähnten Reaktionen ab. Von den in den Elektrodenvorgang eingeschalteten Reaktionen werden besprochen: die Oxydation von Ferrohäm durch Wasserstoffsperoxyd zu Ferrihäm während seiner Elektroreduktion bei Gegenwart von Sauerstoff; die Oxydation von freien oder komplex gebundenen durch die Elektroreduktion von Eisen (III)-Ionen entstehenden Eisen (II)-Ionen durch Wasserstoffsperoxyd; die Oxydation mit Hydroxylamin oder Chlorat von komplexen, durch Elektroreduktion von Titan (IV)-Ionen entstehenden Titan (III)-Ionen; die Reaktion der Katalase mit dem durch Elektroreduktion von Sauerstoff gebildeten Wasserstoffsperoxyd; schliesslich die Dismutation der bei der Reduktion von Uranylionen entstehenden Uran (V)-Verbindung. An diesen konkreten Beispielen wird die Art der mathematischen Erfassung demonstriert, welche die Auswertung der Geschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion aus den kinetischen oder katalytischen Strömen verfolgt. Die rigorose Lösung des Problems der Ionenrekombination mit der Methode nach Koutecký und mit die Methode nach Hanse und Henke wurde verglichen. Es ist gezeigt worden, unter welchen Voraussetzungen die annähernden Lösungen zu befriedigenden Resultaten führen können.

Schliesslich werden die dem Elektrodenvorgang nachfolgenden Reaktionen behandelt. Die Lösung des Problems für die anodische Oxydation der Ascorbinsäure wurde gegeben; bei dieser geht das elektroaktive Produkt der Oxydation durch eine chemische Reaktion in die inaktive Form der Dehydroascorbinsäure über. Vom Standpunkt dieser

zahlenmässig unterstützten Interpretation wird die Möglichkeit der polarographischen Reduktion der Dehydroaskorbinsäure diskutiert, bei welcher die Konversion der inaktiven Form zur aktiven Form eine dem Elektrodenvorgang vorgeschaltete Reaktion vorstellt.

## LITERATURA

1. Ilkovič D., *Collection 6*, 498 (1934).
2. Ilkovič D., *J. Chim. Phys.* 35, 129 (1938).
3. Mac Gillavry, Rideal E. K., *Rec. trav. chim. Pays. Bas.* 56, 1013 (1937).
4. Lingane J. J., Loveridge B. A., *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 438 (1950).
5. Strehlow H., v. Stackelberg M., *Z. Elektrochem.* 54, 51 (1950).
6. Kambara T., Tachi I., *Bull. Chem. Soc. Japan* 23, 226 (1950); *Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu I*, Praha 1951, 126.
7. Koutecký J., *Čs. čas. fys.* 2, 117 (1952); *Czechosl. J. Phys.* 2, 50 (1953).
8. Stackelberg M., v. *Z. Elektrochem.* 45, 466 (1939).
9. Henke K. H., Hans W., *Z. Elektrochem.* 57, 591 (1953).
10. Brdička R., Wiesner K., *Chem. listy* 40, 66 (1946); *Collection 12*, 137 (1947).
11. Brdička R., *Chem. listy* 40, 232 (1946); *Collection 12*, 212 (1947); *Chimija 1*, 16 (1951).
12. Veselý K., Brdička R., *Collection 12*, 313 (1947).
13. Bieber B., Trümppler G., *Helv. Chim. Acta* 30, 706 (1947).
14. Wiesner K., *Collection 12*, 64 (1947).
15. Wiesner K., *Z. Elektrochem.* 49, 164 (1943).
16. Brdička R., Wiesner K., *Naturwiss.* 31, 247 (1943); *Věstník Král. čes. spol. nauk, tř. matemat.-přír.* 18 (1943); *Collection 12*, 39 (1947).
17. Kolthoff I. M., Parry E. P., *Sborník I. mezinár. polarograf. sjezdu I*, Praha 1951; *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 3728 (1951).
18. Blažek A., Koryta J., *Chem. listy* 47, 26 (1953); *Collection 18*, 326 (1953).
19. Brdička R., Wiesner K., Schäferna K., *Naturwiss.* 31, 391 (1943); *Věstník Král. čes. spol. nauk, tř. matemat.-přír.* 4 (1944).
20. Vavřín Z., *Collection 14*, 367 (1949).
21. Brdička R., Zuman P., *Collection 15*, 776 (1950); *Chimija 1*, 289 (1951).
22. Šantavý F., Bitter B., *Collection 15*, 112 (1950).
23. Wiesner K., *Chem. listy* 41, 6 (1947).
24. Koutecký J., Brdička R., *Collection 12*, 237 (1947).
25. Koryta J., *Chem. listy* 46, 246 (1952); *Collection 18*, 433 (1953).
26. Koutecký J., *Chem. listy* 47, 323 (1953); *Collection 18*, 597 (1953).
27. Delahay P., *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4944 (1951).
28. Delahay P., Adams T. J., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1437 (1952).
29. Hanuš V., Brdička R., *Chem. listy* 44, 291 (1950); *Chimija 1*, 28 (1951).
30. Koutecký J., *Chem. listy* 48, 360 (1954); *Collection 19*, 1093 (1954).
31. Ryvolová A., Hanuš V., v tisku.
32. Koutecký J., *Chem. listy* 47, 1758 (1953); *Collection 19*, 857 (1954).
33. Brdička R., *Sdělení na sjezdu Čs. chem. spol. v Baňské Štiavnici 1953*; *Chem. listy* 48, 1458 (1954).
34. Ono S., Takagi M., Wasa T., *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4369 (1953).
35. Delahay P., Strassner J. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 893 (1952).
36. Los J. M., Wiesner K., *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 6346 (1953).
37. Čermák V., *Chem. zvesti*, 10, 714 (1954).
38. Koutecký J., *Chem. listy* 47, 9 (1953); *Collection 18*, 311 (1953).
39. Pospíšil Z., *Chem. listy* 47, 33 (1953); *Collection 18*, 337 (1953).
40. Delahay P., Stiehl G. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 3500 (1952).
41. Miller I. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 4130 (1952).
42. Matyska B., *Předneseno na III. valném zasedání ČSAV 13. 4. 1954*.
43. Koryta J., *Chem. listy* 48, 514 (1954); *Collection 19*, 666 (1954).
44. Koryta J., Tenygl J., *Chem. listy* 48, 467 (1954); *Collection 19*, 839 (1954).
45. Koutecký J., Brdička R., Hanuš V., *Chem. listy* 47, 793 (1953); *Collection 18*, 611 (1953).

46. Orlemann E. F., Kern D. M. H., J. Amer. Chem. Soc. 75, 3058 (1953).
47. Koutecký J., Koryta J., Chem. listy 48, 996 (1954); Collection 19, 845 (1954).
48. Koryta J., Koutecký J., Chem. listy 48, 1605 (1954).
49. Cattaneo C., Sartori G., Gazz. chim. ital. 72, 351 (1942).
50. Wiesner K., Chem. listy 38, 91 (1944).
51. Kern D. M. H., J. Amer. Chem. Soc. 75, 2473 (1953).
52. Kern D. M. H., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1011 (1954).
53. Hanuš V., Předneseno v polarograf. semináři 1948.
54. Koutecký J., *Sborník I. mezinárod. polarograf. sjezdu I*, Praha 1951, 826.
55. Koutecký J., Chem. listy 48, 1314 (1954).
56. Koutecký J., Hanuš V., Chem. listy 48, 1446 (1954).