

## Polarography 에 의한 反應速度測定과 簡易速度式에 대한 研究

慶北大學校 文理科大學 化學科

黃正儀·金在恒

(1966. 12. 6 受理)

### Measurement of the Electrode Reduction Velocities and Studies on the Simplified Measurements of the Reaction Rate Constant used D. M. E.

by

Jung-Euy Hwang and Jae-Hang Kim

Dept. of Chemistry, Kyungpook University, Taegu

(Received Dec. 6, 1966)

#### Abstract

The electrode reduction velocity constants of Calcium, Nickel and Manganese (Zinc) ions in various supporting electrolyte solutions and temperatures were measured by polarography.

The rate constants of those ions calculated by Delahay's graphimetric method and Koutecky's method were matched in 50% of experimental error. This error would be accountable because of the application of their approximate method. But there are magnificent differences between those values and Randles and Somerton's.

We, also, have attempted to deduce the simplified relation between velocity constant and electrocapillary characteristics, computing the velocity constant simply and rapidly, on which Kambara, Ishii and Imai, Adachi had studied and established their related equations using parameter  $x$ ,  $y$  and  $z$ , for some limited range of  $x$ . And we have extended the equation to the wider range of  $y$  value than they did for the above mentioned ions.

#### 要約

Polarography 에 의한 反應速度測定法은 여러 가지가 있고 또 많이 研究되어 왔다. 그러나 그의 應用은 그렇게 많지 않으며, 本 實驗에서는 Delahay 의 圖解法과 Koutecky 式을 利用하여 몇 가지 ion 의 陰極 反應速度를 求하고 이들 Data 를 써서 簡易速度式을 檢討하였다.

#### 1. 緒論

Co, Ni, Mn(Zn) 등 2 價 ion 의 몇 가지 支持液中에서 陰極反應速度를 Delahay 法<sup>(1)</sup>, Koutecky<sup>(2)</sup> 法에 의해서 測定했다. 위 兩速度는 1.5 倍 이내에서 一致한다. 이와 같은 誤差는 Koutecky 의 近似式과 Delahay 의 圖解法에서 따를 수 있는 誤差라고 볼 수 있다. 그러나 Randles<sup>(3)</sup> 의 速度値와 比較하면 그 差는 더욱 커지고 특히 溫度에 따른 速度의 變化率은 Randles 値가 훨씬 크다. 즉 反應熱이 3 倍 程度가 된다. 이 現象은 金井·足立<sup>(4)</sup> 의 簡易式<sup>(4)</sup>에서 求한 Cu, Cd, Pb ion 등에서도 나타났으나 그 原因은 모른다.

이들 速度値와 電極特性을 使用해서 簡易速度式을 吟

味했다. 그러나 式의 parameter  $x$  가  $k$  값에 따라 다르므로 Kambara Ishii<sup>(5)</sup> 나 金井·足立<sup>(4)</sup> 式과 直接 比較할 수 없으며 여러 가지 速度를 利用하여 關係式을 調査했고 適用範圍를 考察했다.

#### 2. 實驗

a) 試藥<sup>(4)</sup>; Merk 社 特級을 主로 使用했고 不得已한 것은 市中特級 및 一級品을 代置했다. 金屬 ion 은 모두 Nitrate 로써 약 2g 을 250ml 의 電導度用水에 녹혀 原試料液으로 하고 EDTA 滴定으로 濃度를 定하였다. 支持原液은 2M 溶液으로 하였고 極大防止劑로써 0.1% gelatine 溶液을 만들었다.

b) 實驗方法; 試料溶液 5~10ml 를 50ml 메스플라스

크에 넣고 25ml의 支持液添加後 50ml로 dilute (이 때 DC用은 5ml의 gelatine液 添加)하여 測定液으로 하고 測定液 약 4ml를 H-cell에 옮기고 恒溫槽內에서 약 20分間 H<sub>2</sub> gas를 통한 후 柳本 Polarograph Type PA-102로써 S. C. E. 對極으로 Polarogram을 얻었다. 15°C에서 5°C간격마다 35°C까지 測定했고 이 때 H<sub>corr</sub>=76.5cm이며 電極特性 m, τ<sub>DC</sub>는 E<sub>1/2</sub>보다 0.3 volt 陰電位에서 測定했고, τ<sub>AC</sub>는 peak 頂點電位에서

測定했으며 其他는 모두 常法<sup>(6),(8)</sup>에 따랐다. ammonia 支持液은 試料液을 통한 H<sub>2</sub> gas를 通했다.

3. 實驗 및 考察

이와 같이 하여 測定한 값들을 Table 1, 2에 表示하였다. 擴散電流 *i<sub>d</sub>*와 AC 頂點높이 *i<sub>s</sub>*는 Fig. 1에 表示한 것과 같이 *i<sub>d</sub>*의 溫度係數는 2% 이하이며 可逆을 나타내고 *i<sub>d</sub>*는 4~0.7%로서 變化가 크다.

Table 1.

Metal ion	Supp. Elec.	Temp. (°C)	m (mg/sec)	τ <sub>DC</sub> (sec)	τ <sub>AC</sub> (sec)	I <sub>DC</sub>	I <sub>AC</sub>	k(D)	k(K)	k(R)
Zn <sup>2+</sup> (0.5824m·mole/l)	KNO <sub>3</sub>	30	0.848	4.00	4.66	3.406	3.44	0.594 × 10 <sup>-3</sup>	1.071 × 10 <sup>-3</sup>	5.7 × 10 <sup>-3</sup>
		35	0.849	3.98	4.56	3.604	5.51	1.01	1.135	7.1
	KCl	30	0.852	3.97	4.66	3.53	3.74	0.96	1.111	6.4
		35	0.844	3.97	4.56	3.79	5.54	1.03	1.194	8.0
	KBr	30	0.854	3.95	4.09	3.52	6.63	0.986	1.114	1.4 × 10 <sup>-2</sup>
		35	0.842	3.99	4.58	3.64	8.23	1.02	1.146	1.7
	KSCN	30	0.862	3.82	4.66	3.41	8.06	0.96	1.100	2.5
		35	0.835	3.94	4.56	3.6	9.0	0.96	1.153	3.0
	KI	30	0.834	4.03	4.78	3.40	13.73	1.01	1.06	9.5
		35	0.836	4.02	4.72	3.6	14.91	1.02	1.135	10.1

$I_{DC} = 607nD^{1/2}$ ,  $I_{AC} = i_{AC(max)}/m^{2/3}\tau_{AC}^{2/3}C_0$  ( $i_{AC(max)}/\Delta E = i_s$ )

Table 2.

M <sup>2+</sup>	Support. Elec.	Temp. (°C)	m (mg/sec)	τ <sub>DC</sub> (sec)	τ <sub>AC</sub> (sec)	I <sub>DC</sub>	I <sub>AC</sub>	k(D)	k(K)	k(A)	k(神)
Co <sup>2+</sup> (0.8860 m·mole/l)	KCl	15	0.726	4.83	5.67	2.77	0.86	1.14 × 10 <sup>-3</sup>	0.79 × 10 <sup>-3</sup>	0.63 × 10 <sup>-3</sup>	1.87 × 10 <sup>-3</sup>
		20	0.738	4.61	5.17	3.02	0.97	1.24	0.88	0.78	2.47
		25	0.752	4.44	4.87	3.22	1.04	1.32	0.95	0.95	3.23
		30	0.759	4.46	4.83	3.45	1.13	1.42	1.02	1.22	4.17
		35	0.809	4.24	4.75	3.43	1.23	1.48	1.04	1.40	5.27
	KSCN	15	0.738	4.66	5.17	2.53	0.58	1.04	0.74	0.57	1.16
		20	0.748	4.64	5.29	2.74	0.60	1.12	0.79	0.73	1.55
		25	0.758	4.40	5.01	3.08	0.65	1.26	0.92	0.92	2.05
		30	0.756	4.39	5.11	3.38	0.63	1.39	1.01	1.15	2.70
		35	0.765	4.38	4.85	3.52	0.66	1.45	1.05	1.43	3.51
	NH <sub>4</sub> OH & NH <sub>4</sub> Cl	15	0.727	4.20	4.76	3.34	1.70	1.37	1.03	0.79	3.63
		20	0.743	4.20	4.74	3.68	1.83	1.52	1.12	1.00	4.85
		25	0.738	4.05	4.59	4.03	2.04	1.65	1.26	1.27	6.44
		30	0.748	4.05	4.63	4.03	2.07	1.68	1.27	1.56	8.47
		35	0.765	3.97	4.49	4.59	2.11	1.89	1.44	1.95	11.00
KCN	15	1.042	2.79	3.34	15.06	8.627	5.1	5.714	4.35	2.2	
	20	1.058	2.71	3.32	16.42	10.037	6.7	6.23	5.37	2.9	
	25	1.058	2.71	3.21	17.44	10.735	7.2	6.60	6.60	3.8	
	30	1.066	2.68	3.18	19.16	12.204	7.8	7.32	8.00	5.0	
	35	1.093	2.62	3.15	20.06	12.416	8.2	7.75	9.70	6.4	

Ni <sup>++</sup> (0.2226 m-mole /l)	KSCN	15	0.995	3.87	4.04	11.01	4.637	4.5 × 10 <sup>-3</sup>	3.50 × 10 <sup>-3</sup>	2.84 × 10 <sup>-3</sup>	1.1 × 10 <sup>-3</sup>
		20	1.022	3.78	3.96	11.57	4.830	4.7	3.71	3.36	1.4
		25	1.309	3.68	3.91	12.12	5.081	5.0	3.94	3.94	1.6
		30	1.092	3.59	3.86	13.28	5.523	5.5	4.40	4.60	2.1
		35	1.093	3.53	3.81	13.59	6.565	5.6	4.53	5.37	2.5
	NH <sub>4</sub> OH & NH <sub>4</sub> Cl)	15	1.035	3.41	3.70	12.88	7.160	5.3	4.36	3.49	1.9
		20	1.036	3.38	3.64	13.90	8.789	5.7	4.79	4.20	2.4
		25	1.052	3.33	3.58	14.63	9.905	6.0	5.03	5.00	3.5
		30	1.076	3.23	3.61	15.21	11.247	6.2	5.30	5.98	4.4
		35	1.093	3.18	3.54	16.06	12.795	6.7	5.65	7.08	5.3
Mn <sup>++</sup> (0.5824 m-mole /l)	KCl	15	0.746	3.58	4.22	2.795	1.169	1.15	0.925	8.31	3.1
		20	0.756	3.56	4.21	3.042	1.320	1.25	1.03	9.80	3.9
		25	0.752	3.47	4.07	3.270	1.518	1.35	1.10	1.15	5.0
		30	0.766	3.46	4.00	3.408	1.663	1.40	1.15	1.34	6.3
		35	0.772	3.42	4.04	3.687	1.837	1.51	1.25	1.56	7.9
	KSCN	15	0.748	3.67	4.26	2.732	1.287	1.12	0.89	7.79	3.5
		20	0.754	3.57	4.23	2.957	1.477	1.27	0.98	9.48	4.5
		25	0.763	3.54	4.12	3.161	1.603	1.30	1.05	1.15	5.7
		30	0.759	3.52	3.96	3.420	1.900	1.40	1.15	1.38	7.3
		35	0.774	3.49	3.97	3.635	2.133	1.49	1.22	1.64	9.2
	NH <sub>4</sub> OH & NH <sub>4</sub> Cl)	15	0.865	3.51	3.52	2.687	0.705	1.10	0.90	6.79	1.3
		20	0.784	3.43	3.44	2.894	0.714	1.20	0.97	9.15	1.9
		25	0.778	3.36	3.43	3.345	0.885	1.37	1.15	1.22	2.8
		30	0.721	3.34	3.36	3.592	0.935	1.45	1.22	1.61	4.0
		35	0.772	3.24	3.33	3.942	1.034	1.61	1.37	2.11	4.6

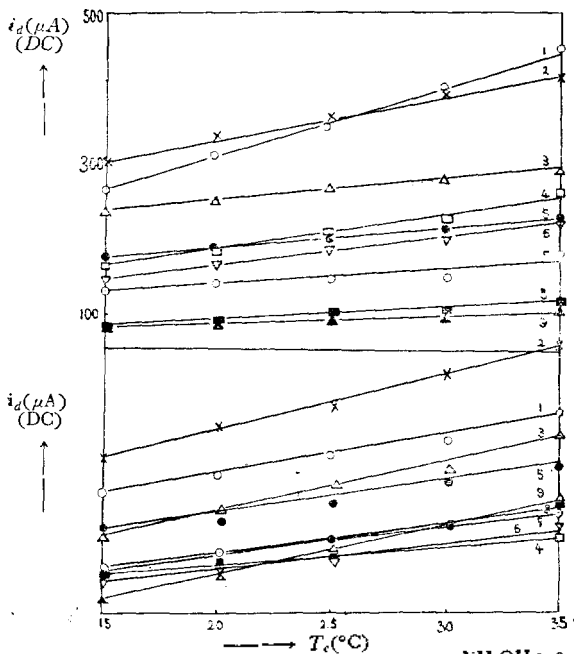


Fig. 1  $i_d$  and  $i_s$  value with  $T_c$  (% are temp. coeff)

反應에 關與한 電子는 모두 2 이나 Ni의 KCN, NH<sub>4</sub> OH와 NH<sub>4</sub>Cl 支持液 中에서 polarogram 分析結果  $n$  가 1 이 되었다. 그러나 文獻들(7),(10)이 모두 2 로 되어 있고 아직 完全히 알려져 있지 않으며 여기서는 모두 2 로 하였다.

Delahay의 graphimetricai method(1)는

$$i_{d, \text{relax}} = 1255nm^{2/3}ck \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} e^{t/\tau} \left[ 1 - e^{-k(t/D)} \right] \exp. dt$$

$$\frac{k\tau}{D} dt \dots \dots \dots (1)$$

$$= 1255nm^{2/3}c_{DC}^{2/3}ck \dots \dots \dots (2)$$

$i_{d, \text{relax}} = i_d$ 에서  $ck$ 를 求하고 擴散係數  $D^{(2)}$ 에서  $\beta k D^{-1/2}$ 을 求한다.  $\beta k D^{-1/2} \sim \tau$ 圖에서  $k D^{-1/2}$ 을 求해서 다시  $k$ 를 求한다. 이 값이 Table 1, 2의  $k(D)$ 이다.

Koutecký法(2),(10)은 (3)式에서  $i/i_d = \frac{1}{2}$

$$\lambda = \left( \frac{12}{7} \right)^{1/2} k_{DC}^{1/2} D^{-1/2} \dots \dots \dots (3)$$

되는點 卽  $E_{1/2}$ 에서  $\lambda=1$ 이 되는 것을 利用하여  $k$ 를 求하고  $k(K)$ 로 하였다. 두 速度를 比較하면 1.5倍 以內에서 一致한다. 이것은 Koutecký의 近似式과 Delahay의 圖解法에서는 誤差內의 一致라고 할 수 있다. 그러나 Randles의 速度  $k(R)$ (3)와는 顯著한 差가 있다. (Table 1)

Kambara, Ishii<sup>(5)</sup>는 簡易式을 얻기 위해서 다음 parameter를 定했다.

$$x = \frac{kncm^{2/3}i_{DC}^{1/6}}{i_{DC}} \propto \lambda_1^2 \dots \dots \dots (4)$$

$$y = \frac{i_{AC}(\max)}{n \cdot \Delta E \cdot i_{AC}^{2/3}} \cdot \frac{i^{1/6}}{i_{DC}} = \text{const.} \times f(\lambda\omega) \dots \dots \dots (5)$$

x는 可逆 parameter에 比例하는 量이고, y는 (5)에서 可逆度에 比例하는 값이다. 그들은 Zn, Cd, Pb, Cu, Bi 등을 몇 가지 supporting electrolyte 내에서 polarogram 電極特性을 求하고 Randles 速度값에서 x, y 關係 즉 (6)式을 얻고

$$\log y = \log x + 6.72 \dots \dots \dots (6)$$

log y가 1~2, log x가 -4.5 이하에서 成立하는 것을 證明했다. 여기서 log y를 測定하면 log x를 얻고 k를 求할 수 있으나 速度導出의 簡易式이 된다. 그러나 倣井, 足立들<sup>(4)</sup>은 25°C의 Randles의 速度와 ΔH 값을 利用하여 다른 溫度에서의 k를 求하고 溫度에 다른 log y~log z 關係(Fig. 2)를 얻고 簡

易速度式

$$\log y = (0.288 - 0.0038 T_c) \log x + 3.156 - 0.0168 T_c \dots \dots (7)$$

을 얻었다.

著者들은 아직 Randles 速度가 測定되어 있지 않는 上記 ion의 速度들을 利用해서 簡易式을 吟味했다.

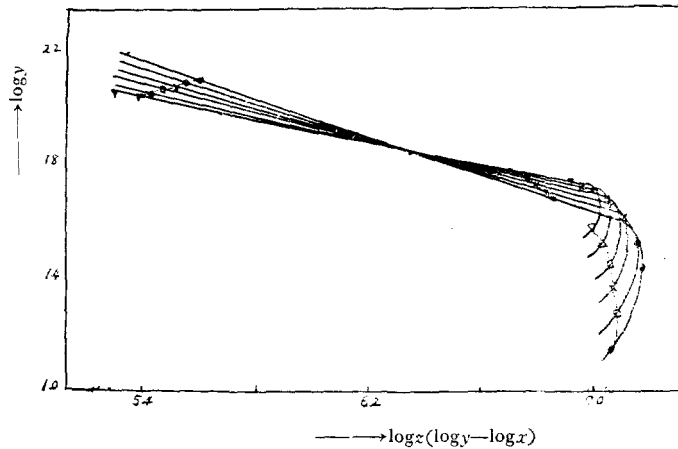


Fig. 2 log y~log z Relation (Imai)

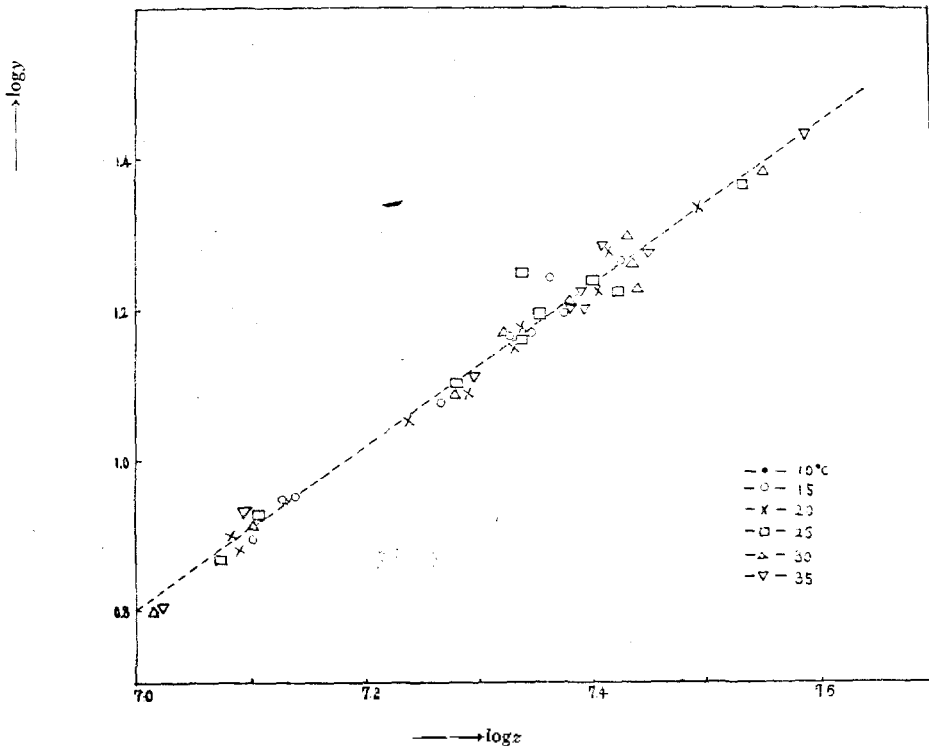


Fig. 3 log y~log z Relation from k(K)

Koutecký 速度 k(K)에서 log y~log z 關係를 보면 Fig. 3과 같이 되고, (8)式으로 表示된다.

$$\log y = 1.1 \log z - 7.0 \dots \dots \dots (8)$$

or  $\log y = 1.1 \log x + 7.0$

여기서는 溫度에 따른 特性을 거의 볼 수 없다. 이것은 k(K)의 溫度勾配 卽 ΔH가 적어서 그렇다. 倣井<sup>(4)</sup>들의 Cu, Pb, Cd 2價 ion에 대한 結果도 이와 같은

Table 3. Heat of Activation

ion	supp. electrolyte	$\Delta H(k)$	$\Delta H(R)$
Co <sup>++</sup>	KCl	2.88 Kcal/mole	8.9 Kcal/mole
	KSCN	3.29 "	10.5 "
	(NH <sub>4</sub> OH NH <sub>4</sub> Cl)	3.29 "	10.5 "
Ni <sup>++</sup>	KCN	2.92 "	9.3 "
	KSCN	2.29 "	7.3 "
	(NH <sub>4</sub> OH NH <sub>4</sub> Cl)	2.56 "	8.2 "
Mn <sup>++</sup>	KCl	2.70 "	8.6 "
	KSCN	2.70 "	8.6 "
	(NH <sub>4</sub> OH NH <sub>4</sub> Cl)	4.11 "	13.0 "
Zn <sup>++</sup>	KCl	2.7 "	8.6* "

\*Randles의  $\Delta H$  값

크기의  $\Delta H$  값을 나타내고 있다. (그 이유는 다시 研究한다고 함.)

$k(K)$ 에서 求한 活性化熱( $\Delta H$ )는 Table 3 과 같고, Zn에 대한 값을 보면  $k(K)$ 에서 求한  $\Delta H$ 가 Randles의  $\Delta H^*$ 보다 顯著히 적게 나타난다. 이것들을 Randles 값으로 補正하면  $\Delta H_{(R)}$ 가 된다. 이  $\Delta H_{(R)}$ 와 25°C의  $k(K)$  값에서 다른 溫度의  $k$ 를 Arrhenius 式을 써서 求하면 Table 2의  $k(A)$  값이 되고  $k(A)$ 에서  $\log x \sim \log z$  關係를 求하면 Fig. 4와 같이 된다.

여기서는 溫度에 따른 特性이 뚜렷이 나타나고 (9)

$$\begin{aligned} \log y &= 1.14 \log z - 7.3 && \text{at } 15^\circ\text{C} \\ &= 1.11 \log z - 7.04 && \text{" } 20^\circ\text{C} \\ &= 1.03 \log z - 6.4 && \text{" } 25^\circ\text{C} \\ &= 0.99 \log z - 6.0 && \text{" } 30^\circ\text{C} \\ &= 0.96 \log z - 5.3 && \text{" } 35^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\log y = (0.009T_c + 1.27) \log z - (8.9 - 0.1T_c) \dots\dots(9)$$

와 같이 表示할 수 있다. ( $\log y \sim \log x$  關係는 복잡함.)

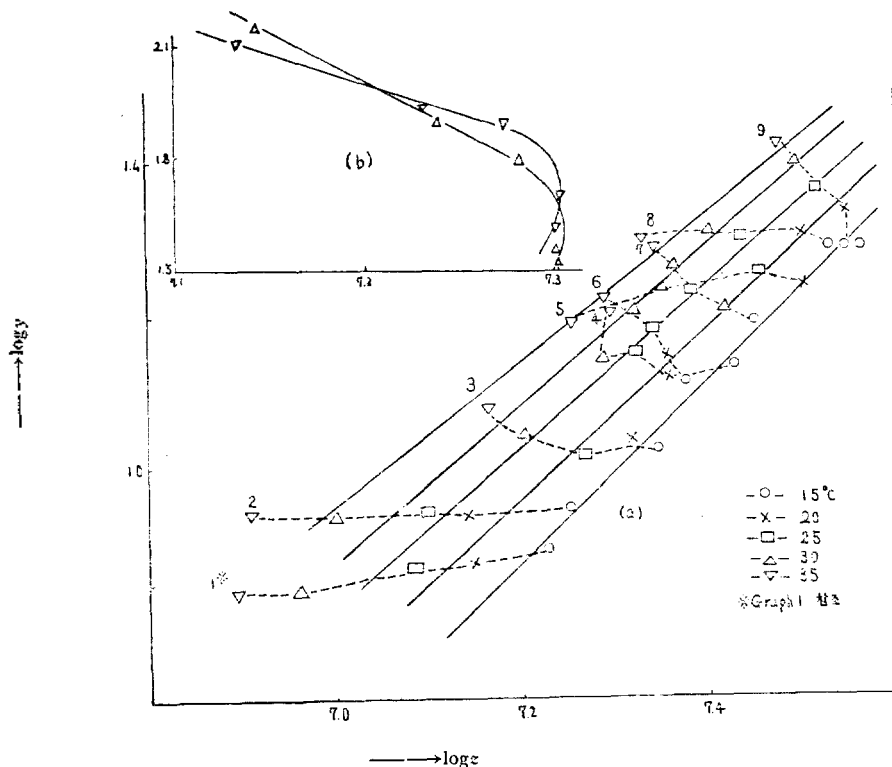


Fig. 4  $\log y \sim \log z$  relation from  $k(A)$

이 結果를 今井들의 關係와 比較하면 曲線의 모양이 나  $\log x$ ,  $\log y$  값이 모두 다르다. 그것은  $x$ 가  $k$ 에 比例하므로  $k$ 의 값에 따라 다른 것은 當然하며 Koutecký 速度를 使用한 때 原因이 있다. 그러나  $\log y$ 는 速度에 關係없고 다만 ion 種, 支持液, 溫度만의 函數이며 이

것이 今井들과 다르다는 것은 어질 수 없는 ion들의 特性이다. 今井들은  $\log z$ 가 6.5 보다 적으면 (Fig. 2) 그들 式이 成立한다고 했으나 이 結果를 보면  $\log y$ 가 1.8 이상에서 그들 式이 成立한다고 해야한다.  $\log y$ 가 1.8에서 1.5 사이에서 曲線은 屈曲하며  $\log y$ 가 1.5 以下

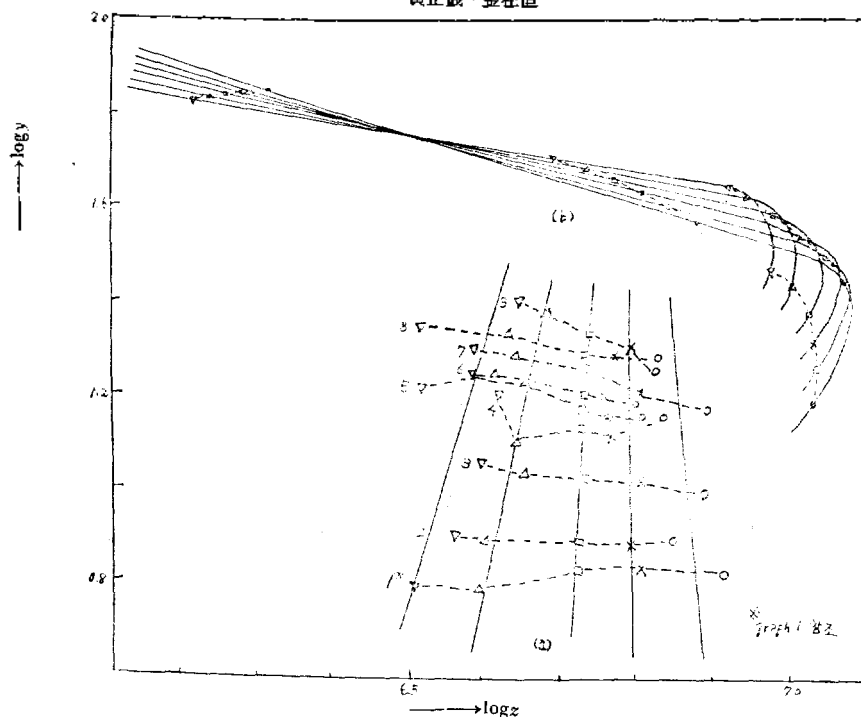


Fig. 5  $\log y \sim \log z$  relation from  $k(\text{神})$

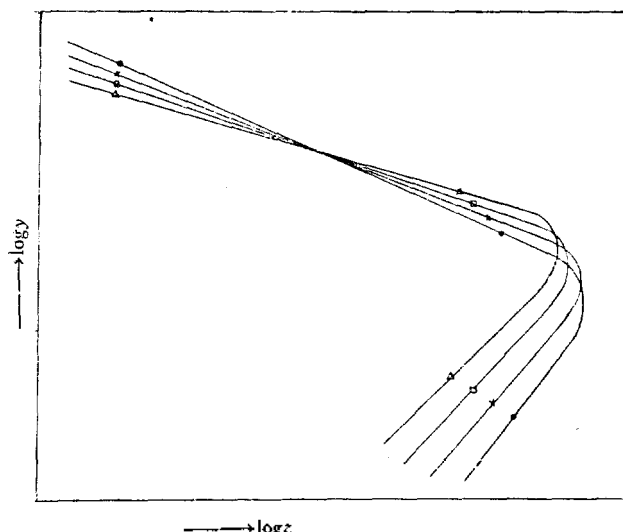


Fig. 6  $\log y \sim \log z$  expected relation

에서 다시 勾配가 그들과 反對되는 直線關係가 成立한다고 할 수 있고 (9)가 成立한다. 그러나 (9)式의 難點은  $k_{(A)}$ 에서  $\Delta H_{(R)}$ 을 適用한 것이다. 그래서 이것을 더욱 調査코자 Kambara의 簡易式 (5)에서 速度를 求하여  $k(\text{神})$ 라 하고 이 速度에서  $\log y \sim \log z$  關係를 求해 보았다.

Fig. 5a, 5b를 比較해 보면 亦是 連續曲線을 얻지 못했으나 Fig. 4와 5를 綜合해 보면 全體曲線이 하나의 拋物線모양으로 되고 slope는  $k$  값에 따라 달라질지

언정 Fig. 6과 같은 模樣이 될 것을 알 수 있다. 卽  $\log y$  ( $\log x$ 는  $k$ 에 따라 變한다) 값에 따라 3種이 있다. 今井들의 關係가 成立하는 範圍와  $\log y$ 가 1.5~1.8 程度에서의 屈曲部, 그리고 1.5 이하에서의 直線部이다.

#### Reference

- 1) P. Delahay; *J. A. C. S.* **73**, 4944 (1951).
- 2) J. Koutecky, R. Bredicka; *Collection Czechoslov Chem. Commun.* **12**, 337 (1947).
- 3) J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 951 (1952).
- 4) 今井弘, 足立敦夫; *日化* **86**, 917 (1965).
- 5) To Kambara, T. Ishii; *ポラログラフイ* - **9**, 30 (1961).
- 6) 千田貢等; *電氣化學* **27**, 83 (1959).
- 7) P. Delahay; *New Instrumental Methods in Electrochem.* Interscience (1954).
- 8) 館勇; *ポラログラフイ* (1954) 岩波書店.
- 9) Weissberger; *Physical Method of Organic Chem.* **551** (1941).
- 10) P. Delahay; *Instrumental Analysis* Mac Millan New York (1956).
- 11) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane; *Polarography*, Interscience (1952).