

Versuch PCF 4

Rotierende Scheibenelektrode

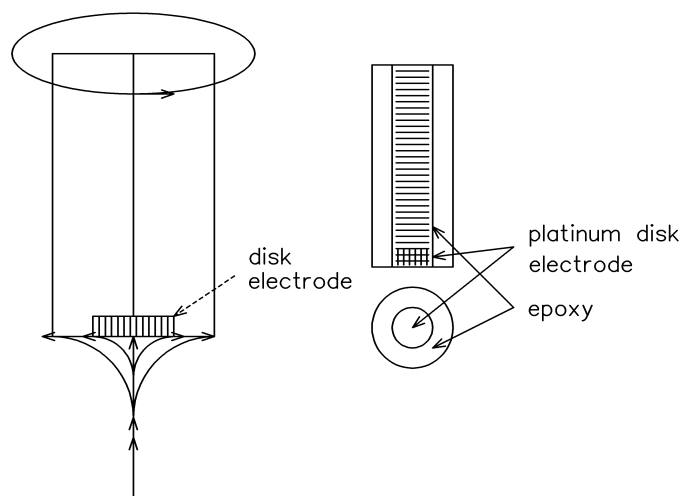
Aufgabenstellung

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für das Ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Grundlagen

In vielen untersuchten Elektrodenreaktionen wird der fließende Strom nicht durch den eigentlichen Ladungsdurchtritt begrenzt, sondern durch gehemmte, d.h. im Vergleich zum Ladungsdurchtritt langsame, Transport- oder Reaktionsschritte. Wenn es für eine experimentelle Methode gelingt, den Einfluß z.B. des Stofftransportes rechnerisch zu erfassen und aus den Meßergebnissen zu eliminieren, so kann auch unter diesen Umständen der eigentliche Ladungsdurchtritt studiert und die Durchtritts-Stromdichte-Potentialkurve erhalten werden. Nur für wenige Systeme ist dies bisher gelungen, zu diesen erfolgreichen Beispielen gehört die rotierende Scheiben-Elektrode.

Bei dieser Meßanordnung wird die zu untersuchende Elektrode als kreisförmige Scheibe ausgebildet, die in die Stirnseite eines aus isolierendem Material bestehenden Körper eingebettet wird. Bei Bedarf kann um diese Scheibe herum ein weiterer Ring als Elektrode ausgebildet werden, an dem Produkte der elektrochemischen Reaktion an der Scheibe studiert werden können.



Schnittbild, Aufsicht und Wirkprinzip einer rotierenden Scheibenelektrode.

Der Versuch beschäftigt sich in seinen Teilen mit verschiedenen Messungen, die an einer rotierenden Elektrode möglich sind [1, 2].

Ausführung

Geräte und Chemikalien

Meßzelle mit rotierender Platinscheibenelektrode (Rotel A)

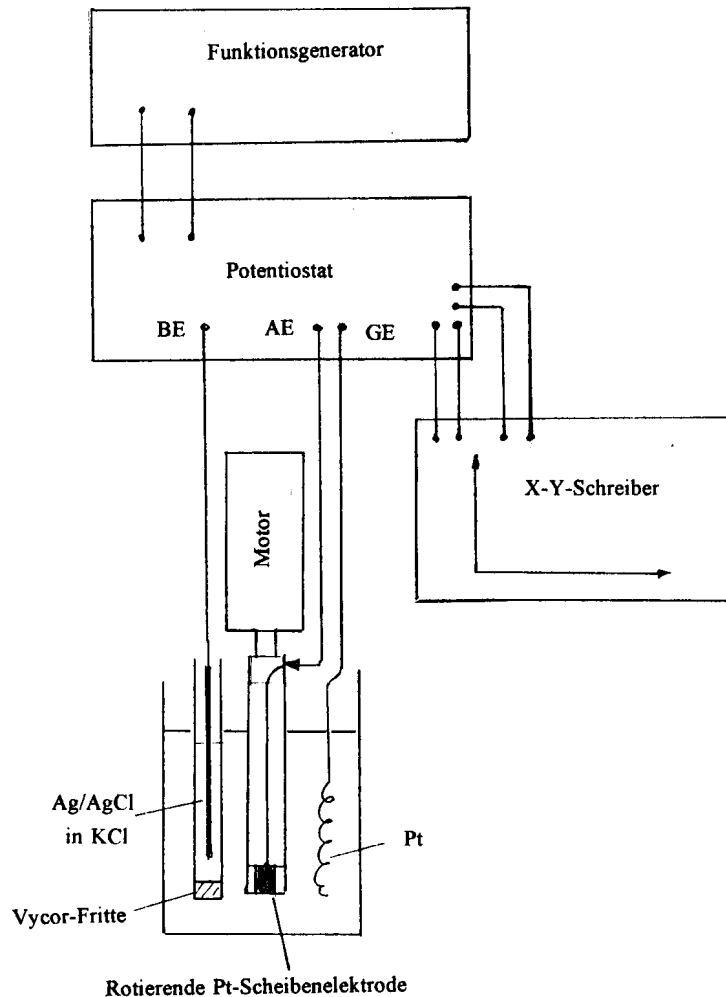
Potentiostat und Funktionsgenerator

Lösungen von 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 0,5 M K_2SO_4 in Wasser

Stickstoffgas zur Spülung

Aufbau

Das gesamte Meßsystem besteht aus einer Scheiben-Elektrode mit Antrieb und Drehzahlsteuerung, Spannungsgenerator, Potentiostat mit Meßrechner (statt Schreiber) sowie Gegen- und Bezugs-elektrode in einer Meßzelle. Die Verbindung der Geräte zeigt schematisch das folgende Bild.

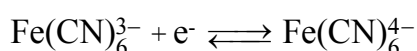


Schematischer Versuchsaufbau zum RDE-Experiment.

Die Meßelektrodeneinheit (s. Bild) enthält eine Platinscheibe mit einer Fläche von $0,29 \text{ cm}^2$. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, als Bezugs-elektrode eine gesättigte Silber/Silberchloridelektrode. Anschlüsse für Gasein- und -ableitung erlauben die Sättigung der Meßlösung mit Inertgas (Stickstoff). Statt Funktionsgenerator und XY-Schreiber wird alternativ ein rechnergestützter Meßplatz verwendet. Die Daten werden als ASCII-Datei von den TeilnehmerInnen mitgenommen (Diskette mitbringen, andere Speichermedien können nicht verwendet werden). Umkopieren der Daten auf andere Medien ist in den Poolräumen des URZ möglich. Zur Datenauswertung ist Grafiksoftware (Origin, SigmaPlot o.ä.) erforderlich.

Versuchsablauf

Als erstes wird ein zyklisches Voltammogramm bei Ablauf der Reaktion

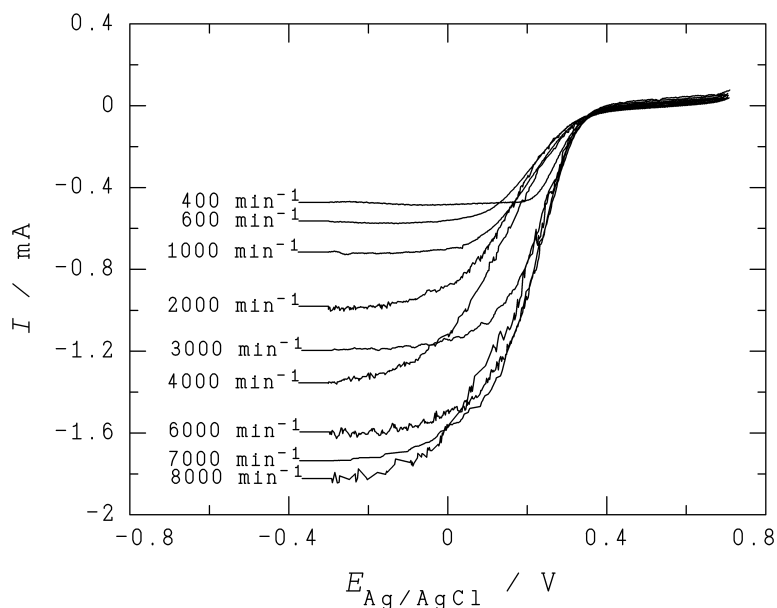


in ruhender Lösung von $5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ aufgenommen.



Dazu wird nach Aufbau des Experimentes die Lösung ca. 20 Minuten mit Stickstoff durchspült, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Empfohlene Einstellungen am Potentiostat: $E_{\min} = -300 \text{ mV}$, $E_{\max} = 420 \text{ mV}$, 100Ω , Einstellung am Rechner 100Ω nicht vergessen. Man erhält das typische CV eines Redoxsystems. Sollten erhebliche Abweichungen auftauchen kann dies das Vorhandensein eines für das menschliche Auge nicht sichtbaren Films von Berliner Blau andeuten. Er kann durch eine leichte Politur rasch entfernt werden.

Im Hauptteil des Versuchs werden Stromdichte-Potentialkurven für dieses System bei rotierender Elektrode und bei unterschiedlichen Drehzahlen der Platinscheibe aufgenommen, aus denen die nach der Theorie erwartete Zunahme des Scheibenstromes mit der Umdrehungszahl zu entnehmen ist. Empfohlene Drehzahlen: $200 \dots 4000 \text{ min}^{-1}$. Einen typischen Satz von Meßkurven zeigt das folgende Bild.



Typischer Satz von RDE-Meßkurven.

Aus der Auftragung der Grenzstromdichten j_{diff} gegen die Wurzel aus der Winkelgeschwindigkeit $\omega^{1/2}$ kann über die Steigung der Diffusionskoeffizient des dreiwertigen Ions bestimmt werden.

Auswertung

Aus der Theorie folgt, daß zwischen der Höhe des gemessenen Diffusionsgrenzstromes I_{diff} und der Drehzahl der Elektrode der folgende Zusammenhang (Levich-Gleichung [7]) besteht:

$$I_{\text{diff}} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c \cdot \omega^{1/2}$$

mit:

I_{diff} = Diffusionsgrenzstrom in A

n = Elektrodenreaktionswertigkeit, hier $n = 1$

F = Faradaykonstante, $96500 \text{ A} \cdot \text{s mol}^{-1}$

A = Elektrodenfläche, hier $A = 0,29 \text{ cm}^2$

D = Diffusionskoeffizient der abreagierenden Spezies in $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$

ν = Kinematische Viskosität der verwendeten Lösung, hier $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

c = Konzentration der reagierenden Spezies in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (!!!)

f = Umdrehungszahl in s^{-1}

ω = Winkelgeschwindigkeit $2 \cdot \pi \cdot f$ in s^{-1}

(Zur Ableitung siehe [3].)

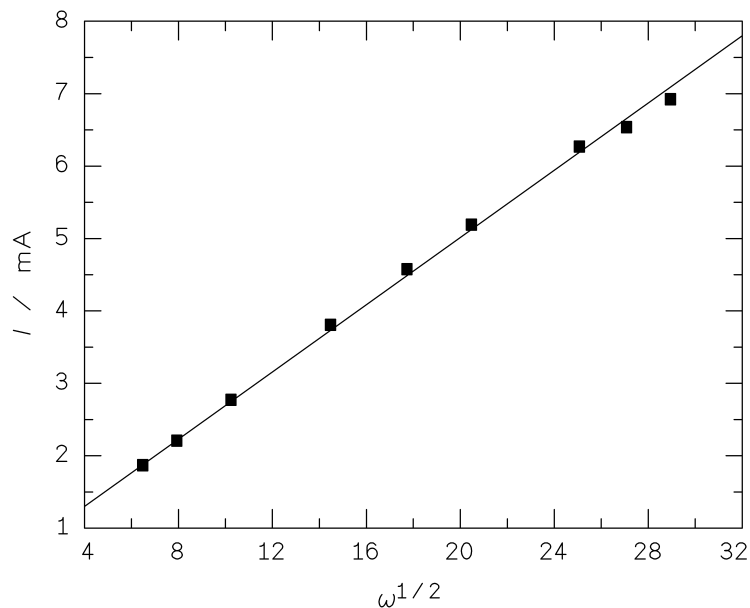
Mit

$$j_{\text{diff}} = \frac{I_{\text{diff}}}{A}$$

und mit $\tan \alpha (A \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2})$ als Steigung einer Auftragung von j_{diff} gegen $\omega^{1/2}$ (s. Bild unten) gilt für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \left(\frac{\tan \alpha \cdot \nu^{1/6}}{0,62 \cdot n \cdot F \cdot c} \right)^{3/2}$$

Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten von $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ finden sich zu $0,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $0,57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in [4] sowie für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ zu $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in [5] und $0,89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in [6]



Auftragung von I_{diff} gegen $\omega^{1/2}$

Literatur

- 1 A.J. Bard und L. Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York 2001.
- 2 B. Gostisa-Mihelcic und W. Vielstich, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77** (1973) 476
- 3 C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, VCH-Wiley, Weinheim 2005.
- 4 K.J. Kretschmar, C.H. Hamann und F. Faßbender, J. Electroanal. Chem. **60** (1975) 231.
- 5 Handbook of Chemistry and Physics, ⁷¹1991, S. 6-151.
- 6 Handbook of Chemistry and Physics, ⁸⁸2008, S. 5-77.
- 7 V. Levič, Physicochemical hydrodynamics (фусіко-фіміческа́я гідродінаміка), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1962.