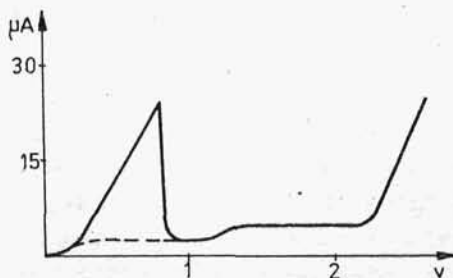


1.23. Maksima na krzywych polarograficznych

Na polarogramach często można zaobserwować gwałtowny wzrost prądu granicznego w postaci tzw. maksimum. Maksima występują wtedy, gdy depolaryzator osiąga powierzchnię elektrody kroplowej nie tylko w wyniku dyfuzji. Istota tego zjawiska nie jest jednoznacznie wyjaśniona. Najprawdopodobniej wskutek nierównomiernej polaryzacji kropli, napięcie powierzchniowe rtęci na różnych fragmentach powierzchni kropli ma różne wartości. Wywołuje to ruchy powierzchni rtęci, powodując doprowadzenie większej ilości depolaryzatora do powierzchni elektrody.

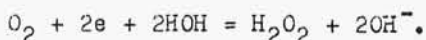
Ponieważ maksima zniekształcając polarogramy utrudniają analizę polarograficzną, usuwa się je przez dodawanie do badanego roztworu substancji powierzchniowo czynnych, lepkich barwników lub związków wielkocząsteczkowych. Najczęściej stosuje się świeże wodne roztwory żelatyny.



Rys.1.76

Maksima dzielimy na maksima pierwszego rodzaju (o ostrym pikie, występujące w rozcieńczonych roztworach) i maksima drugiego rodzaju (o łagodniejszym przebiegu, występujące w bardziej stężonych roztworach). Ostre maksimum, pojawiające się na początku polarogramu w

0,001N KCl, jest maksimum tlenowym (rys.1.76). Po gwałtownym zmniejszeniu się natężenia ustala się prąd graniczny tlenu, odpowiadający redukcji rozpuszczonego w roztworze KCl tlenu atmosferycznego do nadtlenu wodoru



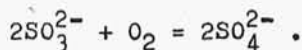
Jest to koniec plateau pierwszej fali tlenowej. Następna fala nazywana jest drugą falą tlenową, ponieważ jej wysokość jest prądem granicznym spowodowanym redukcją utworzonego nadtlenu wodoru do jonów hydroksylowych



Lekki spadek prądu dyfuzyjnego drugiej fali tlenowej jest przykładem wpływu krzywej elektrokapilarnej na polarogramy. Dalszy wzrost prądu po drugiej fali tlenowej spowodowany jest falą redukcji jonów K^+ do wolnego potasu, który na powierzchni rtęci tworzy amalgamat.

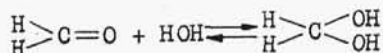
Po dodaniu małej ilości roztworu żelatyny polarogram zmienia się. Znika maksimum, a w przedziale $0,2 \div 0,8$ V ukazuje się pierwsza fala (linia przerywana) redukcji tlenu. Do usunięcia maksimum tlenowego często wystarczają ślady związków wielko-cząsteczkowych, wyługowane z bibuły filtracyjnej podczas sączenia roztworu.

Ponieważ wszystkie roztwory zawierają tlen pochodzący z powietrza, zachodzi więc często konieczność usuwania tlenu. Najłatwiej można to zrobić przepuszczając przez elektrolizowany roztwór strumień wodoru lub azotu (a w środowisku kwaśnym CO_2). Można również usunąć tlen z roztworu przez dodanie kilku kropeł stężonego roztworu Na_2SO_3 . Tlen zostanie wtedy związany, zgodnie z reakcją



1.24. Prądy kinetyczne

W wielu przypadkach prąd graniczny jest określany nie przez dyfuzję, a przez szybkość reakcji chemicznej, która przebiegając w warstwie dyfuzyjnej dostarcza substratu do procesu elektrodowego. Prądy takie nazywamy kinetycznymi. Typowym przykładem prądu kinetycznego jest prąd graniczny fali aldehydu mrówkowego, który w roztworze alkalicznym tworzy hydrat (glikol metylenowy)



Równowaga tej reakcji jest przesunięta silnie w prawo (stosunek stężeń aldehydu i glikolu wynosi 10^{-4}). Jeżeli elek-