

# Über die Spannungskorrektur von Halbwellenpotentialen

Von

**G. Schöber**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 29. August 1958)

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung des Widerstandswertes einer polarographischen Anordnung gegeben und ihre Brauchbarkeit belegt.

Die in der Polarographie erhaltenen Halbwellenpotentiale bedürfen einer Korrektur zur Eliminierung des Potentialabfalles, der durch den Widerstand des Elektrolysensystems bedingt ist und nach dem Ohmschen Gesetz  $i \cdot R_W$  beträgt.

Meistens ist diese Korrektur nur gering (ca. 1 mV), da man in gut leitenden Lösungen arbeitet und meist gegen Bodenquecksilber polarographiert. Bei den meisten käuflichen Polarographen liegt der Spannungsabfall im Inneren des Gerätes ebenfalls in der Größenordnung von [1] mV und liegt infolgedessen ebenfalls unter der Grenze der Meßgenauigkeit.

In verschiedenen Fällen ist man jedoch gezwungen, eine andere Anordnung des Elektrolysensystems als oben angedeutet zu wählen, wodurch sich der Widerstand mitunter beträchtlich erhöht. Dieser Fall tritt z. B. bei der Polarographie in nicht wäßrigen Lösungsmitteln ein, da man einerseits schlechter leitende Lösungen gegeben hat und andererseits gegen eine Bezugs elektrode mißt, welche mit der Probelösung entweder mittels Stromschlüssel<sup>1</sup> oder einer Membran<sup>2</sup> verbunden ist. Hier muß man in der Regel mit Widerständen von mehreren tausend Ohm rechnen, die nun keinesfalls mehr zu vernachlässigen sind, da man sonst zu negative Halbwellenpotentiale bekommt.

Zur Feststellung des Widerstandswertes einer polarographischen Anordnung sind vier Methoden bekannt:

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

<sup>2</sup> V. Gutmann, und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

- a) Messung des Widerstandes mittels *Wheatstonescher* Brücke,
- b) Ermittlung aus der Steilheit der Maxima,
- c) Ermittlung aus der Steilheit des Leitsalzanstieges,
- d) Extrapolationsmethode.

Zu a): Diese Methode ist wohl die nächstliegende, aber bei einer polarographischen Versuchsanordnung nur schwer und ungenau durchführbar. Der Widerstand des Elektrolysensystems ist nämlich eine Funktion der jeweiligen Quecksilbertropfengröße und daher zu jeder Zeit verschieden. Da bei einer gewöhnlichen polarographischen Anordnung der Integralmittelwert der Stromstärke gemessen wird, ist auch der Integralmittelwert des Widerstandes während der Lebensdauer eines Tropfens einzusetzen. *Ilkovič*<sup>3</sup> gelang es, diesen mittleren Widerstand ( $R_M$ ) aus dem kleinsten Widerstand ( $R_K$ ), d. h. denjenigen, welcher knapp vor dem Abtropfen erreicht ist, zu berechnen. Es gilt dabei:

$$R_M = \frac{1}{3} \cdot R_K \quad (1)$$

Da dieser minimale Widerstand nicht sehr genau zu bestimmen ist (Einstellzeit und kritische Bereiche der Leitfähigkeitsbrücke), sind die erhaltenen Korrekturwerte ebenfalls nicht exakt.

Zu b): Nach *Heyrovsky*<sup>4</sup> erhält man unter der Annahme, daß bei Ausbildung von Maxima resp. den ihnen zugrunde liegenden turbulenten Strömungen an der Oberfläche des Quecksilbertropfens keine Verarmung an Depolarisator eintritt, aus der *Nernstschen* Gleichung folgende Beziehung:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{ki}{M^{n+}} + R_W \cdot i = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln i + k' + R_W \cdot i \quad (2)$$

$$\frac{dE}{di} = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i} + R_W \quad (3)$$

Bei einem Maximum erlangt  $i$  große Werte, so daß

$$\frac{1}{i} \rightarrow 0.$$

Man erhält solcherart für die Richtungskonstante des plötzlichen Anstieges eines Maximums den Reziprokwert des Widerstandes.

$$\frac{di}{dE} \approx \frac{1}{R_W} \quad (4)$$

Wie aus Tab. 1 und 2 hervorgeht, sind die Widerstände, berechnet aus der Steilheit der Maxima, jedoch sehr oft merklich verschieden von dem tatsächlichen Wert, wodurch diese Methode nur zu sehr groben Abschät-

<sup>3</sup> D. *Ilkovič* und G. *Semerano*, Coll. Czech. Chem. Comm. **4**, 480 (1932).

<sup>4</sup> J. *Heyrovsky*, Polarographie; Springer-Verlag, Wien 1941.

zungen des  $R_W$ -Wertes führt<sup>4</sup>. Die Abweichungen sind erstens durch die Tatsache bedingt, daß es bei turbulenten Strömungen sehr oft zu einer Verarmung an Depolarisatorionen an der Tropfenoberfläche kommt; zweitens reichen die gewöhnlich beobachteten überhöhten Stromstärken der Maxima nicht aus, um den ersten Term der Gleichung (3) mit genügender Näherung gegen Null konvergieren zu lassen.

Zu c): Nach *Zlotowski* und *Kolthoff*<sup>5</sup> kann die Steilheit des Leitsalzanstieges als Maß für den Zellwiderstand betrachtet werden. Die Autoren gehen dabei von der Tatsache aus, daß der Leitsalzanstieg als Teil einer normalen polarographischen Welle mit sehr großem Diffusionsstrom aufzufassen ist. Ausgehend von

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_D - i}{i} + R_W \cdot i \quad (5)$$

erhält man

$$\frac{dE}{di} = \frac{-RT}{nF} \cdot \frac{i_D}{i(i_D - i)} + R_W \quad (6)$$

Die Wendetangente im Halbwellenpunkt  $\left(i = \frac{i_D}{2}\right)$  hat also folgende Steigung:

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{E = E_{1/2}} = \frac{-RT}{nF} \cdot \frac{4}{i_D} + R_W \quad (7)$$

Da nun der Diffusionsstrom beim Leitsalz sehr hohe Werte annimmt, d. h. überhaupt nicht mehr im Polarogramm auftaucht, konvergiert der erste Term gegen Null und man erhält mit großer Näherung

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{E = E_{1/2}} \simeq R_W \quad (8)$$

oder

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E = E_{1/2}} \simeq \frac{1}{R_W} \quad (8a)$$

Der Leitsalzanstieg an sich würde eine ziemlich genaue Festlegung des  $R_W$ -Wertes gestatten, wenn nicht Unsicherheiten bei der graphischen Konstruktion der Wendetangente eine Rolle spielen würden.

Zu d): Als einzige universell anwendbare Methode steht die Extrapolationsmethode nach *Müller*<sup>6</sup> zur Verfügung. Die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Halbwellenpotentiale sind verschieden, weil  $i$  und damit die Spannungskorrektur  $i \cdot R_W$  in jedem Falle verschieden sind.

Es gilt also

$$(E_{1/2})_{\text{gefunden}} = (E_{1/2})_{\text{korrigiert}} + i \cdot R_W \quad (9)$$

<sup>5</sup> *I. Zlotowski* und *I. M. Kolthoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1297 (1942).

<sup>6</sup> *O. H. Müller*, *Chem. Reviews* **24**, 95 (1939).

Wenn man  $(E_{1/2})_{\text{gef.}}$  gegen  $i$  aufträgt, so erhält man in erster Näherung eine Gerade, da der Widerstand nur wenig durch die äußerst geringen Mengen an Depolarisatorsalzen, wohl aber in erster Linie durch das Leitsalz und die Elektrolysenanordnung bestimmt wird. Durch Extrapolation auf  $i = 0$  erhält man ohne Widerstandsmessung  $(E_{1/2})_{\text{korrigiert}}$ .

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß man von Methode *b*) nur eine sehr grobe Näherung erwarten darf; die Methoden *a*) und *c*) liefern nur mitunter brauchbare Werte, die mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Einzig Methode *d*) liefert exakte Werte, allerdings sind hierzu mindestens drei verschiedene Lösungen zu polarographieren.

Mit der im folgenden beschriebenen Methode ist jedoch eine exakte Widerstandsbestimmung aus einem einzigen Polarogramm möglich. Ausgegangen wird von Gl. (7).

Trägt man den Reziprokanstieg im Punkte des Halbwellenpotentials  $\left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{1/2}}$  gegen den Reziprokwert des Diffusionsstromes auf, so muß nach Gl. (7) eine Gerade resultieren. Man kann nun bequem nach  $i_D = \infty$ , d. h.  $\frac{1}{i_D} = 0$  extrapolieren und erhält als Ordinatenabschnitt den Widerstand  $R_W$ . Dieser Widerstand ist aus einem einzigen Polarogramm bestimmbar, da die zur Konstruktion einer Geraden notwendige zweite Bedingung durch den Anstieg gegeben ist:

$$\frac{d\left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{1/2}}}{d\left(\frac{1}{i_D}\right)} = \frac{-4RT}{nF} \quad (10)$$

Dieser Anstieg ist bei bekannter Wertigkeit des Ions und festgelegter Temperatur bekannt, wodurch die oben erwähnte Gerade leicht zu konstruieren ist.

Da in Gl. (7) der mittlere Diffusionsstrom eingeht, erhält man somit auch den mittleren Widerstandswert. Sämtliche dieser Überlegungen würden nur bei reversiblen Abscheidungen zutreffen, da Gleichungen verwendet wurden, die etwas umgeformt zum Reversibilitätstest bei der sogenannten logarithmischen Analyse dienen.

Man kann nun namentlich bei Elektrolysensystemen von extrem hohen Widerständen ein Depolarisator-kation, welches reversibel abgeschieden wird, als „pilot ion“ zusetzen. Sofern dieser Zusatz  $10^{-4}$  Mol/l nicht überschreitet, liegt einerseits die dadurch bewirkte Widerstandsänderung unter der Grenze der Meßgenauigkeit, andererseits ist die nun auftretende Welle bequem meßbar. Der große Vorteil liegt darin, daß man dadurch aus einem einzigen Polarogramm den mittleren Widerstandswert bestimmen kann, der für die Korrektur der Potentialwerte erforderlich ist.

Besonders für die Polarographie in nicht wäßrigen Solventien, bei

denen vielfach irreversible Abscheidungen auftreten, ist jedoch ein Weg zur sofortigen Potentialkorrektur ohne „pilot ion“ von Interesse.

Es war nun möglich, auch für irreversible Abscheidungen eine ähnliche Beziehung wie vorhin angegeben herzuleiten. Nach *Kolthoff* und *Lingane*<sup>7</sup> lassen sich zahlreiche irreversible Reduktionen allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$E = E_{1/2} - \alpha \ln \frac{i}{i_D - i} + R_W \cdot i \quad (11)$$

$\alpha$  ist eine für das jeweilige Ion charakteristische Konstante. Man erhält also an Stelle von Gl. (7):

$$\left( \frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}} = \frac{-4\alpha}{i_D} + R_W \quad (12)$$

$E_{1/2}$  fällt beim Differenzieren weg, da auch bei irreversiblen Abscheidungen das Halbwellenpotential invariant gegen die Konzentration und damit den Diffusionsstrom ist<sup>3</sup>. Auch eine von *v. Stackelberg*<sup>8</sup> verwendete Formel für irreversible Vorgänge führt zum selben Ergebnis.

Um eine Gerade konstruieren zu können, die nach Gl. (12) einen Ordinatenabschnitt von  $R_W$  ergibt, müßte als zweite Bestimmungsgröße (da  $\left( \frac{di}{dE} \right)_{E=E_{1/2}}$  sowie  $i_D$  bei einer polarographischen Welle immer gegeben sind) der Anstieg  $4\alpha$  bekannt sein. Um diesen aus der vorliegenden polarographischen Welle unmittelbar zu erhalten, wird von den Überlegungen von *Tomeš*<sup>9</sup> ausgegangen und das Viertel- resp. Dreiviertelwellenpotential eingeführt:

$$E = E_{1/4}; \quad i = \frac{i_D}{4}$$

$$E = E_{3/4}; \quad i = \frac{3i_D}{4}$$

Ausgehend von Gl. (11) erhält man:

$$(E_{1/4})_{\text{korr.}} = E_{1/2} + \alpha \ln 3 \quad (13)$$

$$(E_{3/4})_{\text{korr.}} = E_{1/2} - \alpha \ln 3 \quad (14)$$

$$(E_{3/4})_{\text{korr.}} - (E_{1/4})_{\text{korr.}} = -2\alpha \ln 3 \quad (15)$$

$$(E_{3/4})_{\text{korr.}} - (E_{1/4})_{\text{korr.}} \equiv T_K$$

$T_K$  wäre die korrigierte *Tomeš*-Zahl.

Der Index  $K$  bedeutet, daß das Viertel- resp. Dreiviertelwellenpotential schon in bezug auf  $i \cdot R_W$  korrigiert ist. Diese Potentiale würden

<sup>7</sup> *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, *Polarography*; Interscience Publ., New York, London 1941.

<sup>8</sup> *M. v. Stackelberg*, *Z. Elektrochem.* **45**, 466 (1939).

<sup>9</sup> *J. Tomeš*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **9**, 12, 81, 150 (1937).

mit scheinbaren Potentialen  $(E_{1/4})_S$  und  $(E_{3/4})_S$  in folgender Beziehung stehen:

$$(E_{1/4})_K = (E_{1/4})_S - \frac{RW \cdot i_D}{4} \quad (16)$$

$$(E_{3/4})_K = (E_{3/4})_S - \frac{3 RW \cdot i_D}{4} \quad (17)$$

Wenn man Gl. (16) und Gl. (17) in Gl. (15) einsetzt, erhält man:

$$(E_{3/4})_S - (E_{1/4})_S - \frac{RW \cdot i_D}{2} = 2 \alpha \ln 3 \quad (18)$$

$$(E_{3/4})_S - (E_{1/4})_S \equiv T_S$$

$T_S$  wäre die scheinbare *Tomeš-Zahl*, welche sofort durch Differenzbildung der obigen Potentiale ohne Widerstandskorrektur zu finden ist.

Man erhält für  $4\alpha$ :

$$4\alpha = \frac{2 T_S}{\ln 3} - \frac{RW \cdot i_D}{\ln 3} \quad (20)$$

Setzt man Gl. (20) in Gl. (12) ein, erhält man:

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{1/2}} = -\frac{2 T_S}{\ln 3} \cdot \frac{1}{i_D} + \frac{RW}{\ln 3} + RW = -\frac{2 T_S}{\ln 3} \cdot \frac{1}{i_D} + RW \left(1 + \frac{1}{\ln 3}\right) \quad (21)$$

Trägt man nach Gl. (21)  $\left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{1/2}}$  gegen  $\frac{1}{i_D}$  auf, so erhält man wieder eine Gerade, deren Steigung sich wie folgt berechnet:

$$\frac{d\left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{1/2}}}{d\left(\frac{1}{i_D}\right)} = -\frac{2 T_S}{\ln 3} \quad (22)$$

Man kann unter Verwendung der unkorrigierten *Tomeš-Zahl*  $T_S$  eine Gerade konstruieren, welche als Ordinatenabschnitt  $RW \left(1 + \frac{1}{\ln 3}\right) = 1,91 RW$  liefert. Die Gültigkeit obiger Gleichungen für irreversible Abscheidungen hängt natürlich von der Gültigkeit der Gl. (11) ab, wobei etwaige additive Konstanten, welche beim Differenzieren wegfallen, die Ergebnisse nicht beeinflussen würden.

Bei den in Äthylendiamin gefundenen irreversiblen Abscheidungen<sup>2, 10</sup> sowie dem Polarogramm der irreversiblen Abscheidung von Mangan und Zink in wäßriger Lösung war diese Annahme zutreffend (Tab. 1 und Tab. 2).

Die derart erhaltenen Widerstandswerte sind, wie aus beiden Tabellen hervorgeht, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den nach der Extrapolationsmethode gewonnenen Resultaten.

<sup>10</sup> G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 401 (1958).

### Experimenteller Teil

Die Messungen wurden in der kürzlich beschriebenen Anordnung<sup>2</sup> sowohl mit einem *Heyrovsky*-Polarographen der Type V 301, als auch einem PO 4-Gerät der Firma Radiometer (Kopenhagen) durchgeführt. Zur Variation der Widerstände dienten außer veränderten Zellbedingungen Präzisionswiderstände der Firma Norma (Wien). Die Brückenmessungen wurden mit einer Leitfähigkeitsmeßbrücke Philips GM 4249/01 bei 1000 Hz durchgeführt.

Tabelle 1. Reversible Abscheidungen<sup>2, 10</sup>

$R_M$	$R_L$	$R_D$	$R_G$	$\bar{R}$	Ion
—	4200	460	810	825	Tl <sup>+</sup> in H <sub>2</sub> O
—	15200	1480	1815	1800	Cd <sup>++</sup> in H <sub>2</sub> O
6500	4500	4600	4000	4000	Ba <sup>++</sup> } in Ä
8000	5000	4300	4000	4000	Sr <sup>++</sup> }
40000	46000	44000	42000	42150	Cu <sup>+</sup> }
8200	4500	4350	4050	4070	Tl <sup>+</sup> }
—	4600	4300	4000	4020	Au <sup>+++</sup> }
14500	4600	4550	4300	4335	Pb <sup>++</sup> }

Tabelle 2. Irreversible Abscheidungen

$R_M$	$R_L$	$R_D$	$R_G$	$\bar{R}$	Ion
—	1100	660	810	815	Zn <sup>++</sup> in H <sub>2</sub> O
—	11500	1731	1820	1840	Mn <sup>++</sup> in H <sub>2</sub> O
7200—6800	4800	3200	4400	4375	Mg <sup>++</sup> }
4950	4600	3300	4200	4190	Ca <sup>++</sup> }
—	24500	24300	24200	24190	Zr <sup>4+</sup> }
15000	48500	44700	44200	44230	Ag <sup>+</sup> }
—	38000	40000	52000	52450	Li <sup>+</sup> }
1200	4000	4500	5000	5055	Na <sup>+</sup> }
—	4300	4800	4900	4930	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> }
—	52000	47500	47390	47000	K <sup>+</sup> }

$R_M$  = Widerstand berechnet aus Maximum  
 $R_L$  = Widerstand berechnet aus Leitsalzanstieg  
 $R_D$  = Widerstand aus Brückenmessung  
 $R_G$  = Widerstand nach Extrapolationsmethode  
 $\bar{R}$  = Widerstand nach vorliegender Methode  
 Ä = Äthylendiamin

} in Ohm

Herrn Ing. *W. Meister* sei für seine Bemühungen, die zur leihweisen Überlassung des Radiometer PO 4-Gerätes durch die Firma M. R. Drott, Wien, geführt haben, bestens gedankt.