

Über einen direkten Reversibilitätstest in der Polarographie

Von

G. Schöber

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

(Eingegangen am 31. Januar 1959)

Es wird ein neuartiger Reversibilitätstest hergeleitet, der ohne Messung des Ohmschen Widerstandes der Versuchsanordnung eine direkte Überprüfung des Abscheidungs Vorganges gestattet.

Besonders bei hochohmigen Elektrolysenanordnungen, z. B. bei der Polarographie in nichtwäßrigen Lösungen¹, ist eine R_t -Korrektur unerläßlich.

Wie kürzlich mitgeteilt wurde², kann diese R_t -Korrektur aus einer einzigen polarographischen Welle ohne direkte Widerstandsmessung ermittelt werden. Im folgenden wird gezeigt, daß die Art der Abscheidung ohne R_t -Korrektur direkt festgestellt werden kann:

Allgemein gilt²:

$$R = \frac{1}{0,09} \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}} - \frac{2 T_s}{0,09 \ln 3} \frac{1}{i_D} \quad (\text{I})$$

Ferner gilt für die unkorrigierte *Tomeš*-Zahl^{2, 4} bei reversiblen Vorgängen am Quecksilbertropfen:

$$T_s = R \frac{i_D}{2} - \frac{0,056}{n} \quad (\text{II})$$

Gleichung (I), in Gleichung (II) eingesetzt, ergibt:

$$T_s - \frac{i_D}{0,18} \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}} + \frac{T_s}{0,09 \ln 3} = -\frac{0,056}{n}$$

¹ V. Gutmann und G. Schöber, *Angew. Chem.* **70**, 89 (1958).

² G. Schöber, *Mh. Chem.* **89**, 671 (1958).

³ In der in einer früheren Veröffentlichung² abgeleiteten Gleichung ist durch Vorzeichenumkehr die Konstante 1,91 enthalten.

⁴ J. Tomeš, *Coll. Czech. Chem. Communic.* **9**, 12, 81, 150 (1937).

$$T_s \left(1 + \frac{1}{0,09 \ln 3} \right) - \frac{i_D}{0,18} \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}} = \frac{-0,056}{n}$$

Umgeformt ergibt sich:

$$T_s = \frac{i_D}{1,99} \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}} - \frac{0,005}{n}$$

Diese Gleichung kann als direkter Reversibilitätstest dienen. T_s ist dabei die scheinbare *Tomeš*-Zahl, welche aus jedem Polarogramm durch Differenzbildung des Dreiviertel- und Einviertelwellenpotentials ohne R_i -Korrektur erhalten werden kann, i_D ist der Diffusionsstrom, $\left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{1/2}}$ der Reziprokwert des Anstieges im Punkte des Halbwellenpotentials und n die Anzahl der übergelassenen Elektronen.

Ein weiterer Vorteil obenhergeleiteter Gleichung dürfte dadurch gegeben sein, daß die von der Temperatur abhängige Konstante 0,005 nur äußerst wenig die Werte beeinflußt, wodurch die gewonnene Endgleichung innerhalb eines größeren Temperaturbereiches angewendet werden kann. Eine Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse in bezug auf praktische Vorteile und Genauigkeit wird zur Zeit durchgeführt.