

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid, 4. Mitt.:¹

Reversibilitätsbetrachtungen

Von

G. Schöber und G. Rehak

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

Die in wäßriger Lösung angewendeten Methoden zur Feststellung der Reversibilität polarographischer Wellen wurden im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid getestet. Zur unabhängigen Überprüfung der Ergebnisse wird eine modifizierte *Kalousek*-Anordnung beschrieben. Mit Hilfe dieser Schaltung wurde das Redoxsystem $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ in wasserfreiem Dimethylsulfoxid untersucht.

1. Einleitung

Bei einer Reihe von theoretischen Problemen, z. B. der polarographischen Verfolgung von Koordinationsvorgängen¹, ist die exakte Feststellung des Reversibilitätsgrades nötig. Bei der Polarographie in wäßrigen Lösungen stehen neben der logarithmischen Analyse noch der Test nach *Tomeš*² und das Verfahren von *Munro*³ zur Verfügung. Letztere Methode ist allerdings in nicht-wäßrigen Solventien weniger geeignet, da man ein Vergleichs-ion benötigt, dessen reversible Abscheidung feststeht. Weiters kann zur Überprüfung der Reversibilität die Tatsache benützt werden, daß bei reversiblen Abscheidungen der Temperaturgang des Halbwellenpotentials selbst in Extremfällen 3 mV pro °C nicht übersteigt^{4,5}.

¹ 3. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 212 (1962).

² J. Tomeš, Coll. Czechosl. Chem. Communic **9**, 12, 81, 150 (1937).

³ D. C. Munro, Nature [London] **180**, 540 (1957).

⁴ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, „Polarography“, Interscience Publishers (1952).

⁵ V. Nejedlý, Coll. Czechosl. Chem. Communic **1**, 319 (1929).

Irreversible Reduktionen geben sich durch einen bedeutend größeren Temperaturkoeffizienten des Halbwellenpotentials zu erkennen. Wenn hochohmige Elektrolysensysteme vorliegen, müssen vor dem rechnerischen Reversibilitätstest sämtliche Potentialwerte in bezug auf den Potentialabfall im System korrigiert werden^{6,7}.

Um nun die nach den Reversibilitätskriterien erhaltenen Befunde noch direkt zu überprüfen, wurde nach einem Hinweis von *Kalousek*⁸ ein Umschaltverfahren benützt. Diese Methode arbeitet mit einem normalen Gleichspannungspolarographen und einem Hilfspotentiometer. Man benützt zwei Stromkreise mit unabhängig voneinander wählbaren Spannungen, die mittels eines automatischen Umschalters abwechselnd an die Zelle gelegt werden.

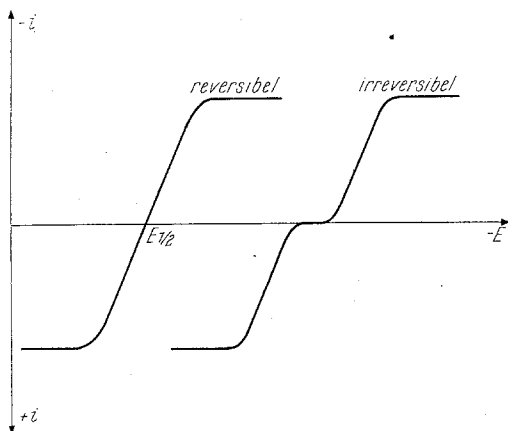


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßkurven

Wenn die eine Spannung konstant gehalten und so gewählt wird, daß in den Zeiträumen der Einschaltung dieser Spannung die Reduktion eines Depolarisators an der Elektrode erfolgt (Grenzstrombereich der Reduktionsstufe), so kann durch kontinuierliche Änderung der zweiten Spannung ein anodisches Polarogramm des Reduktionsproduktes aufgenommen werden, auch wenn es sich um einen instabilen, kurzlebigen Stoff handelt. Neben dieser anodischen Stufe zeigt das Polarogramm auch die kathodische Stufe des Ausgangsstoffes, da dessen Reduktion bei der Einschaltung der zweiten Spannung fortgesetzt wird, wenn diese genügend negativ ist.

Wenn die eine Spannung konstant gehalten und so gewählt wird, daß in den Zeiträumen der Einschaltung dieser Spannung die Reduktion eines Depolari-

sators an der Elektrode erfolgt (Grenzstrombereich der Reduktionsstufe), so kann durch kontinuierliche Änderung der zweiten Spannung ein anodisches Polarogramm des Reduktionsproduktes aufgenommen werden, auch wenn es sich um einen instabilen, kurzlebigen Stoff handelt. Neben dieser anodischen Stufe zeigt das Polarogramm auch die kathodische Stufe des Ausgangsstoffes, da dessen Reduktion bei der Einschaltung der zweiten Spannung fortgesetzt wird, wenn diese genügend negativ ist.

Man kann also die Lage beider Stufen unmittelbar vergleichen und so den Reversibilitätstest vornehmen. Die Galvanometernulllinie muß im Falle der Reversibilität die Kurve im Halbwellenpotential schneiden (Abb. 1).

2. Konstruktion eines *Kalousek*-Umschalters

Zunächst wurde ein mechanischer Rotationsumschalter verwendet⁸. Da die auf diese Weise erzielten Ergebnisse nicht zufriedenstellend waren,

⁶ G. Schöber, Mh. Chem. **89**, 671 (1958).

⁷ G. Schöber, Mh. Chem. **90**, 143 (1959).

⁸ M. Kalousek, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **13**, 105 (1948).

wurde ein polarisiertes Zweiwegrelais benützt, das durch einen Multivibratorstromkreis gespeist wurde⁹.

Der Umschalter besteht aus drei räumlich voneinander getrennten Teilen:

- a) dem eigentlichen Umschalter (Relais und Multivibrator),
- b) der Spannungsquelle des Multivibrators,
- c) der Spannungsquelle des Hilfspotentials.

a) *Der eigentliche Umschalter* (Abb. 2)

Es wurde dabei ein Telegraphenrelais 64ad gemäß Telegraphenbauvorschrift 3401/1 von der Firma Siemens & Halske verwendet*

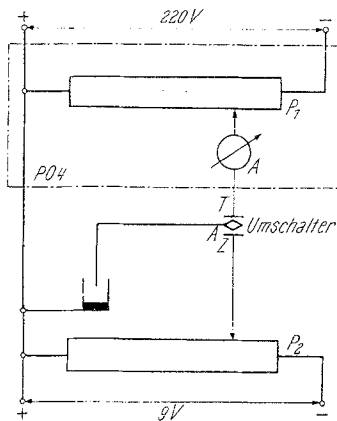


Abb. 2. Schaltschema zur Untersuchung der Reversibilität

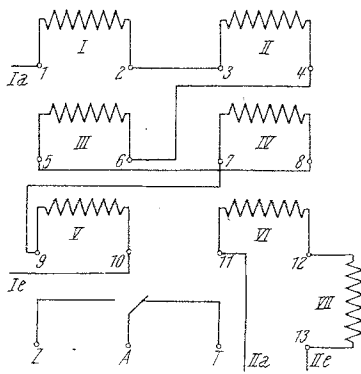


Abb. 3. Skizze des Relaissockels

(Ansprecherregung 2 Aw, Ansprechleistung 40 μ W, Betriebsregung 4 Aw, Betriebsleistung 160 μ W).

Bezüglich der Wicklungen wird auf Abb. 3 verwiesen.

An die Zeichenseite wurde das Hilfspotential angeschlossen, an die Trennseite das kontinuierlich ansteigende Potential des Polarographen. Die Ankerseite wurde mit der Tropfelektrode verbunden.

Multivibrator:

Die Steuerung des Relais erfolgte über einen Multivibrator-Stromkreis, der leicht abgerundete rechteckige Spannungspulse lieferte.

* Für die kostenlose Bereitstellung des Relais wird der Firma Siemens & Halske gedankt.

⁹ M. Kalousek und M. Ralek, Coll. Czechosl. Chem. Communic 19, 1099 (1954).

Die Arbeitsweise des Multivibrators läßt sich wie folgt skizzieren (Abb. 4):

Nachdem der Transistor gerade durchgeschaltet wurde, verschiebt sich das Potential am Kollektor gegen positive Werte. Diese Spannungsänderung wird über C_1 an die Basis von T_2 übertragen und T_2 gesperrt. C_1 entlädt sich nun über R_3 . Die Umkehrung der Polarität an diesem Kondensator bewirkt ein negatives Potential an der Basis T_2 . T_2 wird dadurch wieder stromdurchlässig; das Potential am Kollektor wird

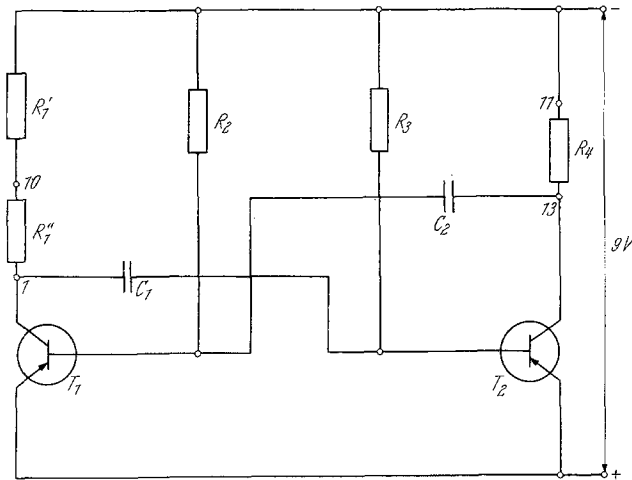


Abb. 4. Skizze der Multivibratorschaltung

positiv. Die Spannungsänderung wird über C_2 an die Basis T_1 übertragen und T_1 gesperrt. C_2 entlädt sich über R_2 . Sobald die Spannung an der mit Basis T_1 verbundenen C_2 -Platte negativ ist, öffnet T_1 und der beschriebene Vorgang wiederholt sich. Durch geeignete Wahl der Kondensatoren und Widerstände kann jede beliebige Umschaltfrequenz erzielt werden.

Im konkreten Fall betragen die Werte

$$\begin{aligned} R_1 &= R_4 = 2026 \Omega \\ R_2 &= R_3 = 50000 \Omega \\ C_1 &= C_2 = 1,25 \mu\text{F} \end{aligned}$$

Die Sperrzeit ergibt sich aus der Formel

$$\begin{aligned} t_s &= \text{Cons } R \cdot C \\ t_s &= 0,69 \cdot 50 \cdot 10^3 \cdot 1,25 \cdot 10^{-6} = 0,043 \text{ sec.} \end{aligned}$$

Das entspricht einer Umschaltfrequenz von 23,2 Hz.

b) Die Spannungsquelle des Multivibrators bestand aus zwei in Serie geschalteten 4,5-Volt-Pertrix-Batterien

c) *Zur Einstellung des Hilfspotentials* wurde ein 2,5-k Ω -Potentiometer benützt, das von einer 9-Volt-Pertrix-Mikrodyn-Batterie die Spannung abnahm.

Strom- und Spannungsmessungen wurden mit einem Normameter-Meßgerät durchgeführt.

Der Umschalter ruft große Kapazitätsströme hervor. Die Wartezeit für das Abklingen derselben hängt von der Zeitkonstante RC des gesamten Stromkreises ab¹⁰. Je kleiner diese ist, um so empfindlichere Messungen sind möglich. Es ist also von Vorteil, mit einem niederohmigen Elektrolysensystem zu arbeiten. Wellen nahe 0 Volt können nicht gemessen werden, da die Kontaktstellen des verwendeten Relais gegen zu geringe Spannungen empfindlich sind.

3. Überprüfung der Meßanordnung

Die Brauchbarkeit der Anordnung wurde durch Messungen in wäßriger Lösung von Cadmium-, Mangan-, Nickel- und Thallium-Salzen erwiesen. Dabei wurde Reversibilität beim Cadmium und beim Thallium, Irreversibilität bei Mangan und Nickel in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹¹ festgestellt.

4. Untersuchung der Redoxreaktion $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ in Dimethylsulfoxid

Während bei den in der vorhergehenden Arbeit¹ beschriebenen Wellen der Chlorokomplexe des Chroms auch mit den klassischen Methoden eindeutig die Art der Reduktion festgestellt werden konnte, waren die Befunde bei $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ nicht ganz eindeutig (Tab. 1).

Tabelle 1. Ergebnisse der Reversibilitätsprüfungen von $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

$\frac{\partial \lg \frac{i}{i_D - i}}{\partial E}$ mV ⁻¹		$E_{3/4} - E_{1/4}$ mV		$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$ mV/°C	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
51	59	49	56	0,2	< 3
52	59	51	56	0,4	< 3
51	59	52	56	0,3	< 3

¹⁰ H. Schmidt und M. v. Stackelberg, J. Electroanal. Chem. **1**, 133 (1959/60).

¹¹ Vgl. M. v. Stackelberg, „Polarographische Arbeitsmethoden“, W. de Gruyter & Co. 1950.

Die Messungen wurden bei 21° C durchgeführt. Da der Anstieg bei der logarithmischen Analyse $RT/n\alpha F$ beträgt, ist bei vorliegendem Redoxpaar $n = 1$ und der Durchtrittsfaktor $\alpha = 1$ im reversiblen Falle.

Bei der *Tomeš*-Beziehung² (2. Spalte in Tab. 1) ergibt sich für

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{2 RT}{n F \alpha} \ln 3,$$

woraus im vorliegenden Fall der Wert von 56 mV resultiert.

Die aus Tab. 1 ersichtlichen Diskrepanzen sind erstens durch die graphischen Unsicherheiten bei der logarithmischen Analyse und etwaigen Fehler bei der Ausmessung der Viertel- und Dreiviertelwellenpotentiale bedingt; zweitens sind die polarographischen Messungen in nicht wäßrigen Solventien mit Unsicherheiten bis zu 3 mV behaftet, da das Eigenpotential des Bodenquecksilbers oder die Diffusionspotentiale bei Verwendung einer abgetrennten Gegenelektrode Zeitfunktionen sind und eine Amplitude in dieser Größenordnung besitzen.

Hingegen ist das beschriebene direkte Verfahren von diesen Fehlermöglichkeiten weitgehend frei.

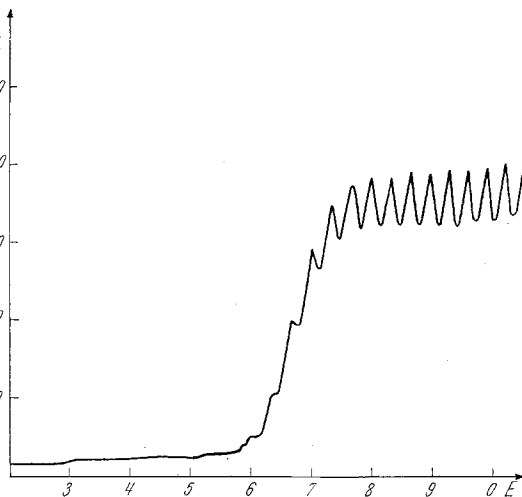


Abb. 5. Polarogramm von 5,05 mM $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in Dimethylsulfoxid (Leitsalz 0,1 M/l $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$; Dämpfer 10^{-4} Gew. % Kongorot)

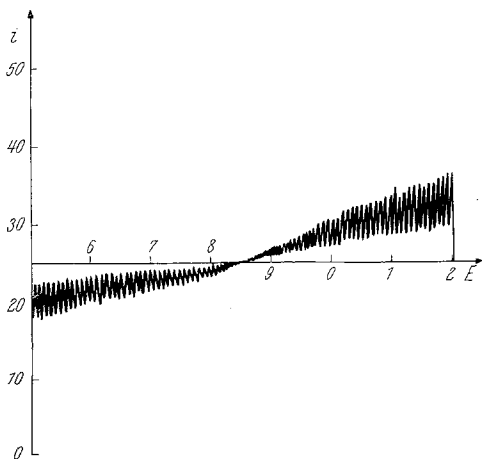


Abb. 6. Kurve von Cr^{3+} , erhalten mit Umschalter

Für den Reduktionsvorgang $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ wird im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständige Reversibilität gefunden (Abb. 5 und 6), ebenso beim Chlorokomplex $[\text{CrCl}_4]^-$ (Abb. 7 und 8) in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der klassischen Methoden (Tab. 2).

Tabelle 2. Ergebnisse der Reversibilitätsprüfungen von $[\text{CrCl}_4]^- + \ominus \rightleftharpoons \text{Cr}_{\text{sv}}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$

$\frac{\partial \lg \frac{i}{i_D - i}}{\partial E}$ mV ⁻¹		$E_{3/4} - E_{1/4}$ mV		$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial T}$ mV/°C	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
58	59	55	56	0,1	< 3
59	59	55	56	0,1	< 3
56	59	55	56	0,09	< 3

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Polarogramme wurde ein PO 4-Gerät der Firma Radiometer-Kopenhagen verwendet. Um möglichst geringe Widerstände des Elektrolysensystems zu erhalten, wurde gegen Bodenquecksilber gemessen. Obwohl die Halbwellenpotentiale numerische Veränderungen gegenüber den

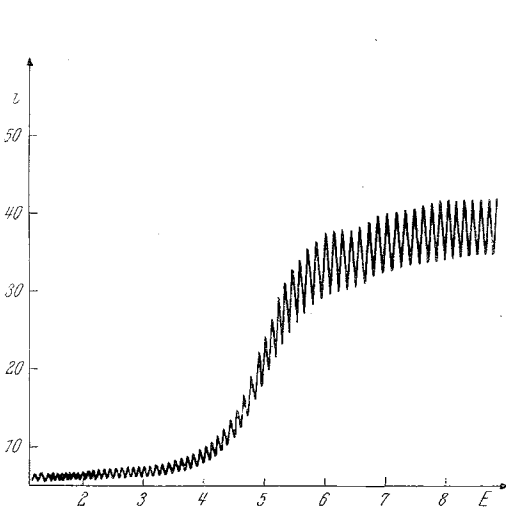


Abb. 7

Abb. 7. Polarogramm von $[\text{CrCl}_4]$ in Dimethylsulfoxid

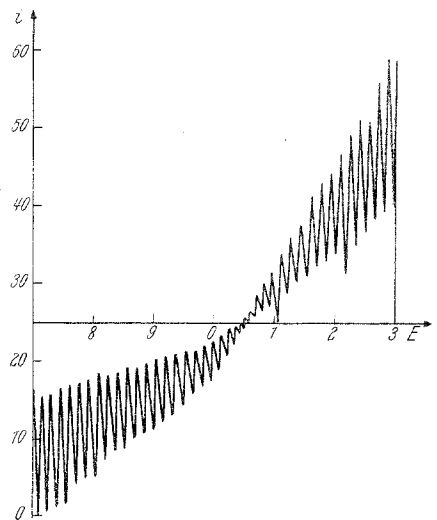


Abb. 8

Abb. 8. Kurve von $[\text{CrCl}_4]^-$, erhalten mit Umschalter

mit separierter Gegenelektrode gemessenen zeigen, kann doch die Art der Abscheidung gegenüber den jeweiligen Potentialbezugspunkten als invariant angesehen werden. Voraussetzung ist natürlich, daß es zu keiner Reaktion des Solvens mit dem Bodenquecksilber kommt.

Bei der verwendeten Elektrolysenzelle wurden Widerstände von ca. 800 Ohm gefunden. Da die Stromstärken beim Halbwellenpotential ca. 10^{-7} A betragen, ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz eine Spannungs-korrektur von ca. 10^{-1} mV, welche vernachlässigt werden kann.

Die Reinigung des Lösungsmittels und der Grundelektrolyte wurde kürzlich beschrieben¹². Die verwendeten Depolarisatorsalze wurden p. A. von der Firma Merck bezogen.

Um den polarographisch aktiven Sauerstoff zu entfernen, wurde vor jeder Messung 20 Min. Reinststickstoff durch die Probelösung geleitet.

Zur Eliminierung der Maxima und Kurvenverzerrungen wurde 10⁻⁴ Gew. % Kongorot der Grundlösung beigefügt. Da nur bei durch Diffusion bedingten Grenzströmen die logarithmische Analyse in der verwendeten einfachen Form zulässig ist, wurde die Art des Grenzstromes durch Messung der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Höhe des Quecksilberbehälters ermittelt¹³⁻¹⁶.

Die Korrektur der verwendeten Höhenwerte, welche zufolge des Rückdruckes notwendig ist, wurde kürzlich beschrieben¹⁷.

Es zeigte sich, daß die Bedingung eines durch Diffusion kontrollierten Grenzstromes bei der Welle $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ in Dimethylsulfoxid gut erfüllt ist.

Da in Dimethylsulfoxid verschiedentlich Tropfstörungen beobachtet wurden, wurde in der verwendeten Grundlösung nach Zugabe des Dämpfers die Kapillare wie folgt geprüft:

Nach der Formel

$$mt = \frac{2 r \pi \sigma}{g}$$

wobei m Anflußmenge Hg in g/sec

t Tropfzeit in sec

r Kapillarradius

σ Oberflächenspannung

g Konstante der Erdbeschleunigung

ergibt sich, daß m aufgetragen gegen $1/t$ eine Gerade ergeben muß, wenn die Tropfzeit durch variable Höhe des Niveaugefäßes verändert wird und andererseits die Kapillare keine Tropfunregelmäßigkeiten zeigt; diese Bedingung ist gut erfüllt.

¹² V. Gutmann und G. Schöber, Z. anal. Chem. **171**, 339 (1959).

¹³ D. Ilković, Coll. Czechosl. Chem. Communic **6**, 498 (1934).

¹⁴ J. Maas, Coll. Czechosl. Chem. Communic **10**, 42 (1938).

¹⁵ J. J. Lingane und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 825 (1939).

¹⁶ M. v. Stackelberg, P. Klínger, W. Koch und E. Krath, Arch. Eisenhüttenwesen **13**, 249 (1939); ref. in Chem. Zbl. **1939**, II, 3854.

¹⁷ V. Gutmann, P. Heilmayer und G. Schöber, Mh. Chem. **92**, 240 (1961).