

DIE HÄNGENDE QUECKSILBERTROPFELEKTRODE IN DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE

KAREL MICKA

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
in Praha

Je popsána visící rtuťová kapková elektroda realizovaná zavěšením kapky rtuti na stříbrný drát izolovaný pryskyřicí „ChS Epoxy PGA 40“.

Bei Anwendung einer ruhenden Quecksilberelektrode lassen sich auf dem Bildschirm des Polaroskops die $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven bequem beobachten und photographieren; überdies kann dieselbe Elektrode zur oszillographischen Mikroanalyse nach R. Kalvoda [1] dienen. Deshalb haben wir in unserem Laboratorium die Vorbereitung einer hängenden Quecksilbertropfelektrode eingehend studiert [2]. Diese Elektrode besteht aus einem isolierten Silberdraht, auf dessen Ende ein Quecksilbertropfen hängt.

Auf dem Grunde längerer Erfahrungen kann die Herstellungsmethode unserer Elektrode folgendermassen formuliert werden, wobei die ältere Vorschrift [2] vereinfacht wird:

Ein Stück Draht aus reinem Silber (Kupferfrei) von einem Durchmesser von 0,5—1,0 mm wird in einer konzentrierten alkoholischen KalilaugeLösung entfettet, mit destilliertem Wasser abgespült und in heisser (50—60 °C) konzentrierter Salpetersäure 2 Minuten geätzt, wieder mit Wasser abgespült und 1 Minute in Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur geätzt. (Zusammensetzung der Chromschwefelsäure: 20 g von Kaliumbichromat werden in 120 ml Wasser aufgelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200 ml ergänzt.) Der erstandene Silberchromatfilm wird durch die Wirkung warmer verdünnten Schwefelsäure entfernt und der Draht nach Abspülung mit Wasser bei 100—150 °C getrocknet. Die Drahtoberfläche ist dann rein matt-weiss und zeigt bei einer 80fachen Vergrösserung eine gleichmässige, feinkörnige Struktur. Der in dieser Weise vorbehandelte Draht wird dann mit einer Isolationschicht bedeckt. Zu diesem Zweck wurde ein spezieller Lack „ChS Epoxy PGA 40“ gewählt, der in der elektrotechnischen Industrie zur Lackierung von Kupferdrähten benutzt wird.* Diesen Lack kann man mit Azeton verdünnen. Der dünne Anstrich wird nach einer mehrstündigen Trocknung bei Zimmertemperatur in einem elektrischen Trockenofen bei 280 °C 30 Minuten ausgebrannt. Das Anstreichen kann man zwecks grösserer Festigkeit noch einmal wiederholen. Die so entstandene Isolationsschicht besitzt eine ausgezeichnete Adhesion zu dem Silberdraht und ist gegen fast alle chemischen Reagenzien vollkommen beständig. 4—5 cm von diesem isolierten Draht kann man auf einen längeren isolierten Kupferdraht anlöten und mittels Paraffin in ein Glasrohr befestigen, so dass 2—3 cm des Silberdrahtes aus dem Rohr hervorragen. Nun wird das Ende dieses Drahtes mit einer feinen Nagelzange glatt abgeschnitten und ein kleiner Quecksilbertropfen daraufgehängt. Der Durchmesser des Tropfens soll 0,5—1,0 mm betragen. Der Reproduzierbarkeit wegen kann man den Tropfen einer polarographischen Tropfelektrode entnehmen, die mit einem elektromagnetischen Tropfenabreisser ausgerüstet ist. Der Quecksilbertropfen wird entweder unter Wasser oder besser an der Luft in einen kleinen Löffel abgefangen. Ein trockener Tropfen lässt sich leichter aufhängen als ein nasser.

Als Anwendungsmöglichkeiten einer solchen Elektrode wurden erprobt:

* Chemische Zusammensetzung: ein Epoxy Harz, durch Glycerinadipat plastifiziert; Trockensubstanz 40 %.

1. polarographische Mikroanalyse mit der elektrolytischen Anreicherung nach W. Kemula [3],
2. oszillographische Mikroanalyse nach R. Kalvoda [1],
3. Daueranalyse von durchströmender Lösung,
4. oszillographische Titrationsen,
5. rein wissenschaftliche Studien.

Das Silber in der Form einer Amalgame stört nicht die elektrolytischen Vorgänge, d. h. es bilden sich keine festen Verbindungen zwischen Silber und anderen Metallen, welche aus der Lösung in die Amalgame übergehen. Die Verbindung zwischen Kadmium und Silber bildet sich langsam und kann sich folglich nur bei der Polarisation der Amalgamelektrode durch langsam veränderliche Spannung äussern [3, 4].

Die Ersetzung des Silberdrahtes durch Kupfer- oder Golddraht bietet keine Vorteile; es zeigte sich, dass bei Benutzung von Kupfer grosse Kupfereinschnitte auf der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ entstehen, die die Polarisation sogar begrenzen können. In 0,1 M-KCl-Lösung bei Anwesenheit von Luft entsteht auf einer solchen Kupferamalgamelektrode ein Film von Kupferhydroxyd, der sich bei einem Wechselstrom von 1,7 mA (Gleichstromkomponente Null) durch einen spitzigen kathodischen Einschnitt äussert. Dieser spitzige Einschnitt ist durch den Wert $Q = 0,30$ charakterisiert und ist der Konzentration des Sauerstoffes in der Lösung proportional, was eine Möglichkeit für einen empfindlichen Beweis des Sauerstoffes in neutralen Lösungen bietet. Nebst diesem Einschnitt entstehen auch normale Einschnitte des Kupfers, welche durch $Q = 0,16$ charakterisiert sind.

Bei der Anwendung von Golddraht wurde beobachtet, dass die Zinkeinschnitte auffallend klein sind, wie auch W. Kemula [4] und Mitarbeiter gefunden haben, dagegen die Einschnitte von Kadmium normal sind. Die Löslichkeit von Gold im Quecksilber ist verhältnismässig gross, nämlich 0,128 % bei 20 °C im Vergleich mit Kupfer 0,0020 % und Silber 0,0355 % [5], was auch ungünstig für eine einwandfreie Funktion dieser Elektrode ist. Bei der Anwendung von Aluminiumdraht wird in KCl- oder KOH-Lösung ein dauerhafter und reproduzierbarer anodischer Einschnitt von Aluminium beobachtet, was mit den Versuchen von M. Heyrovský [6] mit der Aluminiumamalgame im Einklang steht.

Die Anwendung von Silberdraht zum Aufhängen eines Quecksilbertropfens ist also am vorteilhaftesten. Der Draht kann bis 1 mm dick sein, was die Stabilität des Tropfens merklich erhöht; ausserdem braucht man dann überhaupt keinen Tropfen aufhängen sondern es genügt bloss das Ende des glatt abgeschnittenen Drahtes ins Quecksilber einzutauchen und herauszuziehen. Die Menge des adherierenden Quecksilbers ist nur durch den Querschnitt des Silberdrahtes und durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegeben und ist also konstant. Beim dünnen Silberdraht (0,5 mm) ist diese Menge zu klein, was einen grossen Ohmschen Widerstand in der Nähe der Elektrode bei Stromdurchgang als Folge hat (nach der bekannten Formel: $W = \rho/4\pi r$, wo ρ = spezifischer Widerstand des Elektrolyts, r = Halbmesser des Tropfens).

Eine Verminderung der Menge des Quecksilbers bis auf blossen Film [7] ist nicht empfehlenswert, weil dieser Film nach längerer Arbeit der Elektrode in verschiedenen Lösungen allmählich verschwindet und nur eine reine Silberoberfläche zurücklässt.

Beim Benützen der beschriebenen Elektrode wurden in konzentrierten Lösungen, z. B. 1 M und mehr von KOH u. a. oft anomale, langsam verschwindende, typisch kapazitive Einschnitte auf der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ beobachtet, und zwar besonders bei dick angestrichenen Drähten. Nach längeren Untersuchungen kamen wir zu dem Resultat, dass man den Grund dafür wenigstens zum Teil auf spezifische Eigenschaften der Isolation des Drahtes zurückführen muss. Eine Suspension der fein vermahlten Isolation in

1 M-KOH-Lösung liefert nämlich unter Benutzung einer gewöhnlichen Tropfelektrode ähnliche, obwohl nicht genug reproduzierbare Einschnitte. Deshalb darf nicht die Isolationsschicht zu dick sein. Beim zweimaligen Anstreichen erreicht man eine optimale Schichtdicke von 0,05 mm, was einen wesentlichen Unterschied gegen der älteren Vorschrift [2] darstellt. Ein Tereftalatlack (der schweizerische „Remanex“ oder der tschechoslowakische „Terex“) ist nicht geeignet, weil eine dünne Schicht von diesem Lack als eine semipermeable Membran funktioniert; dagegen bessere Resultate bietet Polyäthylen, seine Adhesion zur Drahtoberfläche ist aber nicht ausreichend.

Zusammenfassung

Es wird eine „hängende“ Quecksilbertropfelektrode beschrieben, die durch Anhängen eines Quecksilbertropfens an einen mit „ChS Epoxy PGA 40“ Harz isolierten Silberdraht, realisiert wurde.

ВИСЯЩИЙ КАПЕЛЬНЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД В ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

КАРЛ МИЦКА

Полярографический институт Чехословацкой академии наук в Праге

Описан «висящий» ртутный капельный электрод, реализуемый подвешиванием капли ртути на серебряную проволоку, изолированную смолой «ХС Эпокси ПГА 40».

LITERATUR

1. Kalvoda R., Chem. listy 51, 696 (1957). — 2. Micka K., Chem. listy 55, 474 (1961). — 3. Kemula W., Galus Z., Kublik Z., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. géol. et géogr. 6, 661 (1958). — 4. Kemula W., Galus Z., Kublik Z., ibid. 7, 613 (1959). — 5. Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds I*, New York 1940, 114, 466 u. 4. — 6. Heyrovský M., Collection 25, 3120 (1960). — 7. Skobec E. M., Šapoval V. I., Zavodskaja lab. 26, 278 (1960); Ukrajn. chim. ž. 26, 446 (1960).

Dr. Karel Micka, C. Sc., Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.

Diskussionsbeiträge

T. Damokos stellt die Frage ob es nicht besser wäre, einen versilberten, in Glas eingeschmolzenen Pt-Draht elektrolytisch mit Quecksilber zu bedecken. Es wird auch über die Dauer der störungsfreien Funktion gefragt.

K. Micka antwortet, dass das Abschneiden des isolierten Drahtes ermöglicht eine neue Quecksilberelektrode von einer reproduzierbarer Grösse der Oberfläche zu schaffen, was bei dem versilberten Draht nicht der Fall ist. Solche Elektrode kann zirka einen Tag störungslos arbeiten; das hängt jedoch von der Zusammensetzung der Lösung ab. Einige Stoffe, die sich aus der Lösung auf die Oberfläche adsorbieren, können den Verlauf der Kurve vollkommen verzerren.