

STABILISIERTE OSZILLOPOLAROGRAMME DURCH VIBRIERENDE QUECKSILBERTROPFELEKTRODE

JAROMÍR FIBY

Forschungsstation an der Tschechoslowakischen Akademie der landwirtschaftlichen
Wissenschaften in Opava

Je popsána konštrukce vibrující rtuťové kapkové elektrody, jejíž vibrace vynucená pomocí vibrátoru, k němuž je kapilára připevněna, upravuje dobu kapky na 1/50 s. Tato úprava zajišťuje nehybný obraz tzv. první křivky na stínítku polaroskopu.

Der Zweck dieser Arbeit ist am Bildschirm des Polaroskops bei der Anwendung einer Quecksilbertropfelektrode ein stabiles, unbewegliches Bild der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ zu erhalten. Diese Stabilisation wurde durch periodisches, mechanisches Tropfenabreissen 50mal in der Sekunde erzielt.

Eine Tropfzeit von 1/60 s hat auch L. A. Matheson und N. Nichols [1] durch Polarisation der Tropfelektrode mit einer Wechselspannung von der Frequenz 60 Hz erreicht, jedoch solche Synchronisation bringt in kurzer Zeit Störungen der Funktion der Kapillare.

Experimenteller Teil

Zu unseren Versuchen wurde die gebogene Kapillare nach I. Smolef [2] gewählt, da sie eine wesentlich kürzere Tropfdauer hat, als eine gerade. Die angewandte Kapillare hatte ohne angelegter Spannung in 0,5 N-HCl folgende Charakteristik: $m = 5,42 \text{ mg}$ Hg/s, $t = 0,47 \text{ s}$, $h = 85 \text{ cm}$.

Um das Abreissen der Tröpfchen mit der Frequenz von 50 Hz (synchronisiert mit dem polarisierenden Wechselstrom) zu erzielen, wurden der Kapillare gezwungene mechanische Vibrationen um die horizontale Achse mit Hilfe eines Vibrators erteilt (Abb. 1).

Die vibrierende Kapillare wurde gemäss Abb. 2 mittels eines sogenannten Lüftungsmotors „Fontana“ 220 V/5 W improvisiert.* Der Schlauch der Kapillare wurde unter die Zentralschraubenmutter der vibrierenden Luftpumpe gespannt. Das untere Kapillarenende hat bei dieser Anordnung (siehe auch Abb. 1) eine beiderseitige Schwingbreite von etwa 0,5 mm. Die Netzspannung wurde nach Bedarf durch einen Autotransformator 220 V/60 W mit Schaltungszweigen zu je 15 V reguliert.

Es ist möglich, die Amplitude der Vibrationen sowie deren Form durch Einstellung der Speisespannungen der Spule, beziehungsweise durch einstellbaren Druck auf die Ankerfeder zu regulieren. Diese Regulation ermöglicht solche Tropfen zu erhalten, deren Lebensdauer drei, zwei oder einer Sinusoide gleicht. Bei einer stabilen Grösse des Polarisationsstromes in demselben Elektrolyt ist die Tropfenbildung durchaus reproduzierbar.

Mittels dieser Synchronisation erzielt man, dass vor Beginn eines jeden Polarisationszyklus ein neuer Tropfen (stets derselben Grösse) zu Verfügung steht, dessen Anwachs-

* Erzeugt für aquaristische Zwecke die Volksgenossenschaft der Invaliden in Praha; mein Dank für den Vorschlag, diesen Apparat als Vibrator zu verwenden, gilt hier meinem Mitarbeiter Jaromír Janáček.

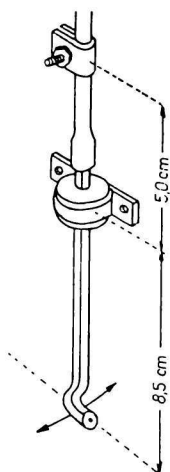


Abb. 1. Befestigung der Smolefischen Kapillare an den Vibrator.

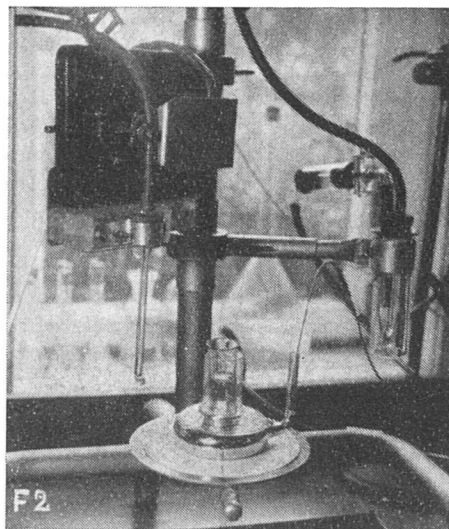


Abb. 2. Improvisierte Realisation der vibrierenden Tropfelektrode benutzt die Vibrationsluftpumpe „Fontana“.

sen während eines Fünfzigstels der Sekunde vernachlässigbar ist, sodass auf dem Bildschirm eine unbewegliche, stabile Kurve entsteht.

Besprechung der Beobachtungen

Der Punkt der Polarisationsinusoide, in welchem das Abreißen des Tropfens eintritt, ist gewissermassen von der gewählten Grösse der Gleichstromkomponente abhängig. Unter extremen Bedingungen kann beobachtet werden, dass mancher Kurvenast nicht geschlossen ist (er gelangt nicht zu seinem Endpunkt), denn nach Abschwengung des Tropfens endet der Polarisationszyklus auf einer winzigen Quecksilberfläche, welche anfangs durch den lichten Durchmesser der Kapillare gegeben ist.

Wird der Tropfen im Gebiete des negativen Teiles der Wechselstromsinusoide abgerissen, entsteht eine Unregelmässigkeit knapp vor und hinter dem rechten Endpunkt der Kurve (Abb. 3a). Dieser Erscheinung kann manchmal dadurch vorgebeugt werden, wenn der Vibrator mittels eines durch einfache Selengleichrichtersäule einweggleichgerichteten Stromes gespeist wird. Bei entsprechender Polarität dieser Quelle kommt es zu einem solchen Verlauf der Vibrationen, dass das Abreißen des Tropfens vor dem linken Endpunkt eintritt (Abb. 3b).

Beim Abreißen des Tropfens macht sich im grossen Masse die Wirkung des Elektrolyts auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers geltend. Es ist daher notwendig, bei den verschiedenen Elektrolyten den Verlauf der Vibrationen auf verschiedene Art zu regeln. Dieses zu erreichen, ist es auch möglich, eine absichtliche Phasenverschiebung des Wechselstromes für den Vibrator zu gebrauchen, wobei es manchmal vorteilhaft ist, diesen aus einer anderen Phase des Dreiphasennetzes als das Polarskop zu speisen. Auch ein Booster könnte hier angewendet werden.

Während der Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Kurven durch wiederholte Analysen derselben Probe (in einer Reihe von 14 Gefässen) ist festgestellt geworden, dass sowohl

die Grösse der Ableitung wie auch die Einschnittstiefe durch den Elektrolytwiderstand beeinflusst wird, welcher unter anderem auch durch den Abstand der Kapillare von der Quecksilber-Bodenanode gegeben ist. Es ist deshalb vorteilhafter, eine andere Bezugselektrode (z. B. Graphit) zu wählen und diese mit der Kapillare fest zu verbinden.

Bei einer derartigen Anordnung konnte die Elektrode mehrere Stunden in Betrieb bleiben, ohne dass irgendwelche Veränderungen des Bildes beobachtet wurden. Die Reproduzierbarkeit der Kurven wurde mittels der horizontalen Messachse kontrolliert (Abb. 4). Mit dieser vibrierenden Tropfelektrode werden eigentlich dieselben Kurven,

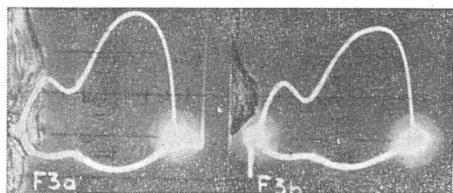


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve einer Lösung von 0,5 M-HCl ohne Depolarisator.
Bereich der Tropfenabreissung:
a) beim rechten; b) beim linken Endpunkt.

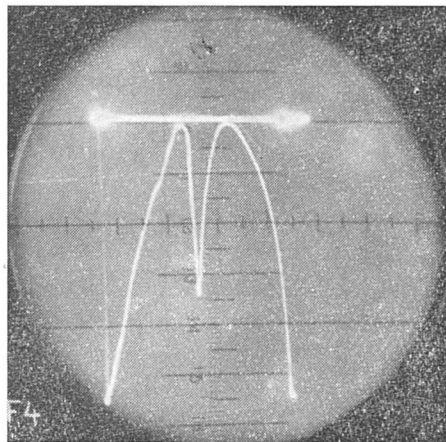


Abb. 4. Kathodischer Teil der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Nitrosomorphins (24 $\mu\text{g/ml}$ in NaOH). Die oberen Ränder des Einschnittes justiert durch Messachse. Das ganze Bild messungshalber so verschoben, dass die Achse auf Null des Bandmassstabes steht.

wie bei der Anwendung der strömenden Elektrode erhalten, jedoch aber mit kleinerem Quecksilberverbrauch. Diese Einrichtung erleichtert und vereinfacht auch im bedeutenden Masse die quantitativen Bestimmungen mit Hilfe der leuchtenden Achse.

Für die freundliche Beurteilung meiner Arbeit sammt den wertvollen Hinweisen bin ich Herrn Dr. R. Kalvoda vom Polarographischen Institut der ČSAV zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Es wird eine vibrierende Quecksilbertropfelektrode mit einer Tropfzeit von 1/50 s beschrieben. Diese Einrichtung, bei der die Kapillare mit einem Vibrator verbunden ist, gestattet am Bildschirm des Polaroskops eine unbewegliche sg. „erste“ Kurve zu erhalten.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАММЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ВИБРИРУЮЩЕГО РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

ЯРОМИР ФИБЫ

Исследовательская станция Чехословацкой академии сельскохозяйственных наук
в Опаве

Описан вибрирующий ртутный капельный электрод с периодом капания 1/50 сек. Это устройство, у которого капилляр соединен с вибратором, позволяет получать на экране поляроскопа неподвижную так наз. «первую» кривую.

LITERATUR

1. Matheson L. A., Nichols N., *The Cathode Ray Oscillograph Applied to the Dropping Mercury Electrode*, Trans. Electrochem. Soc. 73, 193 (1938). — 2. Smolef I., Chem. zvesti 8, 867 (1954).

Jaromír Fiby, Opava, Výzkumná stanice ČSAZV.

Diskussionsbeiträge

R. Kalvoda ersuchte den Vortragenden um eine praktische Vohrführung, um zu zeigen, wie lange die Kurve stabil bleibt.

J. Fiby zeigte, dass sich die Einschnittstiefe auch nach 6 stündiger Arbeit der Vibrationselektrode nicht ändert.