

VIBRIERENDE QUECKSILBERTROPFELEKTRODE FÜR DIE OSZILLOGRAPHISCHE POLAROGRAPHIE

V. JEHLIČKA, J. HORYNA

Forschungsinstitut für organische Synthesen in Pardubice-Rybitví

Je popsána konstrukce vibrující rtuťové kapkové elektrody umožňující získat na stínítku obraz nehybné křivky.

In der oszillographischen Polarographie versuchte eine Reihe von Autoren am Bildschirm des Polaroskops ein stabiles und bequem lesbares Bild zu erhalten [1].

In unserem Institut haben wir dieses Problem durch Konstruktion einer vibrierenden Quecksilbertropfelektrode gelöst [2]. Diese Elektrode entsteht durch tangentielle Vibration in der Frequenz von 50 Hz einer normalen vertikalen Quecksilbertropfelektrode, oder einer horizontalen, nach I. Smolef [3] modifizierten Elektrode. Bei einer geeigneten Amplitude entsteht ein Strahl von Quecksilbermikrotropfen, die in einem Zeitintervall von $1/50$ Sekunden von der Kapillarmündung abgerissen werden.

Experimenteller Teil

Für unsere Messungen benützten wir eine normale polarographische Kapillare mit Innendurchmesser von 0,08 mm und Länge von 10—12 cm, die eine 50—60 cm hohe Quecksilbersäule enthielt. Es wurde mit geraden, gebogenen nach I. Smolef oder mit U-gebogenen Kapillaren gearbeitet.

Als Vibrator wurde ein Laboratoriumsrührer mit einer im Bereich 0,25—1,5 mm einstellbaren Amplitude benützt, der mit einer Frequenz von 50 Hz vibriert. Der Rührer wurde mit einem gebogenen Glasansatz versehen, an dem die gewählte Tropfelektrode mit einem Klebstreifen so befestigt wurde, dass nur 5—10 mm der Länge der Kapillare in die analysierte Lösung eingetaucht wurden. Bei Anwendung der Tropfelektrode nach I. Smolef erzielten wir die optimalen Bedingungen bei der minimalen Amplitude cca 0,25 mm, indem bei der vertikalen Elektrode der Tropfenstrahl erst bei der mittleren Amplitude von cca 0,7—1,0 mm gebildet worden ist. Alle Messungen wurden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode durchgeführt. Als elektrolytisches Gefäß diente ein hohes Becherglas von 25—50 ml Inhalt. Es wurde mit dem Polaroskop P 524 gearbeitet. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf solche Faktoren, die die praktische Anwendbarkeit der beschriebenen Vibrationselektroden beeinflussen könnten. Als konstanten Faktor wählten wir die Vibrationsfrequenz von 50 Hz (Frequenz des Netzstromes). Von den Tropfkapillarelektroden prüften wir die drei schon erwähnten Typen. Die Vibrationsrichtung war in allen Fällen in der Ebene der Kapillarmündung, also immer horizontal. Eine vertikale Vibration der vertikalen Kapillare oder ein horizontales Vibrieren der Smolefschen Elektrode senkrecht zur Ebene der Mündung verursacht das Einsaugen der analysierten Lösung in die Kapillarmündung, was Störungen als Folge hatte.

Das Vorbehandeln der Kapillaren mit Silikon-Öl brachte keine Vorteile, im Gegenteil, es führte zu grösseren Schwierigkeiten bei dem Einstellen der optimalen Amplitude.

Der Quecksilberstrahl wird hauptsächlich von der Amplitude der Vibration beeinflusst. Bei einem schlecht gewählten Einstellen der Vibration beginnt der Quecksilberstrahl zu zittern und manchmal bildeten sich mehrere einzelne, verschieden gerichtete Quecksilberströme, was sich auf dem Bildschirm des Polaroskops als Zittern oder Verdoppelung der Kurve auswirkt. Wahrscheinlich wird das durch Disharmonie zwischen dem Anwachsen des Tropfens und der gegebenen Bewegung verursacht. Bei einem optimalen Quecksilberstrom wird der Tropfen stets in der gleichen Abweichung abgerissen, was bei der vertikalen Kapillarelektrode durch Ablenken des Ausflussthalles zum Ausdruck kommt. In dem durchfallenden Licht kann man den Quecksilberstrahl schon mit freiem Auge als einen ununterbrochenen Ausfluss beobachten.

Es ist uns bisher nicht gelungen, den Tropfenstrahl photographisch festzuhalten, auch wenn wir einen Photoblitx mit einer Blitzdauer von 1/1000 s benutzten. Auf der Aufnahme war die Kapillare so wie die Mündung, scharf gezeichnet, das Bild des Quecksilberstrahles fühlte jedoch. Der Tropfencharakter des Mikrostromes wurde eindeutig durch Verkürzung der Strahlänge von 30—0,5 mm bewiesen, wobei sich das Bild am Schirm nicht änderte. Das Unterbrechen des Quecksilbermikrostromes wurde durch Einlegen einer Glasplatte, von der nach dem abfallen das Quecksilber in grösseren Tropfen abtropfte, erzielt. Durch beleuchten mit einem Stroboskop bei einer Frequenz von 50 Hz konnten die einzelnen Quecksilbertropfen in der Lösung beobachtet werden.

Es ist interessant die Menge des verbrauchten Quecksilbers zu verfolgen: eine vertikale Tropfelektrode mit einem Durchfluss von 3,8 mg Hg/s ($h = 58$ cm, $t = 2,4$ s) gibt bei Vibration 3,4 mg Hg/s ab. Analog ist auch bei der vibrierenden Smolefschen Elektrode der Verbrauch um etwa 10 % kleiner, als bei der nicht vibrierenden. Im Vergleich mit der strömenden Elektrode ist der Verbrauch bei der Vibrationselektrode um 100mal kleiner.

Die mittels der vibrierenden Elektrode erhaltenen Oszillogramme sind in guter Übereinstimmung mit denen, die mittels der strömenden Elektrode erhalten wurden. Die Kurven am Bildschirm sind stabil und unbeweglich. Die Bildung der sg. Artefakte ist beschränkt. Man kann also folgern, dass beide Elektroden die gleichen Eigenschaften haben.

Mit den vibrierenden Kapillarelektroden erhaltenen Resultate versprechen, dass diese eine recht gute praktische Anwendung, besonders in der praktischen oszillographischen Polarographie finden könnten.

Zusammenfassung

Es wurde die Konstruktion einer vibrierenden Quecksilbertropfelektrode beschrieben, die ein unbewegliches, stabiles Bild der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve zu erhalten ermöglicht.

ВИБРИРУЮЩИЙ РТУТНЫЙ КАПЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

В. ЕГЛИЧКА, Я. ГОРЫНА

Исследовательский институт органического синтеза в Пардубице-Рыбители

Описана конструкция вибрирующего ртутного капельного электрода, позволяющего получать на экране изображение неподвижной кривой.

LITERATUR

1. Kalvoda R., Chem. listy 54, 1265 (1960). — 2. Horyna J., Jehlička V., Collection (v tisku); Čs. patent 101 760. — 3. Smolef I., Chem. listy 47, 1667 (1953).

Inž. Vladimír Jehlička, inž. Jaroslav Horyna, Pardubice-Rybitví, Výzkumný ústav organických syntéz.

Diskussionsbeiträge

L. Molnár fragt, ob diese Kurven mit anderen sg. ersten Kurven verglichen wurden.

V. Jehlička antwortet, dass nur Vergleichsversuche mit der strömenden Elektrode durchgeführt wurden: diese Kurven stimmten überein.

L. Albota ist der Meinung, dass das Abtropfen 100mal in der Sekunde erfolgt und zwar immer dann, wenn der Vibratoranker eine seiner äussersten Lagen erreicht.

J. Horyna antwortet, dass der Vibrator so eingestellt werden muss, dass das Abtropfen nur immer in einer der beiden äussersten Lagen des Vibratorankers erfolgt.

H. Berg bemerkt zur Diskussion über die Gestalt der Elektrode, dass die Durchsicht von Kurzzeitphotographien ergeben hat, dass (ausser bei Tropfzeiten < 1 s) nach 0,02 s allenfalls eine Halbkugel oder eine Linse entstanden ist, aber noch kein Tropfen.