

EINE STRÖMENDE QUECKSILBERELEKTRODE FÜR OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE ZWECKE

H. WOGGON, D. SPRANGER

Institut für Ernährung in Potsdam-Rehbrücke an der Deutschen
Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Je navržena nová konstrukce rtuťové tryskové elektrody, při níž výška sloupce tryskající rtuti se nemění při změně objemu roztoku.

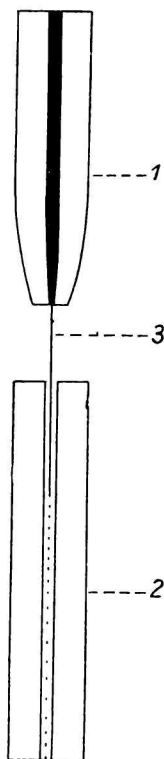
Für quantitative analytische Arbeiten mit einer strömenden Quecksilber-elektrode ist die Erzeugung eines in seinen mechanischen Abmessungen konstanten und reproduzierbaren Quecksilberstrahles die Hauptvoraussetzung. Nach den bisher bekannten Verfahren werden stabile Oszillogramme nur mit der aufwärts strömenden Elektrode erhalten, wobei der Quecksilberstrahl durch die Oberfläche der Untersuchungslösung begrenzt wird. Derartige Elektroden [1—3] haben jedoch neben der meist sehr komplizierten Ausführung den Nachteil, dass Volumenänderungen der Lösung, z. B. bei Titrationsen, Änderungen der Strahllänge zur Folge haben, wodurch quantitative Arbeiten nicht mehr möglich sind. Wesentlich einfacher in der Handhabung sind vertikal abwärts strömende Elektroden [4, 5]. Für oszillographische Zwecke sind solche Elektroden jedoch kaum geeignet, da die Länge des Quecksilberstrahles von der Ausflusgeschwindigkeit und der Oberflächenspannung abhängig ist. J. Koryta und I. Kössler [6] haben daher den Quecksilberstrahl künstlich durch eine Glasplatte unterhalb der Kapillare begrenzt. Eine andere Ausführung in der Begrenzung des nach unten gerichteten Strahles gibt K. Schwabe [7] an, der diesen beim Auftreffen auf eine rotierende Scheibe zerstäubt.

Die Methode, den Quecksilberstrahl vor seinem Zerfall in Einzeltropfen durch eine zweite gleichstarke Kapillare aufzufangen und von der Untersuchungslösung zu isolieren, erweist sich in der von L. W. Hettich [8] vorgeschlagenen Anordnung sowohl theoretisch als auch praktisch undurchführbar, da das Metall stets überquillt und Anlass zu einer turbulenten Strömung gibt, was wiederum zu unruhigen Oszillogrammen führt.

Experimenteller Teil

Bei der von uns angewendeten Elektrode wird die Strahllänge nicht mechanisch, sondern in ihrer elektrisch wirksamen Länge durch eine elektrostatische Abschirmung mittels einer zweiten von etwa 5—10fachem Durchmesser bestehenden Gegenkapillare begrenzt, wobei nur das laminare Teilstück als Elektrode wirksam wird. Um den dynamischen Widerstand der oberen Kapillare möglichst niedrig zu halten, ist es erforderlich, diese erst unmittelbar am Austrittsende zu verjüngen (\varnothing 0,2 mm). Zur Erzielung eines

genügend laminaren Strahles muss die Kapillare eine glatte Bruchfläche aufweisen, da sonst Turbulenzerscheinungen auftreten können. Der Abstand der Kapillaren beträgt 2—10 mm. Der Strahl der Austrittskapillare wird axial und etwa zentrisch auf die Öffnung der Gegenkapillare gerichtet, so dass er diese frei strömend passiert, ohne dass das Metall die Kapillare ausfüllt. Der Strahl soll etwa im ersten Drittel der Gegenkapillare in Einzeltropfen zerfallen. Durch die starre Verbindung beider Teile ist die absolute Konstanz der mechanisch und somit der elektrisch wirksamen Abmessungen garantiert (Abb. 1).



D,

Die Elektrode gestattet es, beliebige Messgefäße, auch einfache Bechergläser oder Reagenzgläser, zu benutzen. Wenn für ein Auffangen des durchgeflossenen Quecksilbers gesorgt wird, ist sie auch als Stechelektrode für grosse Gefässe in der Industrie, z. B. für Betriebsüberwachung u. ä., geeignet.

Durch die Anordnung und das Prinzip der abwärtsströmenden abgeschirmten Elektrode ist die Menge der angewandten Untersuchungslösung unproblematisch. Dadurch werden bei Verwendung von Elektrodenpaaren auch Komparationstitrationen ermöglicht, die eine mit strömenden Elektroden bisher noch nicht erreichte Genauigkeit zulassen.

Die Konzentration der Grundlösung muss bei dieser Elektrode relativ gering bemessen werden. Als optimal erwiesen sich 0,02—0,1 M-Lösungen von starken Elektrolyten. Bei den angewandten hohen Stromstärken ist es jedoch in den allermeisten Fällen erforderlich, den Innenwiderstand der Messzelle elektronisch zu kompensieren, was ohne Schwierigkeiten durchführbar ist. Einige oszillopolarographische Kurven illustriert Abb. 2.

Abb. 1. Schematische Darstellung der strömenden Elektrode. 1. Austrittskapillare; 2. Gegenkapillare; 3. Laminarer Teil des Quecksilberstrahles.

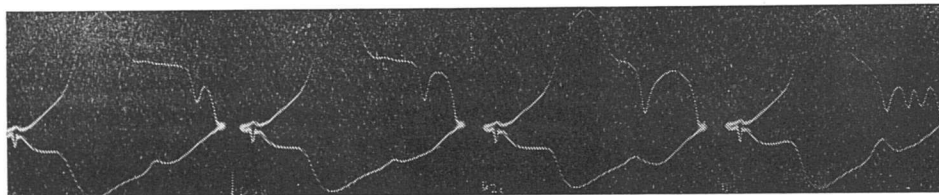


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven der Erdalkalimetalle bei Anwendung der strömenden Hg-Elektrode.

0,1 M-(CH_3)₄NJ: a) 10^{-3} M- Ca^{2+} ; b) 10^{-3} M- Sr^{2+} ; c) 10^{-3} M- Ba^{2+} ; d) 10^{-3} M- Ba^{2+} , Sr^{2+} und Ca^{2+} .

Im Gegensatz zu anderen Elektroden, die stabile Oszillogramme ergeben, ist die Elektrode sehr einfach gebaut und lässt sich leicht von einem Glasbläser selbst herstellen.

Ausführungsarten

Die Elektrode wurde in zwei Ausführungen hergestellt, die einwandfrei arbeiteten.

1. Eine durch Ziehen und Abbrechen hergestellte, am Ende verjüngte Kapillare steht einer zweiten, wenige Zentimeter langen Gegenkapillare gegenüber. Beide Kapillaren sind mit einem Glasbügel so verschmolzen, dass eine starre Verbindung hergestellt ist und die Schmelzstellen nicht deformiert werden.

2. Beide Kapillaren werden in entsprechendem Abstand mittels Hartparaffin o. ä. in ein passendes Glasrohr gekittet, das an der Stelle, wo der Quecksilberstrahl frei strömt, eine durch Schleifen angebrachte Aussparung besitzt, so dass die Untersuchungslösung freien Zutritt hat. Das Glasrohr dient dabei zur starren Verbindung beider Teile. Durch die gedrängte Form eignet sich diese Ausführung besonders für geringe Mengen von Untersuchungslösung (2—3 ml).

Zusammenfassung

Es wird eine neue Konstruktion der strömenden Quecksilberelektrode vorgeschlagen, bei der die Länge des Quecksilberstrahles durch die Änderung des Lösungsvolumens nicht beeinflusst wird.

**СТРУЙЧАТЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД
ДЛЯ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ**

Д. ШПРАНГЕР, Г. ВОГГОН

Институт питания в Потсдаме-Рехбрюке Германской академии наук в Берлине

Предлагается новая конструкция струйчатого ртутного электрода, при которой длина струи ртути не зависит от изменения объема раствора.

LITERATUR

1. Heyrovský J., Forejt J., Z. phys. Chem. 193, 77 (1944). — 2. Györbiró K., Poós L., Proszt J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 27, 185 (1956). — 3. Zikmund M., Chem. zvesti 11, 310 (1957). — 4. Rius A., Llopis Mari, Anal. fís. y quím. (Madrid) 42, 617 (1946). — 5. Koryta J., Collection 19, 433 (1954). — 6. Koryta J., Kössler I., Collection 15, 241 (1950). — 7. Schwabe K., Forsch. u. Fortschr. 28, 1 (1954). — 8. Hettich L. W., Patentschrift Nr. 723 185, Klasse 42 1, Gruppe 304. Fliesselektrode für die polarographische Analyse (6. 3. 1940).

*Dr. Heinz Woggon, Chem. Ing. Dieter Spranger, Potsdam-Rehbrücke, Arthur Scheu-
nert Allee 114, Institut für Ernährung.*

Diskussionsbeiträge

H. Berg ist der Meinung, dass die Hülse sowohl eine Widerstandspolarisation als auch eine hydrodynamische Stabilisierung bewirkt, aber keine Begrenzung der Abscheidung, sofern frische Lösung hindurchströmen kann.

D. Spranger antwortet, dass die Elektrode vom Standpunkt des elektrischen Feldes betrachtet werden muss; der in der Gegenkapillare sich befindende Quecksilberstrahl ist auf Grund der Abschirmung und dem ihr zu Folge grossen Widerstande unpolarisiert.