

---

---

## EXPERIMENTELLE TECHNIK

---

---

### Oszillographische Polarographie mit rechteckigem Wechselstrom

R. KALVODA

*Polarographisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,  
Praha*

Es wurden die Kurven  $dE/dt = f(E)$ , die bei der Polarisierung der Elektrode mit sinusförmigem und rechteckigem Wechselstrom erhalten wurden, verglichen. Der Vorteil des rechteckigen Verlaufes beruht in besser definierbaren Bedingungen bei der Polarisierung, da die Elektrode die ganze Halbperiode durch konstanten Strom aufgeladen wird. Es wird die Ursache der, von den bisher üblichen Kurven bei sinusförmigem Strom abweichenden Form der Kurven bei der Polarisierung mit rechteckigem Wechselstrom diskutiert und erklärt.

Die Anwendung des sinusförmigen Wechselstroms bei der Polarisierung der Quecksilberelektrode in der oszillographischen Polarographie ist wegen der Einfachheit der apparativen Einrichtung zwar vorteilhaft, doch man muß sich dessen bewußt sein, daß in diesem Fall die Elektrode nicht auf die Dauer der ganzen Halbperiode durch konstanten Strom polarisiert wird aber daß sich der Strom gemäß  $\sin \omega t$  mit der Zeit ändert. So kommt es oft vor, daß die Elektrode auf ein seiner Grenzpotentiale polarisiert wird, bevor der Strom seinen Maximalwert erreicht. Diesem Fakt sind dann die Unterschiede in der Kurvenform bei der Polarisierung mit Wechselstrom vom sinusförmigen und rechteckigen Verlauf zuzuschreiben.

Die Anwendung des rechteckigen Stromverlaufes bringt den Vorteil der besser definierbaren Bedingungen bei der Polarisierung mit sich: die Elektrode ist auf die Dauer der ganzen Halbperiode durch konstanten Strom polarisiert. Durch Einschalten der Gleichstromkomponente ändert sich dann das Verhältnis des kathodischen und anodischen Stromes; der Stromwert ist besser meßbar, was auch beim Berechnen einiger Parameter wie der Verweilungsdauer, der differentiellen Kapazität u. ä. behilflich ist. Der viereckige Stromverlauf ist auch bei der Einrichtung, die zum Erreichen der stabilisierten Oszillogramme bei Anwendung der Quecksilbertropfelektrode dient, vorteilhaft [1].

### Experimenteller Teil

#### *Apparatur*

Der zur Polarisierung nötige rechteckige Wechselstrom wurde einer Elektronenröhre die als Begrenzer arbeitete und durch sinusförmigen Wechselstrom betätigt entnommen.

Durch Einschalten einer Gleichstromkomponente kann man die Elektrode mit unterschiedlichem kathodischen und anodischen Strom polarisieren. Die Stromwerte wurden am Bildschirm eines Kathodenstrahloszillographes gemessen. Die Kurve  $dE/dt = f(E)$  wird auf dem Bildschirm des Polaroskops P 576 (Křížík, n. p., Praha) veranschaulicht; der Polarisationskreis des Polaroskops wird bei diesen Messungen ausgeschaltet.

### Ergebnisse und Diskussion

Ein markanter Unterschied zwischen den Kurven die mit den beiden Stromverläufen erzielt werden ist besonders bei der Polarisation der Elektrode in saueren Grundlösungen — bei denen der negative Grenzpunkt der Kurve durch Reduktion der Wasserstoffionen gegeben ist — ersichtlich. Im Falle des rechteckigen Verlaufes wird beobachtet, daß die Ableitung binnen des anodischen Vorganges mehrmal den Wert der Ableitung beim kathodischen Verlauf (beim selben Potential gemessen) überschreitet (Abb. 1). Zum Erhöhen des Wertes der Ableitung binnen des anodischen Vorganges kommt es auch in Grundlösungen mit einem reversibel reduzierbaren Kation, falls die Elektrode nicht bis zu dessen Abscheidungspotential polarisiert wird, (Abb. 2) was durch Einstellung eines kleineren kathodischen Stromes erreicht werden kann (also durch Einstellung der positiven Gleichstromkomponente). Ähnliche Erscheinung kann auch nach Zugabe von einem bei positiverem Potential reduzierbaren Depolarisator beobachtet werden. In diesem Falle wird eigentlich ein Teil des Polarisationsstromes schon zur Reduktion des zugefügten Depolarisators verbraucht, sodaß das weitere Aufladen langsamer verlaufen kann (Abb. 3a). Falls der kathodische Strom nun erhöht wird, so daß wir wiederum den negativen Grenzpunkt erreichen, verschwindet die scheinbare Anomalie (Abb. 3b).

Der größere Wert der Ableitung im anodischen Bereich zeigt auf schnelleres Aufladen der Elektrode. Dies ist begreiflich, da z. B. in den saueren Lösungen nach der Änderung der Stromrichtung (also nach Ablauf des kathodischen Verlaufes) der gesamte Strom (der sofort seinen Maximalwert erreicht) zum bloßen Aufladen der Elektrode verbraucht wird, da der Wasserstoff nicht zurückoxydiert werden kann. Im Falle einer NaOH-Lösung wird nach Änderung der Stromrichtung zuerst die Natriumamalgame oxydiert und erst mit dem Rest des Stromes die Elektrode aufgeladen. Wenn aber in der NaOH-Lösung nicht das negative Grenzpotential erreicht wird — d. h. also es kommt nicht zur Amalgambildung, wird der ganze anodische Strom zum Aufladen angewendet; da die Ableitung von der Stromdichte abhängt, muß sie also höheren Wert erreichen.

Bei der Anwendung des sinusförmigen Wechselstromes können diese Erscheinungen in saueren Lösungen nicht beobachtet werden, da die Elektrode nach dem Ablauf des kathodischen Verlaufes bei der Änderung der Stromrichtung zuerst durch kleinen Strom auf positive Potentiale aufgeladen wird;

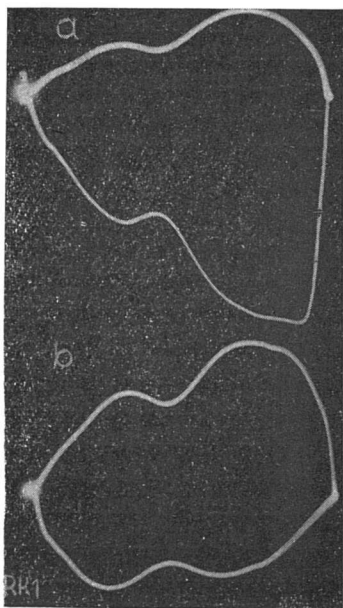


Abb. 1. Die Kurven  $dE/dt = f(E)$  der  $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ .

a) rechteckiger Verlauf: kathodischer Strom  $11,32 \text{ mA cm}^{-2}$ , anodischer Strom  $9,05 \text{ mA cm}^{-2}$ ; b) sinusförmiger Verlauf: kathodischer und anodischer Strom  $20,2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

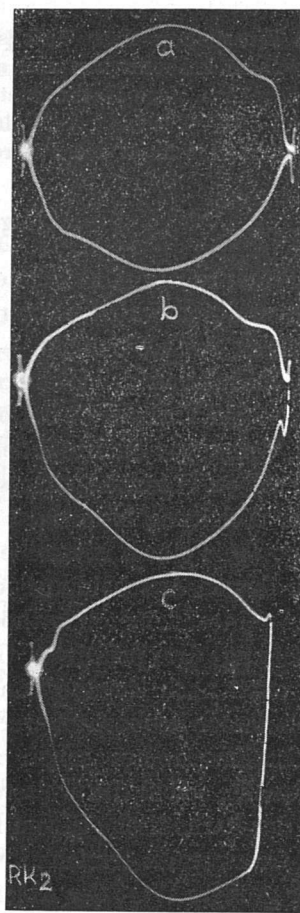


Abb. 2. Einfluß der Gleichstromkomponente auf die Kurve  $dE/dt = f(E)$  von  $0,2 \text{ M-NaOH}$ .

Rechteckiger Verlauf: anodischer Strom  $33,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; kathodischer Strom a)  $33,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; b)  $32,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ; c)  $31,7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

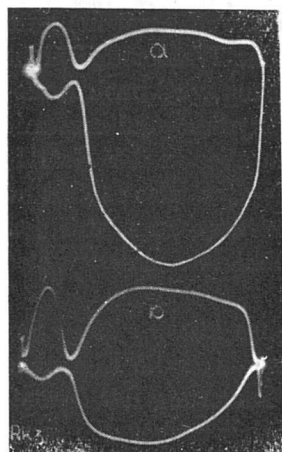


Abb. 3. Einfluß der Gleichstromkomponente auf die Kurve  $dE/dt = f(E)$  von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M-Tl}^+$  in  $0,2 \text{ M-NaOH}$ . Rechteckiger Verlauf: a) kathodischer und anodischer Strom  $21,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ; b) kathodischer Strom  $23,6 \text{ mA cm}^{-2}$ , anodischer Strom  $20,2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

der maximale Stromwert wird oft erst dann erreicht, wenn es schon zur Bildung des positiven Grenzpunktes gekommen ist. Aus diesem Grund ist hier die Ableitung in saueren Lösungen (z. B. bei  $-1,0$  V) am anodischen Ast viel kleiner als am kathodischen, wo es beim Aufladen gerade umgekehrt ist.

Die außerordentliche Empfindlichkeit der Form der Kurve  $dE/dt = f(E)$  von der Einstellung der Gleichstromkomponente die allgemein beobachtet wird, ist ebenfalls auf die Änderungen der Aufladegeschwindigkeit zurückzuführen.

Aus den oben erwähnten Gründen sollten wir eigentlich die Kurven, die mit sinusförmigem Wechselstrom erreicht werden, als anomale betrachten. Es soll aber gleich betont werden, daß die bisher angewendete Stromform für analytische Zwecke vollkommen ausreichend und einfacher bei der Durchführung der Versuche ist. Doch zu theoretischen Untersuchungen ist dem rechteckigen Stromverlauf Vorzug zu geben. Weitere Meßergebnisse werden an anderer Stelle erwähnt [2].

## OSCILOGRAFICKÁ POLAROGRAFIA S PRAVOUHLÝM STRIEDAVÝM PRÚDOM

R. Kalvoda

Polarografický ústav, Československá akadémia vied,  
Praha

Porovnali sa krivky  $dE/dt = f(E)$ , získané pri polarizácii ortuťovej elektródy prúdom sínusového a pravouhlého priebehu. Diskutuje sa o rozdielnych tvaroch týchto kriviek. Výhoda použitia pravouhlého priebehu spočíva v lepšie definovaných podmienkach pri polarizácii, lebo elektróda je po celú dobu polperiódy nabíjaná konštantným prúdom.

## ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

Р Кальвода

Полярографический институт, Чехословацкая академия наук,  
Прага

Сравнивались кривые  $dE/dt = f(E)$ , полученные при поляризации ртути электрода током синусоидальной и прямоугольной формы, и обсуждались различные формы кривых. Преимущество применения прямоугольной формы состоит в более строго определенных условиях поляризации, так как электрод заряжается в течение всего полупериода током постоянной величины.

*Preložil I. Smoler*

## LITERATUR

1. Tschechoslowakisches Patent Nr. 95 245 und 95 401.
2. Kalvoda R., *Collection Czech. Chem. Commun.* (im Druck).

Eingegangen am 16. September 1963