

Über ein Universalzusatzgerät zum Polarographen „Sargent-Heyrovsky“, Modell XIII.

Von

H. Berbalk und W. Stoll.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. April 1955.)

Es wird ein Zusatzgerät zu einem handelsüblichen Polarographen beschrieben, das die Verwendung von Ladestromkompensation und Vorpotential sowie die Aufnahme differential-polarographischer und derivierter Kurven gestattet. Ferner ist es möglich, Kombinationen dieser Schaltungen sowohl für Quecksilbertropfelektroden als auch für rotierende Platin-elektroden durch einfache Umschaltung anwenden zu können.

Wie schon früher¹ bemerkt, ist es in vielen Fällen wünschenswert, auch selten verwendete Meßverfahren, wie die Differentialpolarographie und die Aufnahme derivierter Kurven, zur Anwendung zu bringen. Da ein großer Teil der im Handel erhältlichen Polarographen für derartige Zwecke nicht eingerichtet ist und z. B. das uns zur Verfügung stehende Gerät nicht einmal über eine Ladestromkompensation verfügte, versuchten wir, ein geeignetes Zusatzgerät zu entwickeln. Dabei war eine Reihe von Gesichtspunkten besonders zu beachten:

1. Der vorhandene Polarograph sollte unter geringstmöglicher Änderung verwendet werden, wobei vor allem das hochempfindliche Spiegelgalvanometer mit seinem *Airton-Shunt* in die Schaltung zur Kurvendervierung einbezogen werden sollte.

2. Die durch das abtropfende Quecksilber bedingten Zacken in den erhaltenen Kurven sollten so weit als möglich ausgeschaltet werden, da sie einer raschen und bequemen Auswertung der Polarogramme störend

¹ W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey und H. Berbalk, Mh. Chem. 83, 988 (1952).

im Wege stehen. Dies war nur durch eine kapazitive Galvanometer-dämpfung möglich.

3. Es sollte rasch von Einzelpolarographie zur Differentialpolarographie übergegangen werden können, wobei zur Überprüfung der Meßanordnung möglichst auch die beiden Probelösungen gegeneinander vertauschbar sein sollten, ohne die Meßgefäß zu wechseln.

4. Bei unübersichtlichen Stufenfolgen war es wünschenswert, derivierte Kurven zu erhalten, und zwar sowohl für einzel- als auch differential-polarographische Aufnahmen.

5. Schließlich sollten die oben angeführten Möglichkeiten auch bei Oxydationsmessungen mit rotierenden festen Elektroden zur Anwendung gebracht werden können.

I. Das Vorpotential.

Üblicherweise beginnt ein Polarogramm mit der Spannung 0 Volt; diese wird dann durch die Drehung der *Kohrausch*-Walze kontinuierlich verändert bis zur Spannung, die man an diese gelegt hat (etwa — 3 V). Erteilt man nun mittels einer zweiten Spannungsquelle und eines Spannungsteilers dem Walzenanfang statt des Potentials 0 ein bereits negatives Potential (— 1 bis — 2 Volt) und gibt man auf das Walzenende ein entsprechend geringeres Potential, so kann man die Spannungs-koordinate dehnen und damit in manchen Fällen eine besser auswertbare Stufenfolge erhalten². Es ist allerdings zu bedenken, daß damit auch die Stufensteilheit im gleichen Maß abnimmt. Diese Tatsache stört auch bei der Aufnahme derivierter Kurven stark, deren Maxima dann niedriger, breiter und verwischener werden.

Schaltungsmäßig lehnt sich auch dieser Teil an die Literatur an². Es sei nur darauf hingewiesen, daß bei Abschalten des Vorpotentials eine Überbrückung der Anordnung vorgesehen wurde, um im verbleibenden Meßkreis die Widerstände möglichst gering zu halten und eventuelle Störungen durch die zusätzliche Spannungsquelle zu verhindern. Da ein Spannungsmesser mit relativ großer Empfindlichkeit zur Verwendung gelangte, wurde ein regelbarer Vorwiderstand (*R*) zur Einstellung der verlangten Empfindlichkeit und eine Schaltklinke zum Anschluß eines Präzisionsvoltmeters zur Kontrolle des eingebauten Instrumentes vorgesehen. Bei Einsticken des Stöpsels in die Klinke wird der gesamte Vorpotential-Stromkreis vom Polarographen abgetrennt, um nicht bei Unachtsamkeit das Spiegelgalvanometer zu gefährden (vgl. Abb. 6b).

² M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950. — J. Heyrovsky, Polarographie. Wien. 1941. Polarographisches Praktikum. Berlin. 1948. — H. Hohn, Chemische Analyse mit dem Polarographen. Berlin. 1937. — J. J. Lingane, Analyt. Chemistry 23, 86 (1951). — J. Heyrovsky und O. H. Müller, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie 15, 1209 (1950); 10, 153 (1938); 11, 96, 667 (1939); 12, 156, 677 (1947); 13, 481 (1948); 14, 569 (1949). — St. Wawzonek, Analyt. Chemistry 24, 32 (1952). — M. Shina-gawa, J. Sci. Hiroshima Univ., Sect. A 16, 371 (1952); Chem. Zbl. 1953, 8157.

2. Die Ladestromkompensation.

Ein Quecksilbertropfen, der sich in einer Grundlösung ausbildet, kann als kleiner, veränderlicher Kondensator aufgefaßt werden. Liegt an einem derartigen Tropfen ein Potential, so fließt während des Wachsens des Tropfens ein schwacher Strom durch die Meßanordnung. Die Stärke dieses Stromes ist außer von den geometrischen Bedingungen des Tropfens auch vom angelegten Potential abhängig, so daß sich für das gesamte Polarogramm an Stelle einer waagrechten Strom-Spannungskennlinie (Grundstrom) ein mehr oder weniger steiler, kontinuierlicher Anstieg ergibt². Die Steilheit dieses Anstieges ist natürlich auch von der Galvanometerempfindlichkeit abhängig und das führt gerade bei sehr kleinen Depolarisatorkonzentrationen und damit geringen Stufenhöhen zu schlecht auswertbaren Polarogrammen.

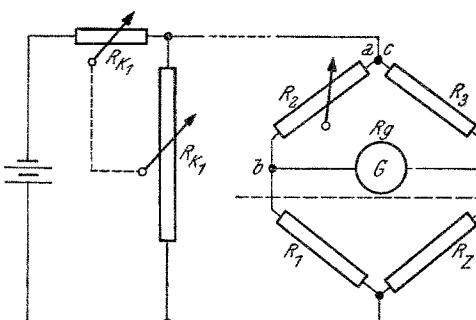


Abb. 1. Schema der Ladestromkompensation.
 R_z = Zellenwiderstand, R_g = Galvanometerwiderstand,
 R_{K_1} und R_{K_2} = Kohlrausch-Walze, $R_1 = 1000 \Omega$,
 $R_2 = 50 \Omega$, $R_3 = 10$ bis $50 \text{ k}\Omega$.

Dieser Ladestrom läßt sich nach Abb. 1 weitgehend kompensieren. Aus der Darstellung in Abb. 1 lassen sich aber auch die Grenzen der Anwendbarkeit und die Dimensionierung leicht erkennen. Es handelt sich um

eine Brückenschaltung, bei der der Zellwiderstand R_z in einem Zweig und ein stufenlos veränderlicher Widerstand R_2 in einem anderen Zweig liegt. Solange der scheinbare Widerstand der Zelle als konstant angesehen werden kann — was nur bei gleichbleibender Tropfzeit und Abwesenheit eines Depolarisators gilt —, so ist die Brücke im Gleichgewicht zu halten. Da bei negativer werdenden Zellpotentialen die Tropfzeiten kleiner werden, wird die Ladestromkompensation in diesem Bereich immer unwirksamer werden.

Der scheinbare Zellwiderstand ergibt sich aus der an der Zelle liegenden Spannung und dem gemessenen Ladestrom und läßt sich bei linearer Abhängigkeit von Strom und Spannung als Ohmscher Widerstand mit einem festen Widerstandswert darstellen.

Aus Abb. 1 geht aber auch hervor, daß durch die Brückenwiderstände ein Spannungsteiler gebildet wird, so daß an der Meßzelle nicht mehr das abgegriffene Walzenpotential liegt, sondern ein kleineres. Dies bedeutet aber eine scheinbare Verschiebung des Halbwellenpotentials nach negativeren Werten, so daß eine $i \cdot R$ -Korrektur notwendig wird.

Dabei bedeutet R den gesamten wirksamen Widerstand, der in Serie zur Meßzelle liegend anzunehmen ist und dessen Berechnung umständlich ist.

Der Weg der Berechnung des gesamten Brückenwiderstandes kann hier nur angedeutet werden: Man behandelt z. B. den Teil oberhalb der strichlierten Linie in Abb. 1 als Vierpol, führt eine Dreieck-Stern-Transformation der drei Widerstände durch³ und setzt sodann die Sternschaltung sinngemäß an die beiden restlichen Widerstände an; damit kommt man zu einer Kirchhoff'schen Verzweigung, die nun leicht berechenbar ist, und einem in Reihe dazu liegenden Widerstand. Oder man setzt die Knotenbedingungen an und kommt so zu einer Reihe von Gleichungen, die in üblicher Weise gelöst werden können.

3. Die Galvanometerdämpfung.

Die Oberfläche der sich bildenden Hg-Tropfen vergrößert sich stetig bis zum Tropfenfall; dies führt infolge der ständig sich wiederholenden Aufladung der Tropfen zu einem sägezahnförmigen Stromverlauf in der Meßanordnung, wodurch die Auswertung der erhaltenen Kurven erschwert wird. Liegt nun die Schwingungsdauer des verwendeten Galvanometers über der Tropfzeit, so wird dadurch eine gewisse Dämpfung hervorgerufen, die aber meist nicht ausreicht, um glatte Kurven zu erhalten. Arbeitet man außerdem mit langsam tropfenden Kapillaren (etwa 5 bis 10 Sek.), so kann eine steilere Stufe (etwa $n = 1$) unter Umständen von 2 bis 3 Tropfen eingeschlossen werden. Es sind nun aber mindestens drei phasengleiche Meßpunkte für eine Tangentenbildung an eine Stufe erforderlich, so daß unter den obigen Bedingungen die Auswertung eines Polarogramms sehr erschwert oder sogar unmöglich sein kann. Wählt man die Tropfzeiten kurz, so besteht bei stark negativen Potentialen (solche waren bei unseren Messungen zu erwarten) Gefahr, knapp an den Fließbeginn der Kapillaren zu kommen, wodurch sich andere Störungen, die später behandelt werden sollen, ergeben. Aus diesen Gründen wählten wir Tropfzeiten zwischen 1 bis 2 Sek., deren Zacken durch eine Kapazität von etwa $2000 \mu\text{F}$ parallel zum Galvanometer ohne Schwierigkeiten gedämpft werden konnten, so daß sich ein praktisch stetiger Kurvenverlauf ergab. Macht man die kapazitive Dämpfung zu groß, so wird die Galvanometeranzeige träge und eventuell im Polarogramm auftretende Maxima werden unscharf angezeigt². Darüber hinaus werden aber durch den Kondensator die polarographischen Stufen verzerrt, wie bereits *P. Delahay*⁴ festgestellt hat.

Ohne zunächst auf eine exakte Behandlung dieses Problems einzugehen (dies soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben), kann man einen qualitativen Überblick auf folgendem Weg erhalten:

³ F. Benz, Einführung in die Funktechnik, S. 72. Wien. 1950.

⁴ P. Delahay, Bull. soc. chim. France 1948, 527.

Nimmt man an, daß der im Meßkreis fließende Strom i_d (Abb. 2) nur von den in der Zelle vor sich gehenden Vorgängen (Abscheidung und Diffusion) bestimmt wird, so stellt sich am Widerstand R_g (Galvanometer) eine bestimmte Spannung ein, die bei gleichbleibendem i_g ebenfalls konstant ist. Der Kondensator C wird sich bei der Ausbildung dieser Spannung zunächst nach einer e -Funktion aufladen. Der hierbei einmalig fließende Strom sei hier vernachlässigt. Ändert sich nun i_g , so ändert sich damit aber auch E_r (Spannung am Galvanometer). Dies bewirkt aber wieder einen Stromfluß in C , dessen Größe $C \cdot dE/dt$ ist.

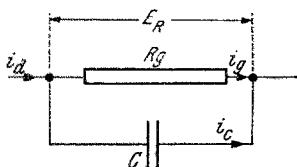


Abb. 2. Schema der kapazitiven Galvanometerdämpfung.

von den Daten der verwendeten Schaltmittel (C, R_g) auch von der Größe dE/dt oder, was gleichbedeutend ist, von di_d/dt abhängen, so daß die größte Abweichung von der Idealform der polarographischen Stufe im Punkte des Halbwellenpotentials auftreten wird.

Die Wirkung der Dämpfung beruht darauf, daß bei periodischen Stromänderungen (Stromzacken des Polarogramms) im ansteigenden Bereich der Kondensator aufgeladen wird und damit nach den obigen Überlegungen i_g kleiner als i_d wird, während im abfallenden Bereich der Kondensator infolge des Absinkens von E_r sich nach einer e -Funktion über R_g entladen wird, wodurch i_g größer als i_d wird. Da die Auflade- und Abklingfunktion von C sowohl von dessen Größe als auch von der Größe von R_g abhängig ist, gemäß der Zeitkonstante dieser Anordnung, $\tau = C \cdot R$, hat man es in der Hand, durch Vergrößerung von C oder R die Glättung der Strom-Spannungs-Kurve theoretisch beliebig weit zu treiben. Praktisch wird man jedoch innerhalb gewisser Grenzen bleiben müssen, da

1. einem großen R_g ein großes E_r entspricht, so daß eine Korrektur nach $i \cdot R$ unbedingt erforderlich wird und
2. einem zu großen C eine zu große Stufendurchbiegung entspricht, die eine Auswertung ziemlich erschweren kann.

Die von uns angegebenen Größen von R und C sind empirisch ermittelt und haben sich gut bewährt.

Nebenbei sei noch bemerkt, daß polarographische Maxima, die man ebenfalls als Stromzacken auffassen kann, genau der gleichen Dämpfung unterliegen, die allerdings nicht mit der auf chemischen Wegen herbeigeführten Maximumdämpfung gleichgesetzt werden darf.

Wenn man, wie anfangs angenommen, i_d als unabhängig von den Vorgängen außerhalb der Zelle betrachtet, so bedeutet dieser Kondensatorstrom auf Grund der Knotenbedingung: $i_d - i_C - i_g = 0$ ein Kleinerwerden des Galvanometerstromes i_g .

Im E, i -Diagramm bedeutet dies eine Durchbiegung der polarographischen Kurve nach unten. Die Durchbiegung wird außer

Beim Aufbau der kapazitiven Dämpfung hat es sich gezeigt, daß es zweckmäßiger ist, zwei Elektrolytkondensatoren, die wegen der hohen Kapazitätswerte allein in Frage kommen, zu verwenden, die man gegenpolig schaltet. *G. E. Philbrook und H. M. Grubb*⁵ verwenden ebenfalls eine kapazitive Galvanometerdämpfung, schalten jedoch die beiden Elektrolytkondensatoren gegenpolig in Serie und diese Anordnung dann parallel zum Galvanometer. Der Vorteil unserer Anordnung liegt darin, daß man mit wesentlich kleineren Einzelkapazitäten auskommt. Die Parallelschaltung zweier gleichgroßer Kondensatoren liefert bekanntlich die doppelte, ihre Hintereinanderschaltung dagegen nur die halbe Nennkapazität. Die Restspannung wird in beiden Fällen unwirksam gemacht. Elektrolytkondensatoren haben immer einen gewissen Reststrom, der beim Einschalten der Dämpfung zu außerordentlich starken Stromstößen im Galvanometer führen kann, wodurch dieses, namentlich bei hohen Empfindlichkeiten, gefährdet wird. Ferner ist zu bedenken, daß derart hohe Kapazitäten sich leicht durch Luftelektrizität aufladen können, besonders dann, wenn bei der Verdrahtung Drahtenden als Spitzen stehen bleiben. Wir haben deshalb alle Lötstellen mit Paraffin überzogen, um diese Spitzenwirkung zu unterbinden. Besser ist es jedoch, die Kondensatoren bei Nichtgebrauch nicht nur abzuschalten, sondern auch kurz-zuschließen. Den dabei auftretenden Abbau der dielektrischen Schicht kann man durch zeitweiliges Anlegen einer polrichtigen Formierungsspannung im abgeschalteten Zustand rückgängig machen. Die angelegte Spannung und die Regenerierungszeit sollte dabei stets gleich sein. Selbstverständlich müssen die Kondensatoren nach dem Formieren wieder entladen werden. Dieser Hinweis gilt naturgemäß für alle verwendeten Elektrolytkondensatoren. Um Fehlschaltungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, einen eigenen Schalter vorzusehen, der beim Formieren alle Kondensatoren von den Stromkreisen abtrennt und beim Wiedereinschalten über eine Zwischenstufe eine Entladung bewirkt (im Schaltbild nicht eingezeichnet).

Der in Abb. 6c gezeichnete dritte Kondensator dient zur Stromglättung bei differentialpolarographischen Aufnahmen und wird dort näher besprochen (siehe Abschnitt 4).

4. Die Differentialbrücke.

Bei der Aufnahme differentialpolarographischer Kurven wird die Stromdifferenz zwischen zwei möglichst gleichen Zellen bei verschiedener Depolarisatorkonzentration gemessen⁶. Die hierzu erforderliche Anordnung ist eine Brückenschaltung, die so ausgelegt sein muß, daß bei gleicher Depolarisatorkonzentration in beiden Zellen das Brückeninstrument bei allen angelegten Spannungen stromlos bleibt. Da es praktisch nicht möglich ist, zwei Zellen elektrisch vollkommen gleich-

⁵ *G. E. Philbrook und H. M. Grubb, Anal. Chim.* **19**, 8 (1947).

⁶ *G. Semerano und L. Riccoboni, Gazz. chim. ital.* **72**, 297 (1942). — *S. Stankoviansky, Chem. Zvesti* **3**, 266 (1949). — *A. E. Kanevskii, J. obshch. Khim.* **17**, 514 (1944). — *L. Girey und A. A. Smales, Analyst* **75**, 287 (1950). — *J. Smelik und H. Käss, Österr. Chem.-Ztg.* **52**, 65 (1951). — *M. Ishibashi und T. Fujinaga, Bull. Chem. Soc. Japan* **23**, 261 (1950).

wertig aufzubauen (verschiedene Kapillarkonstanten usw.), muß eine Abgleichmöglichkeit vorgesehen werden. Wie aus dem Prinzipschaltbild (Abb. 3) hervorgeht, sind zwei veränderliche Widerstände (P_3^1 und P_3^2) vorgesehen, die sowohl einen Längs- als auch Querabgleich der Brücke ermöglichen. Die Brücke selbst ist völlig symmetrisch aufgebaut, die Widerstandswerte wurden durch Versuche ermittelt.

Der Längsabgleich erfolgt durch P_3^2 und dient zum Ausgleich der verschiedenen Kapillar- und Zellkonstanten. Er ist daher bei Kapillarenwechsel neu vorzunehmen. Der Querabgleich an P_3^1 dient nur zur Symmetrierung der Brücke selbst und wird so vorgenommen, daß man die Punkte 18 und 19 über je ein Milliampermeter miteinander verbindet, an diesen Punkt und Punkt 7 eine kleine Gleichspannung legt (3 bis 4 V), P_3^1 etwa in die Mitte stellt und durch Verändern von P_3^1 ein zwischen den Punkten 15 und 16 gelegtes Nullinstrument auf Stromlosigkeit bringt. Eine Veränderung von P_3^2 bringt zwar die Brücke etwas aus dem Gleichgewicht, doch lassen sich diese geringen Änderungen, wenn überhaupt notwendig, rasch wieder abgleichen.

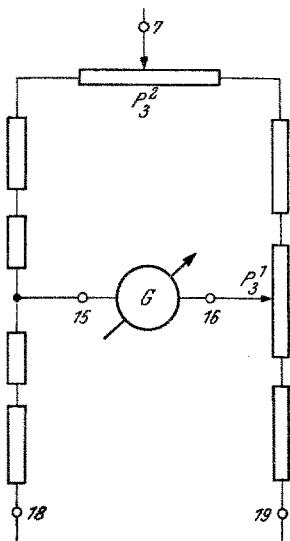


Abb. 3. Schema der Brückenschaltung zur Aufnahme differential-polarographischer Kurven. (Die Zahlen in den Kreisen geben die entsprechenden Positionen der Gesamtschaltung, Abb. 6.)

reichen. Es gelingt so tatsächlich, bei nicht zu großen Tropfzeitunterschieden, eine Wellenbildung zu verhindern. Eine theoretische Untersuchung soll in einer späteren Mitteilung angestellt werden, in der auch einige Beispiele gebracht werden sollen.

Der Schalter S_5 (vgl. Abb. 6e) gestattet ein Aus- und Einschalten der Brückenanordnung und damit den Übergang von Einzel- auf Differentialpolarographie. Dabei ist zu beachten, daß der oben erwähnte Dämpfungskondensator mit abgeschaltet werden muß, weil die sonst bei Einzelaufnahmen unbenützte Zelle kapazitiv und über den endlichen Innenwiderstand des Kondensators an den einzelpolarographischen Meßkreis angeschlossen bleibt und zu Störungen Anlaß gibt. Es wurde daher S_5 um einen weiteren, nicht gezeichneten Kontakt vergrößert,

der diese Abschaltung unabhängig vom Dämpfungsschalter vornimmt. Eine Fehlmessung ist daher ausgeschlossen.

Im Zusammenhang mit der Differentialbrücke möge noch kurz der Umschalter S_1 (Abb. 6g) erwähnt werden. Er dient zur elektrischen Vertauschung der beiden Meßzellen einerseits und zum Umschalten von Tropfelektroden auf rotierende Elektroden. Bei Einzelaufnahmen mit Tropfelektroden kann wahlweise die eine oder andere Zelle benutzt werden, während z. B. die jeweils abgeschaltete mit Stickstoff begast werden kann. Die dadurch erreichte Zeitersparnis macht sich besonders bei Serienuntersuchungen bemerkbar. Bei Differentialaufnahmen wird das Abgleichen der Brückenanordnung sehr erleichtert, weil bei richtig eingestellter Brücke und Vertauschung der beiden Zellen eine zur x -Achse symmetrische Kurve erhalten werden muß.

5. Das Derivierglied.

Wenn man von einer gegebenen Kurve die erste Ableitung auf elektrischem Weg erhalten will, so stehen im allgemeinen fünf Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Die Verwendung eines Zweispulengalvanometers⁷, wobei in einer Spule i_d fließt und in der anderen di/dE induziert wird, was mit einem normalen Galvanometer gemessen wird.
2. Die Verwendung zweier Elektroden, deren Potential sich um ΔE unterscheidet⁸.
3. Das Anlegen einer überlagerten Wechselstromkomponente an eine Elektrode^{9, 10}.
4. Eine Derivierung an einem $L\text{-}C$ -Glied und schließlich
5. eine Derivierung an einem $C\text{-}R$ -Glied^{7, 11-16}.

Der erste Weg setzt zunächst ein Zweispulengalvanometer voraus, welches normalerweise in keinem handelsüblichen Polarographen enthalten ist, außerdem aber noch ein weiteres hochempfindliches Galvanometer, so daß diese Anordnung sehr kostspielig wird. Die Verwendung von zwei Elektroden ist mit all den Schwierigkeiten der Differential-

⁷ J. Heyrovsky, Chem. Listy **35**, 155 (1941); **43**, 149 (1949).

⁸ J. Heyrovsky, Chem. Listy **40**, 222 (1946); Analyst **72**, 229 (1947).

⁹ P. Delahay, Rec. trav. chim. Pays-Bas **67**, 166 (1948).

¹⁰ G. W. Sample, B.P. 599 409.

¹¹ P. Leveque und F. Roth, J. chim. phys. **46**, 480 (1949).

¹² J. Vogel und J. Rihe, J. chim. phys. **47**, 5 (1950).

¹³ L. Ariey und A. A. Smales, Analyst **75**, 287 (1950).

¹⁴ P. Leveque und F. Roth, J. chim. phys. **47**, 623 (1950).

¹⁵ J. J. Lingane und R. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 790 (1952).

¹⁶ H. L. Kies und H. Nijon, Analyt. Chim. Acta **9**, 462 (1953).

polarographie behaftet und kommt daher ebenfalls nicht in Frage. Das Anlegen einer Wechselspannung bereitet an und für sich keine Schwierigkeiten, doch hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, daß die Galvanometerempfindlichkeit meist zu gering ist, so daß zur Aufnahme der derivierten Kurven ein Verstärker erforderlich wäre. Es bleiben somit praktisch nur die beiden zuletzt genannten Verfahren. Eine Derivierung über ein $L-C$ -Glied setzt bei den geringen zu erwartenden Werten von di/dt (oder dE/dt) eine sehr große Induktivität voraus, deren Beschaffung auf Schwierigkeiten stieß, so daß wir uns für ein $R-C$ -Glied entschieden. Diese Schaltung ist zwar schon mehrmals in der Literatur beschrieben worden^{7, 11-16}; da wir aber einige geringfügige Abänderungen vorgenommen haben, diese Schaltung demnächst einer etwas eingehenderen theoretischen Betrachtung unterziehen wollen, sei sie hier kurz skizziert.

Die Wirkungsweise ist etwa folgende (vgl. Abb. 4): Der in der normalen polarographischen Anordnung fließende Strom i_d ruft am Widerstand R einen proportionalen Spannungsabfall E hervor. Solange sich i_d nicht ändert, bleibt E konstant. Parallel zu

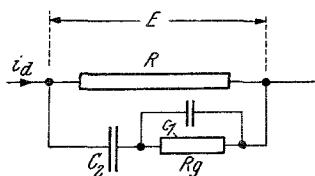


Abb. 4. Schema der Anordnung zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven.

R liegt ein Kondensator C_2 und mit diesem in Reihe das Galvanometer R_g . Bei konstantem E wird der Kondensator C_2 einmal aufgeladen, wobei durch R_g ein einmaliger Strom fließt, dessen Stärke nach einer e -Funktion bis zum Wert 0 abnimmt. Ändert sich nun i_d und damit E , so fließt durch C (und damit auch R_g) ein Strom, der proportional dE/dt (und damit di_d/dt) ist. Da bei einer normalen polarographischen Anordnung der Spannungsanstieg an der Zelle zeitlich konstant ist, ist die Zellenspannungsänderung der Zeit proportional, so daß an Stelle von dE_z/dt auch di_d/dt treten kann (E_z = Spannung an der Zelle). Man sieht also leicht ein, daß das Galvanometer in der gewählten Anordnung in erster Annäherung die erste Ableitung von i_d nach der Zeit oder, was dasselbe ist, von i_d nach der Zellspannung anzeigt.

Diese Anordnung ist aber noch nicht ideal, da die Stromzacken, die durch den Tropfenfall verursacht werden, zu Überlagerungen der erhaltenen Kurve führen, ähnlich wie bei einer einzelpolarographischen Aufnahme ohne Dämpfung. Der Derivatkondensator bewirkt zwar eine geringfügige Dämpfung des Galvanometers, doch reicht diese nicht aus, um einigermaßen glatte Kurven zu erhalten. Man muß daher das Galvanometer zusätzlich kapazitiv dämpfen. Dadurch wird nun wohl die gewünschte, leicht auswertbare Kurvenform erhalten, doch tritt infolge der zusätzlichen Parallelkapazität eine Verformung der Kurve ein, deren Berechnung nicht mehr ganz einfach ist.

Setzt man, wie bei der Behandlung der Dämpfung (siehe dort!), zunächst voraus, daß der durch die Zelle fließende Strom i_d nur von den Vorgängen in dieser bestimmt wird, und läßt man zunächst den Dämpfungs-kondensator C_1 weg, so wird eine Zunahme von i_d den Spannungsabfall an R vergrößern, dadurch aber auch ein dieser Änderung proportionaler Strom durch den Kondensatorzweig (C_2, R_g) fließen, so daß der Gesamt-widerstand der ganzen Anordnung letzten Endes kleiner als R werden muß. Durch diese gegenseitige Beeinflussung wird zunächst einmal schon die erste Ableitung von i_d nach der Zeit durch eine Kurve überlagert, die proportional der ersten Ableitung von i_g nach der Zeit verläuft. Diese letztgenannte Kurve kann in erster Näherung auch proportional einer zweiten Ableitung von i_d nach der Zeit gesetzt werden. Es treten also schon ohne Anwendung einer kapazitiven Galvanometer-dämpfung verzerrte Kurven auf, wie dies schon von *J. J. Lingane* und *R. Williams¹⁵* gefunden wurde. Der Versuch, diese Kurve und auch die nach Hinzufügen eines Dämpfungskondensators erhältliche theoretisch zu behandeln, soll einer späteren Mitteilung vorbehalten werden.

Wegen der Verwendung von Elektrolytkondensatoren mit ihrem unvermeidlichen Leckstrom (endlicher Widerstand auch bei Gleichspannung) haben wir eine Kompensationsmöglichkeit nach Art der Ladestromkompen-sation vorgesehen, die aus einem festen Widerstand ($50 \text{ k}\Omega$) und einem Regelwiderstand P_e besteht.

Der Schalter U_6 (Abb. 6f) dient zur stufenweisen Änderung des Derivierwiderstandes R und damit zur Anpassung der Gesamtanordnung an die jeweils vorliegenden Meßbedingungen.

Je größer R wird, um so größer wird einerseits die Scheitelhöhe der di/dE -Kurve, anderseits aber auch die Potentialverschiebung $R \cdot i_d$. Daß letztere unbedingt bei der Auswertung der Polarogramme berücksichtigt werden muß, braucht wohl nicht besonders betont zu werden. Um diesen Korrekturfaktor im Deriviergeglied für alle Werte von R gleich zu machen, haben *Lingane* und *Williams¹⁵* diesen Widerstand nach Abb. 5 etwas abgeändert.

Wir haben, ohne zur Zeit unserer schon länger zurückliegenden Versuche von der genannten Arbeit Kenntnis zu haben, die einfachere, hier beschriebene Anordnung gewählt, zum Teil schon deshalb, weil bei nicht zu großen Werten von R die Korrektur vernachlässigt werden kann, namentlich bei Übersichtsaufnahmen.

Gesamtschaltung: Abschließend seien noch einige allgemeine Hinweise zum Aufbau und zur Verwendung des beschriebenen Gerätes gegeben.

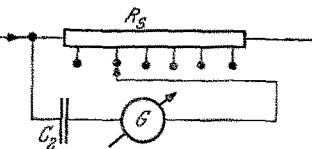


Abb. 5. Prinzipschaltung eines Airton-Shunts.

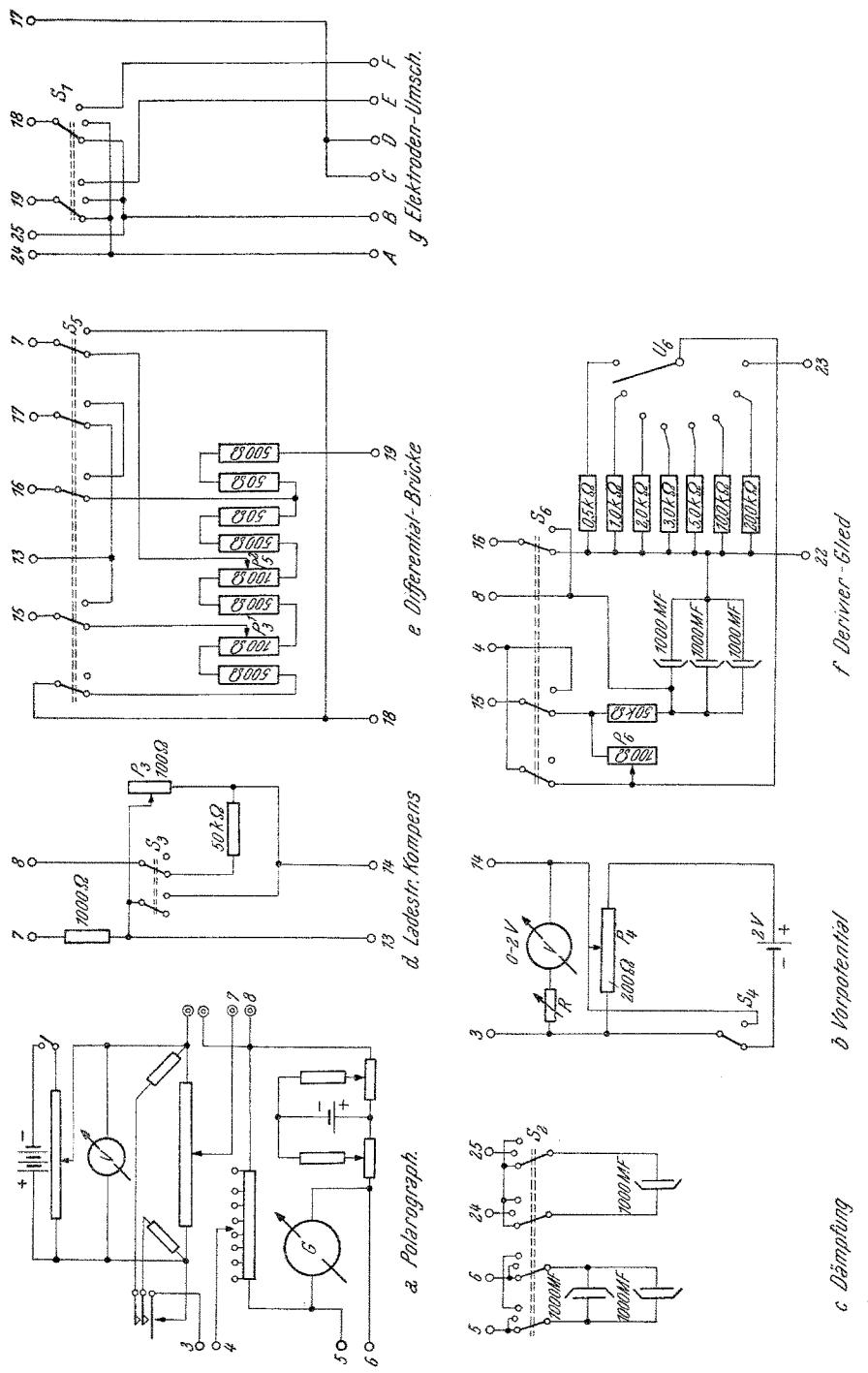


Abb. 6. Gesamt schaltplan des Zusatzerates. *a* Ursprünglicher Polarograph, *b* Vorpotential, *c* Dämpfungsanordnung, *d* Ladestrom-Kompensation, *e* Differential-Brücke, *f* Dervierglied, *g* Elektroden-Umschalter. Die Punkte mit gleichen Nummern sind jeweils miteinander zu verbinden.

Die einzelnen Schaltgruppen sind getrennt gezeichnet und so zusammenzuschalten, daß Punkte gleicher Nummern miteinander zu verbinden sind. Die am ursprünglichen Polarographen notwendigen Änderungen beschränken sich auf die Auf trennung der Leitungen zwischen den Punkten 3 und 4 sowie 5 und 6. Alle Schalter sind in Ein-Stellung gezeichnet. Sie werden wegen der besseren Kontaktgabe als Federpaketenschalter mit Edelmetallkontakte, wie sie in der Fernsprechtechnik üblich sind, ausgeführt. Die anfänglich von uns verwendeten Einbaukippschalter haben zu vielen Störungen geführt. Der Stufenschalter U_6 besitzt ebenfalls Edelmetallkontakte. An die Klemmen A und B werden die Tropfelektroden, an C die miteinander verbundenen Bodenelektroden oder Elektroden zweiter Art angeschlossen. Die beiden rotierenden Platinelektroden (vgl. W. Stoll und H. Berbalk¹⁷⁾) werden mit E und F, die miteinander verbundenen Kalomelektroden mit D verbunden. Alle zur Verwendung gelangenden Elektrolytkondensatoren sollen möglichst verlustarm sein, das heißt einen nur geringen Leckstrom aufweisen.

Wie schon eingangs erwähnt, gestattet die hier beschriebene Anordnung die Kombination aller Schaltgruppen, sowohl für Reduktions- als auch Oxydationsmessungen in einfacherster Weise. Dabei möge jedoch betont werden, daß z. B. die Verwendung von Ladestromkompensation und Differentialbrücke zwar möglich, aber sinnlos ist, die Kurvenderivierung hingegen sowohl mit Ladestromkompensation als auch mit der Differentialbrücke angewendet werden kann.

¹⁷ W. Stoll und H. Berbalk, Mh. Chem. 84, 1179 (1953).