

Die schaltungsmäßige und mathematische Behandlung der elektrischen Kurvenderivierung mit kapazitiver Galvanometerdämpfung.

Von
H. Berbalk.

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(*Eingelangt am 6. April 1955.*)

Die früher mitgeteilte Schaltung zur kapazitiven Galvanometerdämpfung und zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven ruft Kurvenverzerrungen hervor. Es wird versucht, diese mathematisch zu erfassen; die erhaltenen Gleichungen werden diskutiert.

Schon in der vorigen Mitteilung¹ wurde darauf hingewiesen, daß polarographische Kurven bei Verwendung bestimmter Hilfsschaltungen verzerrt werden. Obwohl diese Veränderungen schon längere Zeit bekannt sind², wurden bisher nur wenige Versuche unternommen^{3, 4}, die auftretenden Probleme mathematisch zu erfassen. Wir wollen daher hier versuchen, wenigstens die einzuschlagenden Wege aufzuzeigen, die eine Abschätzung und Berechnung derjenigen Kurvenveränderungen gestatten, die nur durch die verwendete Apparatur bedingt sind. Wieweit die von verschiedenen Autoren aufgestellten polarographischen Grundgleichungen dem chemischen und elektrochemischen Verhalten der

¹ H. Berbalk und W. Stoll, Mh. Chem. **86**, 564 (1955).

² Vgl. z. B. M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin. 1950. — J. Heyrovsky, Polygraphisches Praktikum. Berlin. 1948.

³ J. Heyrovsky, Chem. Listy **35**, 155 (1941); **40**, 222 (1946); **43**, 149 (1949); Analyst **72**, 229 (1947). — P. Delahay, Rec. trav. chim. Pays-Bas **67**, 166 (1948). — P. Leveque und F. Roth, J. chim. phys. **46**, 480 (1949); **47**, 623 (1950).

⁴ J. J. Lingane und R. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 790 (1952).

einzelnen Substanzen entsprechen, soll hier völlig unberücksichtigt bleiben.

Bei unserem Vorgehen müssen noch bestimmte Einschränkungen und Vereinfachungen vorausgesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wollen wir uns nur mit derivierten Kurven, die mittels der *Leveque-Roth-Schaltung* erhalten wurden, und mit der zusätzlichen kapazitiven Galvanometerdämpfung in dieser Anordnung befassen.

Den folgenden Betrachtungen wurde die früher¹ mitgeteilte Schaltung zugrunde gelegt (Abb. 1), auf deren Unterschiede gegenüber der von *J. J. Lingane* und *R. Williams*⁴ untersuchten Anordnung bereits hingewiesen wurde.

Man kann nun grundsätzlich die Wirkungsweise der in Abb. 1 gezeigten Schaltung in zweierlei Weise behandeln. Man kann erstens die gesamte Anordnung als eine Art Netzwerk behandeln und die erforderlichen Gleichungen auf Grund der Knotenbedingungen ansetzen. Hierbei ist aber zu bedenken, daß in diese Gleichungen die Scheinwiderstände der verwendeten Kapazitäten (Z) eingehen. Diese Scheinwiderstände sind aber frequenzabhängige Größen, deren Werte man bei nichtperiodischen Vorgängen, die in der Polarographie vorherrschen, nicht ohne weiteres angeben kann. Die Deutung der — am besten durch Ansetzen der entsprechenden Determinanten erhältlichen — Endgleichung stößt daher auf Schwierigkeiten. Der zweite mögliche Weg, die Aufteilung in einzelne Schaltelemente und deren Behandlung, führt eher zum Ziel und wurde daher hier bevorzugt.

Betrachtet man zunächst die kapazitive Galvanometerdämpfung (Abb. 2), so erkennt man sofort, daß hier eine Parallelschaltung eines Kondensators C zu einem Widerstand R_g vorliegt (die Induktivität der den Widerstand R_g bildenden Galvanometerspule kann hier ohne weiteres vernachlässigt werden). Der durch einen Kondensator C fließende Strom ist ein Lade- bzw. Entladestrom

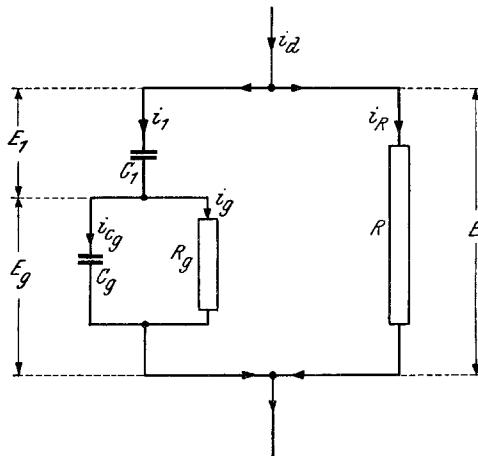


Abb. 1. Gesamtschaltung zur elektrischen Differenzierung polarographischer Kurven mit zusätzlicher kapazitiver Galvanometerdämpfung.

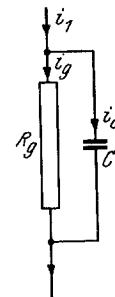


Abb. 2. Schema der kapazitiven Galvanometerdämpfung.

und proportional der an C liegenden zeitlichen Spannungsänderung dE/dt und dessen Kapazität C . Es gilt also:

$$i_C = C \cdot dE/dt. \quad (1)$$

Anderseits ist die an C auftretende Spannung abhängig von R_g und von dem durch R_g fließenden Strom i_g nach:

$$E = i_g \cdot R_g. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt weiter

$$i_C = C \cdot R_g \cdot di_g/dt, \quad (3)$$

was aber nichts anderes als die erste Ableitung des durch das Galvanometer fließenden Stromes nach der Zeit darstellt. Berücksichtigt man ferner die Knotenbedingung für die Ströme:

$$i_1 - i_e - i_g = 0$$

oder

$$i_g = i_1 - i_e, \quad (4)$$

$$i_g = i_1 - C \cdot R_g \frac{di_g}{dt} \quad (5)$$

so sieht man, daß der vom Galvanometer angezeigte Strom i_g nur dann i_1 entspricht, wenn $di_g/dt = 0$ wird. Das heißt aber, daß dieser Fall nur dann eintreten kann, wenn i_g konstant ist.

Bei jedem Ansteigen von i_1 und damit auch von i_g fließt ein Teil von i_1 als Ladestrom über den Kondensator, wodurch i_g kleiner wird als i_1 . Die Folgen dieser gegenseitigen Beeinflussung entnimmt man am besten einer graphischen Darstellung (Abb. 3). An der Stelle, an der dE/dt am größten wird, das ist im Punkte des Halbwellenpotentials, wird die Abweichung des angezeigten Stromes i_g vom wahren Diffusionsstrom i_1 ebenfalls am größten. Es erscheint daher die polarographische Kurve in der Mitte der Stufe durchgebogen. Diese Durchbiegung wird um so größer, je größer dE/dt , also die Stufensteigung, und je größer C und R_g werden.

Ferner ist folgendes zu bedenken: Ein durch einen Widerstand R fließender Strom i ruft an diesem einen Spannungsabfall hervor. Dieser Spannungsabfall $i \cdot R$ verringert in der polarographischen Anordnung die an der Zelle liegende Spannung, bedeutet also im $i_d \cdot E_w$ -Diagramm eine Verschiebung der wahren Spannung gegenüber der gemessenen nach positiveren Werten. Solange im Stromkreis nur Ohmsche, also frequenzunabhängige, Widerstände vorliegen, läßt sich diese Potential-

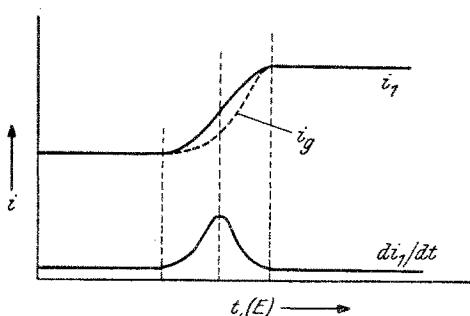


Abb. 3. Polarographischer Strom-Spannungs-Verlauf. Ungestörter Diffusionsstrom i_d (obere Bildhälfte, voll ausgezogen); erste Ableitung des ungestörten i_d nach der Zeit (untere Bildhälfte); gemessene verzerrte Stufe (obere Bildhälfte, strichiert).

verschiebung leicht berechnen; der Widerstand einer Kapazität ist jedoch von der Größe der angelegten Spannungsänderung abhängig. Bei einer Anordnung von R und C , wie in Abb. 2, ist deshalb der mit veränderlichem i_1 veränderliche Scheinwiderstand von C zu berücksichtigen. Er verändert den Gesamtwiderstand der Anordnung nach dem *Kirchhoff*-schen Gesetz und damit auch den an diesem Gesamtwiderstand auftretenden Spannungsabfall, der an Stelle des früheren $i \cdot R$ in Rechnung gesetzt werden muß. In den meisten Fällen wird man jedoch diese zusätzliche Änderung als klein gegenüber anderen Meßfehlern neben $i \cdot R$ vernachlässigen können. Es sei auch ausdrücklich betont, daß, genau genommen, an Stelle von R_g die *Kirchhoff*sche Summe aller durch den Kondensator C geshunteten Widerstände, wie Zellwiderstand, *Kohlrusch*-Walze usw., zu treten hätte. Eine Berücksichtigung aller dieser Faktoren würde aber zu recht umständlichen Berechnungen führen und den Rahmen dieser Überlegungen überschreiten.

Es sei deshalb hier nur noch kurz das Prinzip der Unterdrückung der störenden Stromzacken, die durch die sich immer wieder neu bildenden und abfallenden Quecksilbertropfen hervorgerufen werden, erläutert. — Ein Ansteigen von i_1 führt, wie früher dargelegt, zur Aufladung des Kondensators C . Ein kurz darauf einsetzender Abfall von i_1 bewirkt an R_g eine Verkleinerung des Spannungsabfalles, wodurch der vorher aufgeladene Kondensator sich bis zu dieser Spannung entladen kann. Dieser Ladestrom fließt zusätzlich zu i_1 durch das Galvanometer, vergrößert also i_g . Durch diese periodische Aufeinanderfolge von Ladung und Entladung tritt daher eine gewisse Glättung des Galvanometerstromes ein. Je größer C und R_g sind, desto weniger wellig wird deshalb i_g sein. Einer beliebigen Vergrößerung sind aber aus den früher über die Kurvenveränderung dargelegten Gründen Grenzen gesetzt.

Aus Gl. (3) geht aber auch hervor, daß man die erste Ableitung des durch einen Widerstand fließenden Stromes erhält, wenn man den durch C fließenden Strom mißt. Es kann daher eine Anordnung nach Abb. 2 zur elektrischen Differentiation polarographischer Kurven dienen.

Bei der Aufnahme von Polarogrammen kommen mitunter Störungen vor, die durch den Depolarisator oder die Grundlösung bedingt sind und die Auswertung der erhaltenen Kurven sehr erschweren können. Es sei z. B. an bestimmte Maxima erinnert, die durch eine Strömungsbildung in der Diffusionsschichte um den Hg-Tropfen und dadurch bedingte Veränderung der Diffusionsschichte hervorgerufen werden. In manchen Fällen lassen sich diese Maxima auch durch „Dämpfer“ nur schwer unterdrücken. Ferner lassen sich oft zwei Halbstufenpotentiale nur schwer voneinander unterscheiden, wenn sie zu nahe beisammen liegen. Es ergeben sich dann Kurven, die keinen waagrechten Verlauf zwischen den beiden Einzelstufen besitzen, sondern einen Wendepunkt.

An dieser Stelle wird aber, im Gegensatz zum Halbwellenpotential, die erste Ableitung der Kurve ein Minimum aufweisen. Der Verlauf der ersten Ableitung wird also etwa folgender sein:

Annähernd waagrechter Teil, dann Anstieg zum Maximum des ersten Halbstufenpotentials, Abfall zum Minimum (eventuell nur Einsattelung der Kurve!) und anschließendes Maximum, dem zweiten Halbwellenpotential entsprechend. — Es werden also alle Wendepunkte der ursprünglichen Kurve durch Maxima bzw. Minima ersetzt, die sich wesentlich leichter auswerten lassen. Wir haben diese Überlegungen mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von Substanzgemischen, die im Rahmen unserer Zuckeruntersuchungen anfielen, anwenden können⁵.

Die folgenden Rechnungen sind unter einigen einschränkenden Voraussetzungen angestellt:

1. Es wird angenommen, daß der Diffusionsstrom i_d nur durch die Vorgänge in der Zelle bestimmt ist, was sicher zutrifft.

2. Die Potentialänderung an der Zelle durch die Änderung des wirksamen Gesamtwiderstandes der hier betrachteten Anordnung (vgl. den Hinweis bei der Behandlung der Dämpfung) infolge des Ansteigens oder Abfallens von i_d wird vernachlässigt.

3. Ebenso werden alle anderen im Stromkreis liegenden Widerstände vernachlässigt.

Die Einschränkung der beiden letzten Punkte bedingt eine nicht ganz exakte Lösung des Problems. *J. J. Lingane* und *R. Williams*⁴ haben diese Einschränkungen zwar nicht gemacht, haben dafür aber auf die Einbeziehung der Dämpfungskapazität verzichtet. Die hier gemachten Vereinfachungen sollen lediglich dazu dienen, die Berechnung der Gesamtanordnung etwas einfacher zu gestalten. Außerdem lassen sich diese Einschränkungen grundsätzlich auch aufheben, nur werden dann die erhaltenen Ausdrücke wesentlich komplizierter. Durch geeignete Wahl der Widerstands- und Kapazitätswerte können die auftretenden Fehler jedoch in Grenzen innerhalb der üblichen polarographischen Fehler gehalten werden.

Es sei hier zunächst die grundsätzliche Anordnung zur Kurvenderivierung ohne Galvanometerdämpfung nach Abb. 4 besprochen. Für die an den einzelnen Schaltelementen auftretenden Spannungen gilt:

$$E_c = E - E_g, \quad (6)$$

wobei $E = i_R \cdot R$ und wegen $i_R = i_d - i_1$ weiter

$$E = R \cdot (i_d - i_1) \quad (7)$$

ist.

⁵ *W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey und H. Berbalk, Mh. Chem. 83, 988 (1952).*

Anderseits ist aber

$$E_g = i_1 \cdot R_g \quad (8)$$

und weiter

$$i_1 = C_1 \cdot dE_e/dt. \quad (9)$$

Durch Einsetzen von (7) und (8) in (6) erhält man E_e , welches in (9) eingesetzt, schließlich zu

$$i_1 = C_1 \cdot R \cdot di_d/dt - C_1 \cdot (R + R_g) \cdot di_1/dt \quad (10)$$

führt. i_1 stellt hier den durch das ungedämpfte Galvanometer fließenden Strom und i_d den Diffusionsstrom dar. Obwohl (10) in dieser Form (es kommt ja i_1 und di_1/dt nebeneinander vor) nicht zur unmittelbaren Berechnung von i_d aus dem gemessenen i_1 geeignet ist, lassen sich doch bereits einige Aussagen machen. Aus dem ersten Ausdruck der rechten Seite geht die gewünschte erste Ableitung von i_d nach der Zeit hervor. Nun wird zwar in der Polarographie nicht i_d gegen die Zeit, sondern gegen die Spannung E aufgetragen, wobei man der Einfachheit halber unter E die an der Kohlrausch-Walze abgegriffene Spannung versteht. Da sich die Walze aber mit gleichförmiger Geschwindigkeit dreht, kann bei Kenntnis der an den Walzenenden liegenden Spannung und der Umlaufzeit an Stelle der gewünschten Diffusionsstromänderung nach der Spannung, di_d/dE , auch die Änderung nach der Zeit, di_d/dt , treten. Aus dem gleichen Ausdruck geht auch hervor, daß der Absolutwert von i_1 außer von C_1 und R auch von di_d/dt abhängig ist. Dies bedeutet aber, daß bei flachen Stufen, wie sie bei vielen organischen Substanzen erhalten werden, dieser Wert ziemlich klein werden kann. Eine beliebige Vergrößerung von i_1 ist jedoch nicht möglich, wie der zweite Ausdruck in (10) lehrt. Dieses zweite Glied zeigt, daß es durch eine Anordnung nach Abb. 4 überhaupt nicht möglich ist, eine reine, unverzerrte Ableitung des Diffusionsstromes nach der Zeit zu erhalten und daß diese Verzerrung in einer ersten Ableitung des Galvanometerstromes nach der Zeit besteht (lediglich dann, wenn $i_1 = \text{konst.}$ wird, verschwindet der zweite Ausdruck!). Versucht man i_1 zu vergrößern, sei es durch größeres C oder größeres R , so wird damit zwangsläufig auch der zweite Ausdruck der Gl. (10) und damit die Störung größer. Für die meisten Fälle darf man allerdings den zweiten Teil von (10) vernachlässigen, da er durch geeignete Dimensionierung der Schaltelemente sehr klein gegenüber dem ersten gehalten werden kann.

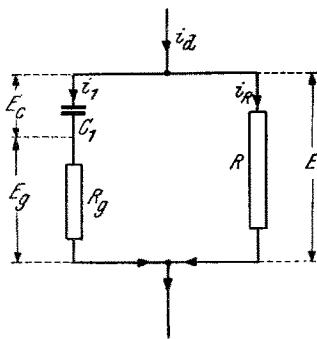


Abb. 4. Schema der Anordnung zur Kurvendifferentiation ohne Galvanometerdämpfung.

Da es, wie oben ausgeführt, auch von der Stufensteigung abhängt, wie groß i_1 wird, ist es zweckmäßig, eine der beiden Konstanten des ersten Gliedes von (10) veränderlich zu machen, um die Messung den jeweiligen Verhältnissen besser anpassen zu können. Wir haben daher R stufenweise veränderlich gemacht¹. Daß der Spannungsabfall der gesamten Anordnung nach $i \cdot R$ bei der Bestimmung des Halbweltenpotentials in Rechnung gestellt werden muß, ist selbstverständlich. Es wird jedoch meist genügen, an Stelle der *Kirchhoffschen* Summe R allein zu berücksichtigen, um so die Rechnung zu vereinfachen.

Einige interessante Überlegungen lassen sich noch über den Ausdruck di_a/dt anstellen. Dieses di_a/dt steht ja an Stelle von di_a/dE (siehe oben!). Diese Größe ist nur von chemischen und elektrochemischen Bedingungen abhängig, kann also durch rein elektrische Hilfsmittel nicht beeinflußt werden. Anders dagegen di_a/dt , da man dieses auch als $(di_a/dE) \cdot (dE/dt)$ schreiben kann, wobei di_a/dE für die gleiche Substanz zwar unveränderlich ist (bei gleicher Konzentration!), dE/dt aber beliebig verändert werden kann. Mit anderen Worten heißt das, daß man die *Kohlrausch-Walze* einfach schneller umlaufen lassen kann, oder bei gleicher Umlaufzeit die angelegte Spannung vergrößern muß. Letzteres ist allerdings hier sinnlos, da man im Gegenteil versucht, die die Spannung E möglichst klein zu halten und damit das Polarogramm in der Spannungsachse zu dehnen (Vorpotential). Einer möglichen Vergrößerung der Walzenumlaufgeschwindigkeit stehen allerdings die in den Polarographen eingebauten Synchronmotoren mit ihrer starren Drehzahl entgegen. Diese Schwierigkeit ließe sich überwinden, doch darf nicht vergessen werden, daß eine polarographische Stufe zeitlich durch mindestens drei Quecksilbertropfen an der Kapillare eingeschlossen werden muß, um sie noch einigermaßen genau auswerten zu können. Daran ändert auch eine wirksame Galvanometerdämpfung nichts. Vergrößert man also den zeitlichen Spannungsanstieg an der Zelle, so muß damit auch die Tropfzeit der Kapillaren vergrößert werden. Diese Tropfzeit wird aber mit zunehmender Negativität des Potentials immer kleiner, so daß man bei zu kleinen Anfangstropfzeiten gegen das Ende des Polarogrammes in den Fließbeginn der Kapillaren und damit in einen Unstetigkeitsbereich der polarographischen Kurve kommt. Man sieht also auch hier, daß der Meßmethodik gewisse Grenzen gezogen sind, die nicht ohne weiteres überschritten werden können. Es wäre nur möglich, das gesamte Polarogramm zeitlich in ein Tropfenleben zusammenzudrängen, doch ist dies mit der üblichen Anordnung nicht mehr durchführbar. Wohl aber können derartige Messungen mit einem geeigneten Kathodenstrahlzoszillographen durchgeführt werden. Die Walzenspannung muß dann durch einen entsprechenden Teil der Kippspannung ersetzt werden.

Die Anordnung nach Abb. 4 deriviert aber nicht nur die polarographische Kurve allein, sondern auch die dieselbe überlagernden Stromzacken. Will man diese beseitigen, so muß das Galvanometer in der üblichen Weise kapazitiv gedämpft werden. Um die dann zusätzlich auftretenden Kurvenveränderungen zu zeigen, sei auch diese Anordnung (Abb. 1) hier behandelt.

Aus der Knotenbedingung

$$i_1 = i_g + i_{Cg} \quad (11)$$

erhält man durch Einsetzen für

$$i_{Cg} = C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt \quad (12)$$

und

$$i_1 = C_1 \cdot dE_1/dt \quad (13)$$

in Gl. (11)

$$C_1 \cdot dE_1/dt = i_g + C_g \cdot di_g/dt. \quad (14)$$

Berücksichtigt man ferner, daß

$$E_1 = E - E_g \quad (15)$$

und der durch R fließende Strom i_R

$$i_R = i_d - i_1 \quad (16)$$

ist, so wird durch Einsetzen von (15) und (16) in (14)

$$i_g + C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt = C_1 \cdot d [R \cdot (i_d - i_1) - R_g \cdot i_g]/dt. \quad (17)$$

In dieser Gleichung kommt aber noch i_1 vor, welches man aus (11) und (12) erhalten kann nach

$$i_1 = i_g + C_g \cdot R_g \cdot di_g/dt. \quad (18)$$

Setzt man nun (18) in (17) ein und zieht die entsprechenden Glieder zusammen, so erhält man schließlich

$$\begin{aligned} i_g &= C_1 R \cdot di_d/dt - di_g/dt \cdot (C_1 R + C_1 R_g + C_g R_g) - \\ &\quad - C_1 R C_g R_g \cdot d^2 i_g/dt^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Wenn man wieder auf die Auflösung dieser Differentialgleichung verzichtet und nur die Bedeutung der einzelnen Glieder betrachtet, so läßt sich folgendes erkennen:

Das erste Glied von Gl. (19) gibt die gewünschte erste Ableitung von i_d nach der Zeit. Die beiden folgenden Glieder stellen, ähnlich (10), Verzerrungen dieser Kurve dar und sind der ersten und zweiten Ableitung des Galvanometerstromes nach der Zeit proportional. Macht man den Dämpfungskondensator $C_g = 0$, so fällt das letzte Glied mit der zweiten Ableitung und im Klammerausdruck des zweiten Gliedes $C_g \cdot R_g$ weg und man erhält Gl. (10).

Will man auf die Galvanometerdämpfung nicht verzichten, so läßt sich in (19) das dritte Glied nicht unterdrücken. Bezuglich des zweiten Gliedes gilt das schon früher Gesagte (siehe Derivierung ohne Dämpfung). Es ist also auch hier nicht möglich, die auftretenden Kurvenveränderungen zu beseitigen, man kann lediglich die Größen der einzelnen Schaltelemente so wählen, daß man bei gegebenen Bedingungen möglichst große Galvanometerströme bei möglichst kleiner Kurvenverzerrung erhält.

Daß bei der Kurvenderivierung das gemessene Maximum, abgesehen von den oben dargelegten berechenbaren Potentialverschiebungen, an der Stelle des Halbstufenpotentials liegt, geht aus einfachen mathematischen Überlegungen hervor⁴. Ebenso klar dürfte es sein, daß die Höhe des Maximums der Stufenhöhe proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor läßt sich auf Grund der gegebenen Gleichungen berechnen; doch ist es meist einfacher, eine Eichkurve aufzunehmen. Dies ist durchaus kein so großer Nachteil, wie es im ersten Augenblick scheint, muß man doch auch für gewöhnliche polarographische Bestimmungen, namentlich bei organischen Substanzen, zuerst eine Eichkurve aufnehmen, da das in der Stufengleichung auftretende Reduktionsäquivalent (Anzahl der bei der Reduktion beteiligten Elektronen) meist nicht bekannt ist. Die exakte Bestimmung kann nur durch eine coulometrische Methode erfolgen und wird selten durchgeführt.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen mit derivierten Kurven und der hier angestellten Überlegungen kann nur festgestellt werden, daß diese Methode einer wesentlich breiteren Anwendung als bisher fähig ist.