

## BEMERKUNGEN ZUR PHOTOGRAPHISCHEN REGISTRATION BEI DER BESTIMMUNG EINIGER METALLE NACH VORANGEHENDER ELEKTROLYSE

PŘEMYSL BERAN

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Karlsuniversität in Praha

Pro účely oscilopolarografické mikroanalýzy je popsáno zařízení umožňující vyfotografovat oscilopolarografickou křivku v určitém okamžiku po přepnutí elektrody z předchozí elektrolýzy k polarizaci střídavým proudem.

Mikromengen der Metalle, die mit Quecksilber Amalgamen bilden, können mit dem Polaroskop P 576 nach vorangehender elektrolytischer Anhäufung bestimmt werden [1].

Bei Verwendung einer hängenden Quecksilbertropfelektrode nach K. Micka [2] die an einem Silberdraht hängt, ist die Verkleinerung des Einschnittes als Folge des raschen Auflösens der Amalgame bereits so schnell, dass der Einschnitt nach einigen Sekunden vollständig verschwindet. Aus diesem Grunde hängt die Genauigkeit einer mit dieser Methode ausgeführten Analyse von der Reproduzibilität der photographischen Registration ab. Dies ist aber ohne Synchronisation mit dem Umschalten von der Elektrolýse zur Polarisation mit Wechselstrom möglich.

Experimentell wurde bewiesen, dass wenn die Exposition gleichzeitig mit dem Umschalten auf die Funktion  $dE/dt = f_1(E)$  erfolgt, entstehen Störungen an der ersten Kurve. Die von R. Kalvoda und Ch. Ch. Stockmannová [3] vorgeschlagene Synchronisationsmethode, wo zur photographischen Registration eine Praktina mit Elektromotor verwendet wird, ist zwar sehr einfach, aber es wird nur mit einer Verspätung des elektromagnetischen Auslösens der Kamera gerechnet.

Die vorgeschlagene Synchronisationsmethode ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die Klemmen *A*, *R* und *E* sind aus dem Polaroskop herausgeführt: *A* ist innerhalb des Gerätes mit der Anode verbunden, *E* ist an die Gleichstromquelle angeschlossen und *R* an die Wechselstromquelle (der Funktionsumschalter des Polaroskops ist in der Stellung  $dE/dt = f_1(E)$ , die Elektroden sind mit den entsprechenden Polaroskopklemmen verbunden). *R* ist eine Zangenklemme, die so geschaltet ist, dass im Falle wenn die Klemme leer ist, die Funktion des Gerätes normal ist (an

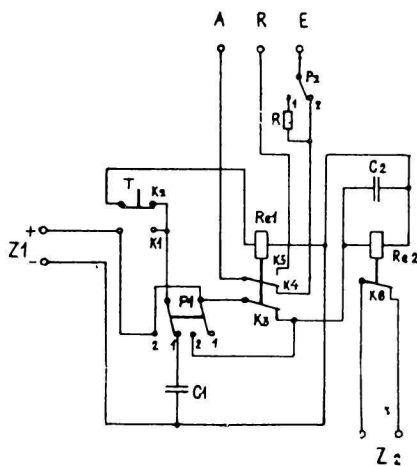


Abb. 1.

dem Bildschirm kann nach Anschluss der Elektroden die Kurve auch mit Verwendung des Funktionsumsehlers verfolgt werden). Wenn ein Kabel in die Klemme *R* einge-

setzt wird, werden  $A$  und  $R$  voneinander getrennt, so dass mittels eines aussen gelegenen Umschalters die Elektrolyse oder die Beobachtung der  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve gewählt werden können.

Die Klemmen  $Z_1$  werden an die Gleichstromquelle angeschlossen. Bei der Elektrolyse sind die Schalter  $P_1$  und  $P_2$  in der Lage 1, das Relais  $Re_2$  (RP 100) ist im tätigen Stand. Nach vollendeter Elektrolyse wird der Knopf  $T$  gedrückt, durch das Schliessen der Kontakte  $K_1$  wird der Kondensator  $C_1$  (cca 1000  $\mu F$ ) aufgeladen, so dass nach freilegen des Knopfes (schliessen von  $K_2$ ) sich der Kondensator  $C_1$  über die Windung des Relais  $Re_1$  (RP 100) zu entladen beginnt. Durch Anziehen des Ankers wird die Elektrolyse mittels der Kontakte  $K_4$  unterbrochen und mittels der Kontakte  $K_5$  wird  $A$  an  $R$  angeschlossen (dadurch erscheint die Kurve auf dem Bildschirm), der Kontakt  $K_3$  öffnet den Stromkreis des Relais  $Re_2$ , das bisher im tätigen Stand war. Sein Anker entfällt aber verspätet, denn parallel mit der Windung ist der Kondensator  $C_2$  angeschlossen. So z. B. beträgt diese Verspätung bei  $C_2$  von 5  $\mu F$  3/100 s, 20  $\mu F$  8/100 s, 40  $\mu F$  15/100 s usw. Nach Abfallen des Ankers schliesst der Kontakt  $K_6$  den Stromkreis des Elektromotors der Praktina oder das Relais des elektromagnetischen Auslösers eines zu diesem Zweck hergerichteten Apparates, und das Bild auf dem Bildschirm wird mit einer Belichtungszeit von 1/25 bis 1/50 s photographiert. Nach Entladen des Kondensators  $C_1$  entfällt der Anker des Relais  $Re_1$ , die Kurve verschwindet vom Bildschirm und  $K_3$  schliesst den Stromkreis des Relais  $Re_2$ , so dass nach durchgeführter Exposition bei Verwendung einer Praktina mit Elektromotor der Film automatisch verschoben wird. Falls das Metall aus dem Quecksilbertropfen entfernt werden muss, wird der Umschalter  $P_1$  in die Lage 2 gestellt. Der Umschalter  $P_2$  wird dann verwendet, wenn es nötig ist nach einer im saueren Medium durchgeführten Elektrolyse die Elektroden in eine andere mehr geeignete, bzw. komplexbildende Lösung zu bringen, die im saueren Gebiet gepuffert ist. Die Pufferkapazität in der Umgebung des Quecksilbertropfens kann nämlich durch den verhältnismässig starken Gleichstrom gestört werden, der direkt vom Polaroskop P 576 geliefert wird. Das Abschöpfen von Wasserstoffionen ermöglicht das Ausscheiden von alkalischen Metallen, wodurch die Bestimmung verhindert wird. In der Stellung 2 des Umschalters  $P_2$  wird also ein Widerstand in die Serie eingeschaltet, der den elektrolytischen Strom herabsetzt.

Diese Anordnung wird bei dem Studium von Verunreinigungen in reinem Aluminium verwendet; bisher wurden damit sehr gute Resultate erzielt. Die Abfallverspätung des Relaisankers des Relais  $Re_2$  (RP 100) wurde 2/50 bis 3/50 Sekunden gewählt.

*Ich danke Dr. R. Kalvoda für seine Anmerkungen und für die durchgeführte Adaptation des Polaroskops P 576.*

### Zusammenfassung

Zu den Zwecken der oszillopolarographischen Mikroanalyse wurde eine Einrichtung konstruiert, die ermöglicht, die Kurve  $dE/dt = f_1(E)$  im beliebigen Augenblick nach dem Umschalten der Elektrode von der elektrolytischen Anhäufung zur Wechselstrompolarisation zu photographieren.

## К ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ПРЕДЫДУЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

ПРЖЕМЫСЛ БЕРАН

Кафедра аналитической химии Естественного факультета университета  
им. Карлового в Праге

Для целей осциллополюрографического микроанализа было сконструировано устройство, позволяющее фотографировать кривую  $dE/dt = f_1(E)$  в любом моменте, переключив электрод с предварительного электролитического обогащения на поляризацию переменным током.

### LITERATUR .

1. Kalvoda R., Collection 22, 1390 (1957); Chem. listy 51, 696 (1957). — 2. Mická K., Chem. listy 55, 474 (1961). — 3. Kalvoda R., Stockmannová Ch. Ch., Chem. listy 55, 477 (1961).

*Dr. Přemysl Beran, C. Sc., Praha 2, Albertov 2030, Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university.*