

# ŠTÚDIUM POLAROGRAFICKÝCH MAXÍM (I) VÝSKUM PRÚDENIA ELEKTROLYTU K ORTUŤOVEJ KVAPKOVEJ ELEKTRÓDE

MILOSLAV DILLINGER

Polarografický ústav Československej akadémie vied v Prahe  
Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity  
Komenského v Bratislave

Na podnet akademika J. Heyrovského a nadväzujúc na staršie výskumy a jeho dlhoročné pozorovania prúdenia v roztokoch pri polarografických maximách, venovali sme sa znovu tomuto problému. V prvej etape nám išlo o preverenie teórií o pohybe povrchu ortuti polarografickej kvapky. Za podklad sme vzali rozličné publikácie (uvedené v predhádzajúcej práci), ako aj dosiaľ nepublikované pozorovania J. Heyrovského, ktoré sme znovu opakovali, preskúšali a doplnili ďalej uvedenými experimentami.

## Experimentálna časť

### *Aparatúra*

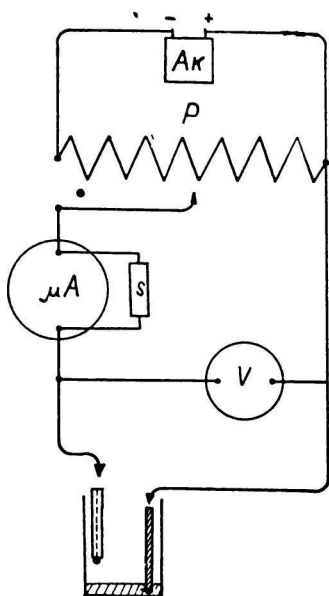
Zapojenie: V podstate ide o obvyklé polarografické zapojenie, pri ktorom jedna elektróda je ortuťová kvapka (v našom prípade najčastejšie katóda) a druhá elektróda je ortuť s veľkým povrchom na dne nádoby. Polarizujeme postupne zvyšovanou elektromotorickou silou (pomocou potenciometra P). Biokulárnou lupou (Meopta, zväčšenie 10 až 60 násobné) sledujeme prúdenie roztoku v planoparalelnej kvete vždy pri kontrolovanej EMS, intenzite elektrického prúdu prechádzajúceho nádobkou i dobe kvapky ( $t$ ) ortuti a prietokovej rýchlosti ( $m$ ).

Dobu kvapky ortuti meryme časom, ktorý uplynie priebehom určitého počtu kvapiek (dobu 10, resp. 5 kvapiek meryme presnými stopkami); je úmerná povrchovému napätiu na ortuťovej kvapke a jej zmena s použitým napätím dáva Kučerovu elektrokapilárnu krivku.

Pretože toto mernie a najmä pozorovanie prúdenia elektrolytu ku kvapke si vyžaduje určitú dobu za rovnakého napätia a pretože našou úlohou nie je plynulé registrovanie intenzity elektrického prúdu, uspokojujeme sa s diskontinuitnými hodnotami zistenými vždy po určitom zvýšení potenciálu kvapkovej elektródy. Potom už nepotrebujeme polarograf a zrkadielkový galvanometer nahradíme mikroampérmetrom, ktorého citlivosť upravujeme shuntovaním. Naše zapojenie je na obr. 1.

Použitie zariadenie: akumulátor 4 V, mikroampérmeter Metra, 4553 ohmov, shunty 16—500 ohmov, potenciometer 240 ohmov, voltmeter zapojený podľa potreby za zdrojom alebo pred elektrolytickou nádobkou. Prúd bol zapojený len na dobu pozorovania vypínačom. Pre každú kapiláru sme vždy zistili prietokovú rýchlosť. Menili sme ju od 1 mg/s do 3—4 mg/s pri výške rezervoára 40—70 cm.

Kontrola grafom  $i-E$  a  $\gamma-E$ : Polarizáciu kvapkovej elektródy zvyšujeme vždy po 100 mV a intenzitu prúdu (v  $\mu A$ ) nanášame do grafu závislosti  $i-E$  (pozri graf 1 na obr. 2). Pretože intenzita poklesne vždy odpadnutím kvapky a v dôsledku toho súčasne



Obr. 1. Schéma zapojenia.

Voľba roztoku: Ako depolarizátor sme brali ortutnú soľ, dusičnan ortutný  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p. a. (Chem. lučeb. záv.). Teoretické dôvody vysvetlil už v predchádzajúcom článku J. Heyrovský. (Z roztoku vyredukovaná ortuť nemôže meniť charakter ortuťovej kvapkovej katódy.) Naviac som mal pri praktickom uskutočňovaní výhodu jasného a veľkého maxima nerušeného kyslíkom, takže som mohol pohodlne pracovať v otvorených kyvetách. Osobitným pokusom bolo overené, že prebublávanie roztoku či už vzdušným kyslíkom alebo čistým dusíkom nemalo vplyv na výšku maxima ortutej soli ani na prúdenie elektrolytu. Hoci potenciál ortuti proti roztokom jej solí je kladný, vylučujú sa ióny ortuti na elektróde pri katodickej polarizácii od začiatku. Koncentráciu som menil od  $0,58 \text{ m} \cdot \text{Hg}_2^{2+}$  až do veľmi zriedených roztokov rádu  $10^{-4} \text{ m}$ ; na potlačenie hydrolyzy som pridával kyselinu dusičnú až do nadbytku. Ukázalo sa, že nadbytok kyseliny ruší ortuťové maximum, znižuje ho a skracuje. Kvapka sa v takýchto roztokoch trasie bočnými nárazmi, zahmlieva sa. Je zrejmé, že vedľa prúdenia elektrolytu ku kvapke prebieha na nej súčasne aj iný dej; svedčí o tom i zmena elektrokapilárnej krivky, ktorá so vzrastajúcou koncentráciou kyseliny sa vracia k pôvodnému tvaru bez potlačenia depolarizátorom. (Tento zjav je predmetom ďalšieho skúmania.) Viacnásobný nadbytok kyseliny nad ortutnou soľou ( $5-10-20 \times$ ) pohyb v elektrolyte brzdí, až zastaví. Práve tak pri veľkom zriedení roztoku (rádu  $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{Hg}_2^{2+}$ ) ťažko sledovať pohyb. Vyberal som preto pre vlastné pozorovania ako najvhodnejšie roztoky v hraniciach  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{Hg}_2^{2+}$  s polovičnou koncentráciou kyseliny dusičnej. Vtedy sa ukazovalo prúdenie elektrolytu ku kvapkovej ortuťovej elektróde najzreteľnejšie, pritom kvapka bola pokojná a jasná a intenzita prúdu stúpala lineárne až po vrchol maxima. Polarografické maximum v takýchto roztokoch malo pokles po  $-1,0 \text{ V}$  a prúdenie elektrolytu sa dalo dobre a nerušene pozorovať od najnižších potenciálov až do jeho náhleho poklesu.

Len pre porovnanie prúdenia elektrolytu nad ortuťovou elektródou o veľkom povrchu

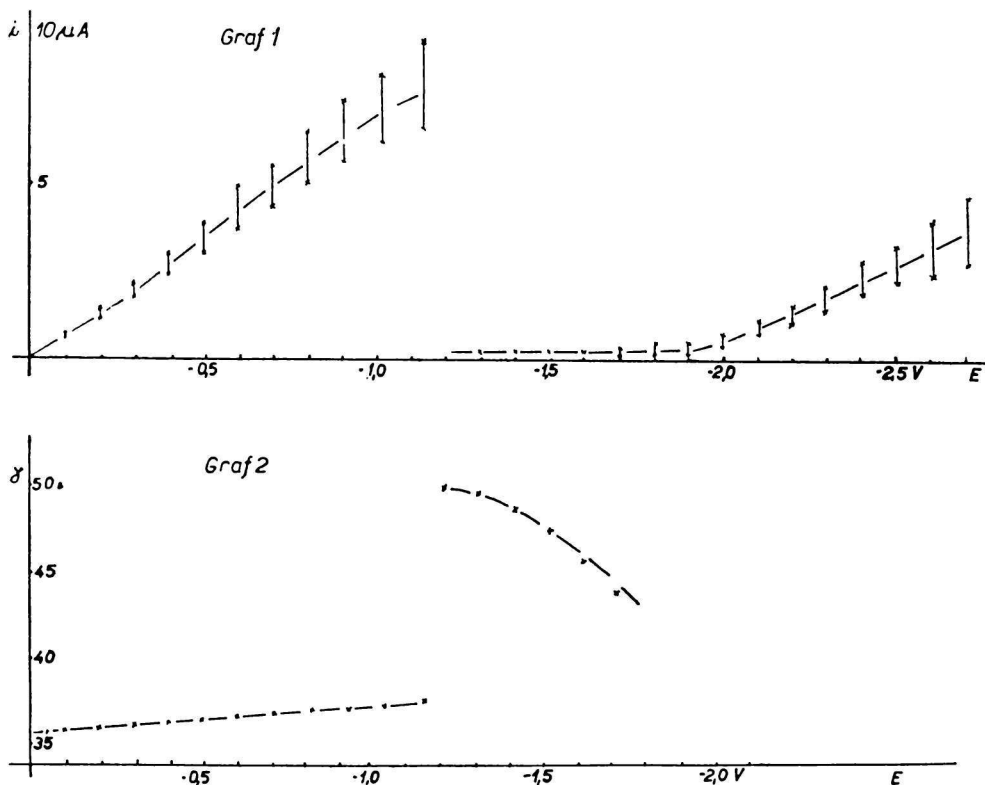
oničo stúpne napätie, máme i na grafoch obdobné výkyvy ako na polarogramoch; stredné hodnoty výchyliek udávajú smer stúpania intenzity elektrického prúdu a náhly pokles koniec polarografického maxima. Polarografickým maximom ortuťového roztoku (alebo maximom) budem v ďalšom nazývať celý priebeh vzrastu intenzity elektrického prúdu sprevádzaného prúdením roztoku k elektróde; najvyššiu hodnotu pred poklesom intenzity budem označovať ako vrchol maxima.

Elektrokapilárna krivka v uvedenom prípade (graf 2 na obr. 2) korešponduje s priebehom maxima. Jej potlačená horizontálna časť potvrdzuje vylučovanie jediného depolarizátora, t. j. ortutných iónov, a po prerušení náhly vzostup znamená návrat na normálny priebeh (klesajúcej vetvy za elektrokapilárnou nulou).

Pravidelné stúpanie intenzity elektrické ho prúdu a pravidelná elektrokapilárna krivka slúžia ako kritériá pre výber najvhodnejšej koncentrácie roztoku.

je vhodný koncentrovanejší roztok a väčšie napätie. Tu som použil aj prevrátenú polarizáciu, ako aj roztok  $\text{Cu}^{2+}$  v nadbytku  $\text{KNO}_3$ .

Elektrody: Prevažnú väčšinu pozorovaní som zamerlal na kvapkovú ortuťovú katódu s výtokom zo zvislej kapiláry. Skúšal som aj kapiláru s horizontálnym koncom (podľa J. Smolefa). Časť pozorovaní som robil na kvapke mechanicky pribrzdenej alebo na stálej kvapke v malej lyžičke (s platinovým kontaktom podľa R. Kalvodu). Sledoval som tiež prúdenie roztoku nad ortuťou na dne nádoby, keď proti veľkej elektróde bola ortuťová kvapka alebo platinový pliešok ( $1 \text{ cm}^2$ ) buď katódou, alebo anódou.



Obr. 2. Graf 1. Polarografická závislosť intenzity elektrického prúdu od napätia. Graf 2. Elektrokapilárna závislosť povrchového napätia od EMS.

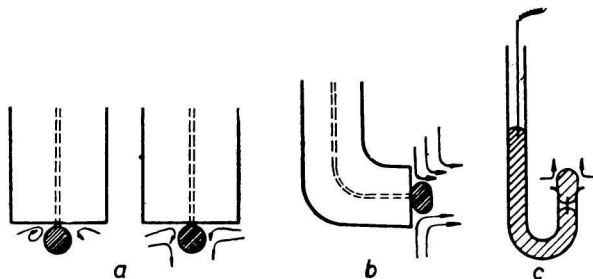
Znázornenie pohybu elektrolytu: Smer a rýchlosť pohybu elektrolytu k elektróde zobrazovali vznášajúce sa čiastočky nerozpustných látok podľa metódy J. Heyrovského. Okrem obvyklého amorfného uhlíka — noritu — vyskúšal som drobulinké úlomky skla (zo sklenej vaty, jemných kapilár), ďalej analyticky čistý  $\text{SiO}_2$ , morský piesok, vyplavenú infuzóriovú hlinku, mastenec, lykopolium a alumíniový bronz. S výnimkou posledného žiadna z pridaných látok nerušila pravidelné stúpanie intenzity prúdu. Najmarkantnejšie pri sledovaní jednotlivých častíc a ich rýchlosti sa ukazovali tmavé častice uhlíka; hustý sled drobulinkých lykopolíí zasa dobre znázorňoval smer pohybu v podobe

plynulých prúdnic. Subjektívne pozorovanie bolo zachytené podrobným opisom v protokoloch. Prúdenie elektrolytu z hĺbky roztoku ku kvapke som umele brzdil vkladáním maličkých sklenených lievikov alebo otvorených sklenených rúrok (obr. 4) postupne približovaných k elektróde a meral som zníženie intenzity elektrického prúdu. Iným zariadením som zasa privádzal prúd čerstvého roztoku tesne ku kvapkovej katóde, aby som zistil, či sa tak dá maximum zvýšiť.

Hodnoty intenzity elektrického prúdu, napätia a dobu kvapky bolo možné zistiť objektívne presnými pomôckami, ale prúdenie elektrolytu som mohol pozorovať len subjektívne, i keď pozorne, a výsledky porovnávať podľa podrobných opisov v protokoloch. Fotografická registrácia predbežne nedáva presnejšie výsledky. Jedine celkovú intenzitu tlaku prúdenia od kvapky sa mi podarilo zachytiť ľahkým skleneným kyvadielkom, ktorého výchylku som odčítal na meradle v okulári lupy. (Na všestrannom použití tejto metódy a spresnení pre kvantitatívne hodnotenie rozličných druhov a smerov prúdenia elektrolytu tiež ďalej pracujem.)

### Výsledky pozorovania a merania

Smer prúdenia roztoku: Prúdenie elektrolytu v roztokoch dusičnanu ortuťného smeruje z roztoku ku krčku kvapky (pri ústí zvislej kapiláry) a potom od povrchu ortuti. Ak zvyšujeme napätie, prúdenie elektrolytu sa zreteľne zväčšuje, ide z hĺbky roztoku, z väčšej diaľky a zrýchľuje sa. Najprv (pri pozitívnejších potenciáloch) prúdenie strhuje čiastočky uhlíka len z nepatrnej vzdialenosti pod hranou kapiláry, niektoré čiastočky sa aj obracajú, kolotajú v eliptických dráhach; ku kvapke sa približujú v šikmom smere. Keď je napätie väčšie, prúdenie sa rozširuje, ide aj k bokom kvapky, ale tu častice smerujú kolmo na jej povrch a odletujú zvisle dole. Podobný obraz, avšak obráteného smeru som nachádzal pri stálych kvapkách usadených na kapiláre obrátenej hore. Na kapiláre podľa



Obr. 3. Smer prúdenia k ortuťovej kvapkovej elektróde a = zvislej, b = horizontálnej, c = stálej.

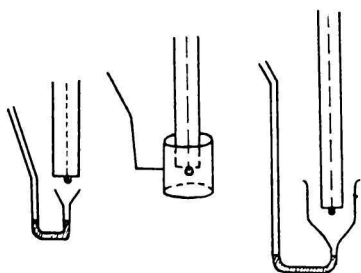
J. Smolefa (s ohnutým koncom do horizontálneho smeru, obr. 3) voľne klesajúce častice uhlíka skĺzajú po vonkajšom obvode kvapky a strhávajú sa pod ňu, po zapnutí polarizácie sú však odpudzované v horizontálnom smere z hornej i spodnej časti.

Pre porovnanie som pozoroval i prúdenie v roztoku nad ortuťovou elektródou veľkého povrchu na dne nádoby (zapojenej proti elektróde kvapkovej alebo platinovej). I tu smerovalo prúdenie roztoku do zúženého priestoru depresie ortuti pri skle.

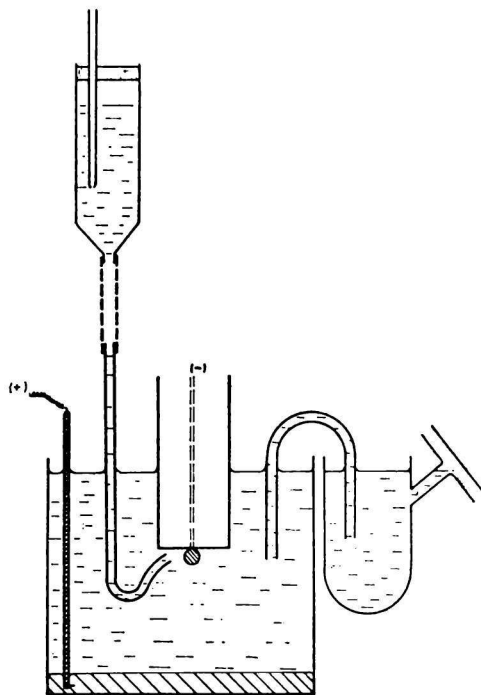
Vplyv prúdenia na maximum: V sérii pokusov som overoval vzdialenosť, z ktorej sa začína prúdenie elektrolytu ku kvapke, a ako obmedzenie prúdenia elektrolytu vplyva na výšku maxima. Za tým účelom som si pripravil rad sklenených rúrok rôznej svetlosti,

ktorými som zužoval priestor okolo kvapky. Ukázalo sa, že pri malom napätí širšie rúrky nemôžu obmedziť slabé prúdenie roztoku v blízkosti kvapky, ba ani nevplývajú na intenzitu prúdu. Zato podstatnejšie zúženie priestoru obmedzuje prúdenie a znižuje maximum. Použil som tiež lyžičky (obr. 4) rozličných tvarov (lievikovité, zvončekovité), ktoré sa dali podsunovať rôzne vysoko pod kapiláru.

Približovanie lievika odspodu ku kvapke obmedzovalo prúdenie elektrolytu najprv pod ňou, potom z bokov a zdvihnutie až ku kapiláre zmenšilo i priestor, z ktorého vychádza prúdenie ku krčku. Mikroskopom dobre vidieť, ako uhlíky unášané prúdom elektrolytu smerujú do zúženej štrbiny medzi kapilárou a okrajom lievika. Podobný účinok malo



Obr. 4. Aparatúra na obmedzenie prúdenia roztoku ku kvapkovej katóde.

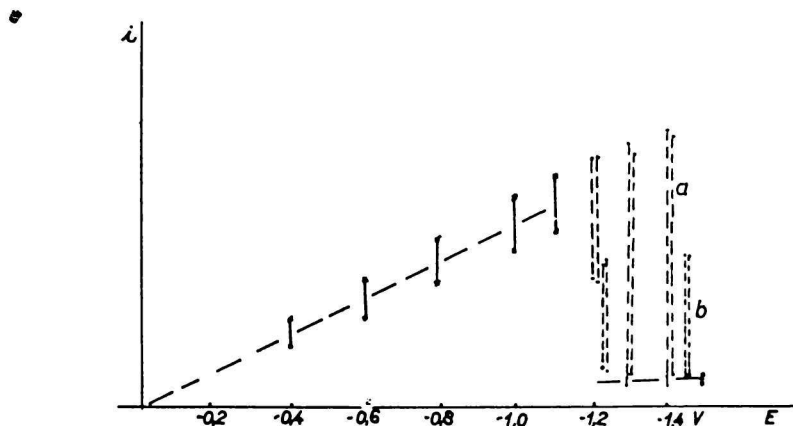


Obr. 5. Aparatúra na zvýšenie prívodu roztoku ku kvapke.

aj zasunovanie kapiláry do oniečo širšej zvončekovitej lyžičky. Obmedzovanie prúdenia elektrolytu má za následok i znižovanie intenzity elektrického prúdu na elektróde. Prejaví sa to znížením maxima pri zasunutí kapiláry a vrátením na pôvodnú hodnotu pri oddialení lyžičky. Porovnával som však i celkový priebeh maxima. Pri určitej vzdialenosti lievika od kapiláry som zistil celú závislosť intenzity prúdu od napätia, priebeh maxima od nuly až do jeho poklesu. Potom pri každom priblížení lievika som zistil vždy celý priebeh maxima. Maximá intenzity prúdu prejavujú stále klesajúcu tendenciu, ale účinok sa najprv ukazuje pri väčšom napätí znížením maximálnych hodnôt a len pri úplnom zotvorení kvapky aj pri malom napätí, keď stačí prídanie elektrolytu z blízkeho okolia. Vy-

čerpávanie koncentrácie roztoku je nepatrné a priebehom merania sa prakticky neprejavilo.

V ďalších pokusoch som do najbližšieho okolia kvapky nechal prúdiť čerstvý roztok stále rovnakej koncentrácie. Na tento účel som zostrojil zvláštnu aparaturu (obr. 5) pre rovnomerný prítok z rezervoárika (Herónovej banky) a vhodným odtokom som zaistil stálu hladinu v elektrolytickej nádobke (kyvete). Roztok buď tryskal úzkou dýzou ku krčku kvapky, alebo oblieval kvapku vo zvončekovitej hubici. Meral som intenzitu elektrického prúdu proti napätiu a porovnával priebeh maxima pri rôznej rýchlosti prúdu tekutiny. Priebeh bol rovnaký ako v pokojnom roztoku o rovnakej koncentrácii až do

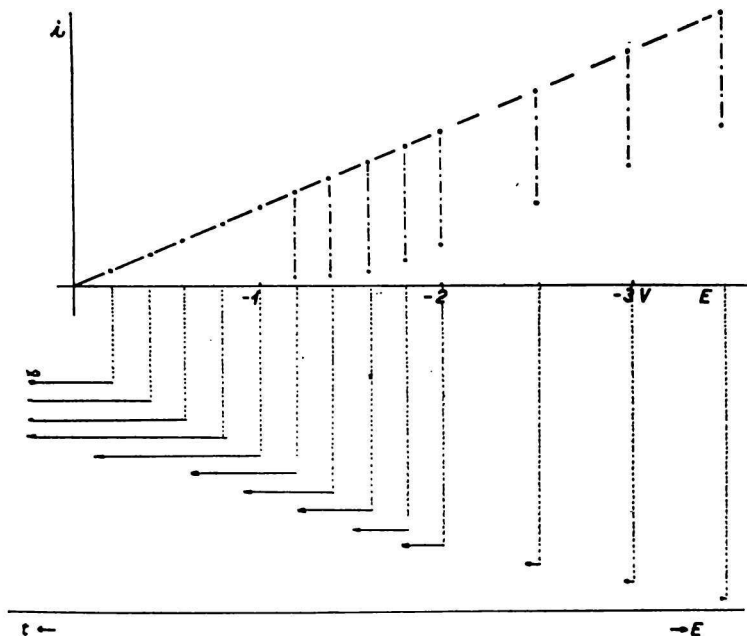


Obr. 6. „Pretiahnuté maximum“. Zvýšenie intenzity elektrického prúdu prívodom roztoku ku kvapke (a = silnejším, b = slabším prítokom).

jeho vrcholu. Zvýšený prítok roztoku nemal až do tejto hodnoty žiaden vplyv na intenzitu elektrického prúdu. Avšak v oblastiach, kde ináč by došlo k poklesu maxima, vyvolal prívod roztoku ku kvapkovej ortuťovej elektróde zvýšenú intenzitu elektrického prúdu. Toto zvýšenie nad difúzny prúd záležalo na prítokovej rýchlosti roztoku z rezervoára (obr. 6). Pri vhodnej regulácii sa intenzita elektrického prúdu vytiahla nad hodnoty, ktoré odpovedali lineárnemu pokračovaniu maxima. Pozoruhodné bolo i to, že aj za maximom (pri väčšom napätí) bolo možné z difúzneho prúdu vyvolať zvýšenie intenzity elektrického prúdu spustením prítoku roztoku ku kvapkovej katóde. Rovnako bolo možné zvyšovať intenzitu difúzneho prúdu až k maximu a vyvolávať živé prúdenie v roztoku pri potenciáloch, ktoré by už normálne maximum nedávali, ak som pravidelne prerušoval polarizáciu kvapky vypínaním a zapínaním prúdu alebo ešte lepšie automatickým prerušovačom.

**Predĺženie prúdenia:** Ak som ako katódu použil podchytenú kvapku alebo stálu visiacu kvapku (znížením rezervoára alebo priškrtčením prítoku ortuti do kapiláry), pokračovalo stúpanie intenzity prúdu v roztokoch, v ktorých by na kvapkajúcej katóde prv nastal pokles; zvýšená intenzita prúdu bola tak isto sprevádzaná prúdením roztoku ku kvapke. Vykonal som viac podobných meraní a pozorovaní na katóde, ktorá pozostávala z kvapky v sklenej rúrke obrátenej hore; potom som prešiel k úprave, ktorú zaviedol Kalvoda. Je to osamotená malá ortuťová kvapka v jamôčke sklenej lyžičky, do ktorej sa elektrický prúd privádza platinovým kontaktom odspodu. Veľkosť kvapky sa dá upraviť

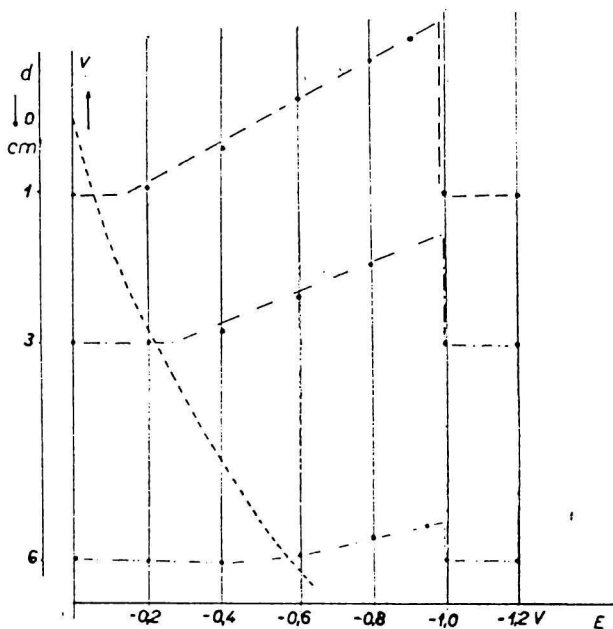
a je stála. Spád maxima sa posuoval k značným hodnotám EMS, ale takéto „pretiahnuté maximá“ mali len prechodné trvanie. Polarizáciu kvapky som nezvyšoval plynule, ale zapínal som vždy až po nastavení potenciálu na vyššiu hodnotu. Po zapojení vyšších potenciálov nastalo prúdenie elektrolytu ku krčku, intenzita vystúpila na hodnotu, ktorá odpovedala pokračovaniu polarografického maxima, vydržala na ňom určitú dobu, potom



Obr. 7. Maximum na stálej kvapke. Závislosť intenzity od napätia ( $i-E$ ).  
Závislosť doby trvania prúdenia od napätia ( $t-E$ ).

klesla až na hodnotu difúzneho prúdu; tiež prúdenie roztoku úplne zastalo. Doba, po ktorú trval zjav maxima, bola pri väčšom napätí (väčších EMS) stále kratšia, avšak pri napätí až do vrcholu normálneho maxima bola zvýšená intenzita a prúdenie roztoku prakticky trvalé (obr. 7).

Intenzita prúdenia: Silu prúdenia roztoku sa podarilo aspoň približne merať výchylkou ľahučkého skleneného kyvadielka spusteného do roztoku. Najlepšie výsledky dávajú merania prúdu ubiehajúceho od kapiláry s horizontálnym zohnutím konca. Pri tejto (Smolefovej) kapiláre som mohol manipulovať závesom kyvadielka v dost značnom rozmedzí. Prúdenie elektrolytu od kvapky odpudzovalo kyvadielko a veľkosť výchylky bola mierou intenzity prúdenia. Na grafe (obr. 8) sú tri krivky závislosti nameránych hodnôt výchylky skleneného kyvadielka od stúpajúceho napätia (na osi poradnic je veľkosť výchylky  $v$ , na osi úsečiek napätie  $\epsilon$ ). Krivky sú na grafe umiestené tak, aby súčasne bolo vidieť, ako vzdialenosť kyvadielka závisí od kvapky pri každej sérii merania. Výchylka a teda aj sila prúdenia roztoku sa zväčšuje s napätím a ubúda so vzdialenosťou od kvapky. Prúdenie je najväčšie v blízkosti kvapky a tlmí sa do hĺbky roztoku. Preto vo väčšej vzdialenosti sa objavuje výchylka kyvadielka až pri vyššom napätí.



Obr. 8. Tlak prúdenia roztoku pri polarografickom maxime, registrovaný metódou skleného kyvadielka. Závislosť výchylky od vzrastajúceho napätia (krivka  $v-E$ ) a závislosť od vzdialenosti kyvadielka od kvapky ( $d-E$ ).

### Diskusia

Prúdenie elektrolytu k elektróde pri polarografických maximách je sprevádzané radom ďalších javov, ktoré možno pri maximách pozorovať za určitých vyhradených podmienok, ktoré však nie sú ich stálym znakom. Našou úlohou bolo oddeliť náhodilé úkazy a pri charakteristike maxim hodnotiť hlavne tie vlastnosti, ktoré prúdenie elektrolytu sprevádzajú pravidelne a v celom rozsahu.

Pri práci sme sa stretli aj s niektorými osobitnými úkazmi: Je to zvlášť prúdenie elektrolytu pri väčšom napätí (pri väčších  $E_{MS}$ ) a zvýšená intenzita elektrického prúdu v oblastiach, kde za normálnych podmienok prechádza roztokom obyčajne už len difúzny prúd. Ďalej je to polarografické maximum umele vyvolané zvýšeným prívodom roztoku alebo prerušovaním polarizácie a konečne i maximum na stálej kvapke. V tejto práci nerozvíjam teóriu ich príčin a uvádzam ich fenomenologicky ako príspevok k širokej problematike maxim, ktorá zasluhuje pozornosť a potrebuje komplexné riešenie z viacerých strán.

Všetky vykonané pokusy znovu potvrdili známy fakt, že prúdenie roztoku k elektróde je podmienkou polarografických maxim. Prúdenie roztoku spre-



vádza všetky normálne maximá i maximá vyvolané rôznym umelým spôsobom (oblievanie elektródy roztokom, „pretiahnuté maximá“); naopak zníženie maxima (potlačenie povrchovo aktívnymi látkami, obmedzenie prítoku roztoku) je spojené so znížením prúdenia elektrolytu k elektróde.

Smer prúdenia elektrolytu: Početné pozorovania ukazujú, že smer prúdenia roztoku nesúhlasí s teóriou o rotácii kvapky. Meranie prúdenia elektrolytu (metódou skleneného kyvadielka) ukazuje, ako intenzita prúdenia v roztoku ubúda so vzdialenosťou od kvapky do hĺbky roztoku. Intenzita prúdenia však súčasne rastie so zvyšovaním EMS.

Smer prúdenia elektrolytu nezodpovedá predpokladanému rotovaniu povrchu kvapky. Ak by prúdenie elektrolytu bolo spôsobované strhávaním roztoku povrchom rotujúcej kvapky, bol by smer prúdenia ku všetkým miestam povrchu elektródy rovnaký. Častice uhlíka však ukazujú smery značne rozdielne, od ostrých uhlov až ku kolmici. Pri horizontálnej kapiláre je kvapka deformovaná, nemôže tu byť súmerné vírenie povrchu kvapky; mohli by sme očakávať strhávanie uhlíkov na spodok kvapky, ale prúdenie roztoku letí od kapiláry horizontálne. Stála kvapka v hore obrátenej kapiláre vykazuje tiež prúdenie ku krčku pri skle, potom hore. Celkový obraz pri všetkých kvapkách je analogický s prúdením tekutiny ku krčku pri sklenom okraji a potom od kvapky. Obrys vzdialenosti, do ktorej sa čiastočky uhlíka približovali ku kvapke, značne sa podobal tvaru hustoty poľa podľa výpočtu Z. Matyáša.

Intenzita prúdenia elektrolytu: Zasunovanie kapiláry do sklenených rúrok a lievikov obmedzuje priestor prúdenia okolo kvapky a má za následok obmedzenie prúdenia elektrolytu a zníženie maxima. Keby prúdenie roztoku vznikalo z vírenia povrchu ortuťovej kvapky, potom by naopak zúženie priestoru a oddelenie malej časti od okolitého roztoku muselo uľahčiť a urýchliť jeho prúdenie, vírenie okolo kvapky.

Na stúpajúcu vetvu normálneho polarografického maxima nemá umelý prílev väčšieho množstva roztoku vplyv, ale môže zadržať pokles maxima a dvíhať intenzitu elektrického prúdu tak, že ďalej rastie lineárne s EMS.

Povrch kvapky: Na zistenie, či kvapka pri polarografických maximách rotuje, bolo pozorovanie zamerané priamo na povrch kvapky. Vo všetkých prípadoch, kde sa z priamej závislosti intenzity prúdu od napätia, z elektrokapilárnej krivky a z pravidelného prúdenia roztoku mohol predpokladať jednoduchý zjav maxima, javila sa mi vždy kvapka hladká, jasná a pokojná, čo súhlasí s viacročným skúmaním J. Heyrovského. V niektorých roztokoch a pri určitých potenciáloch, pravda, vzniká aj určité chvenie kvapky, ktoré sa pri zväčšení v mikroskope javilo ako zahmlenie jej povrchu; kmitanie kvapky sa objavovalo pri čiastočnom stlačení maxima, dialo sa v horizontálnej rovine

a vyzeralo skôr ako zapríčinené bočnými nárazmi na kvapku; rozhodne ne-súhlasilo so smerom prúdenia roztoku. Nebolo ani pravidelným zjavom vo všetkých fázach stúpania napätia a maxima. Na priame vyskúšanie povrchu kvapky som do jej blízkosti nastavil ostrý sklený hrot; keď k nemu kvapka dorástla a začala sa ho dotýkať, mali by na rotujúcom povrchu ortuti vznikajú prúdy a zvlínenie, ktoré by na hladkom povrchu bolo viditeľné. Podobne som kvapku podchytil sklenou lyžičkou; tá by musela obmedziť predpokladaný rotačný pohyb jej povrchu. Nevidel som však žiadnu zmenu na povrchu kvapky, prúdenie roztoku pokračovalo nerušene a intenzita prúdu sa zvyšovala lineárne so stúpajúcim napätím. Ani pri úplnom zastavení odkvapkávania ortuti sa stúpanie maxima nemenilo.

Čiastočky adherované na kvapke: Obzvlášť presvedčivý dôkaz o stálosti povrchu ortuťovej kvapky možno vidieť na uhlíkoch, ktoré pevne lipnú na povrchu kvapky i pri značnom prúdení roztoku k povrchu elektródy. Pri určitom napätí sa na temene a pri ňom objavujú na kvapke menšie i väčšie uhlíky, ktoré roztok nezmyva, ktoré sa však nepohybujú rovnako ako roztok. Keby sa povrch kvapky rýchlo pohyboval, museli by adherované čiastočky sledovať jeho pohyb k temenu alebo ku krčku (podľa druhu prúdenia). Mikroskopom však jasne vidíme, že sa tieto čiastočky udržia po celú dobu kvapky. Sedia na povrchu, len niekedy sa pohybujú v malom rozmedzí pri temene, nie raz však i na boku, takže vlastne postupujú i proti smeru prúdenia roztoku (krčkového). Podarilo sa mi zachytiť na kvapke aj malú bublinku, ktorá sa chovala podobne. Tak isto pri prúdení roztoku nad veľkou ortuťovou elektródou na dne kvety môžeme pozorovať na ortuti usadené uhlíky alebo vylúčené bublinky plynov. Prúdenie roztoku omýva a očisťuje povrch ortuti. Ale keby sa pohyboval sám povrch ortuti, uhlíky napadané na dno by sa museli pohybovať po celej šírke nádoby; je nemysliteľné, že by od polovičky povrchu, kde je hranica usadených uhlíkov, nastával obrat pohybu ortuti pod povrch. Pri elektrolýze ortuťných roztokov medzi platinovou elektródou a ortuťou na dne ostali na tejto niekedy prisadnuté bublinky vylúčeného plynu. Tieto bublinky ostávali temer nepohnute na tom istom mieste, i keď prúdenie roztoku okolo nich bolo značné (podľa polarizácie v jednom alebo druhom smere). Môžeme to vysvetliť jedine tým, že adhézia je silnejšia ako tlak prúdiaceho roztoku, a tým, že povrch ortuti stojí.

Pri elektrolýze roztoku, v ktorom boli katióny  $\text{Cu}^{2+}$ , na ortuťovej katóde sa vylúčila meď v osamotených bodoch rozptýlených po povrchu kvapky. Prúdenie roztoku smerovalo k hladkým miestam ortuťového povrchu. Ostrovčeky vylúčenej medi pozorované mikroskopom sa však nepohybovali, ako by to muselo byť pri rotácii kvapky. Podobný zjav sa podarilo zachytiť i na kvapke v roztoku samotnej ortuťovej soli, do ktorého sa opatrne pridávalo malé množstvo želatíny na čiastočné zníženie maxima.

## Súhrn

Predmetom skúmania bolo prúdenie elektrolytu k ortuťovej kvapkovej katóde pri polarografických maximách. Experimentálny výskum potvrdil námietky J. Heyrovského proti teórii o rotácii kvapky, ktorá by mala údajne spôsobovať strhávanie roztoku a pohyb elektrolytu ku katóde. V súhlase s teóriou J. Heyrovského sme z vykonaných experimentov a z ich spoločného hodnotenia znova došli k záveru, že pôvod prúdenia elektrolytu ku kvapke vychádza z roztoku, z ktorého čiastočky sú priťahované do vrstvy okolo kvapky, v nehomogénnom elektrickom poli značne zvyšujú rýchlosť prúdenia elektrolytu ku kvapke v miestach najväčšej nehomogenity a vytláčajú na týchto miestach roztok opäť značnou silou od povrchu.

Boli pozorované ďalšie sprievodné zjavy polarografických maxim a bola zistená možnosť predĺžiť maximum za jeho prirodzený spád („pretiahnuté maximum“), čo je predmetom ďalšieho výskumu a teoretického výkladu.

Bol nájdený spôsob na meranie tlaku prúdenia v roztoku pri polarografických maximách.

Došlo do redakcie 10. V. 1956

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ (I) ИЗУЧЕНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА К КАПЕЛЬНОМУ РТУТНОМУ ЭЛЕКТРОДУ

МИЛОСЛАВ ДИЛЛИНГЕР

Полярографический институт Чехословацкой Академии наук в Праге  
Кафедра неорганической и физической химии факультета естествознания,  
Университета имени Коменского в Братиславе

### Выводы

Изучено турбулентное движение электролита к капельному ртутному электроду при полярографических максимумах. Экспериментальное изучение подтверждает возражения Я. Гейровского против теории о ротации капли, которая способствовала бы втягиванию электролита к ртутному катоду. В согласии с теорией Я. Гейровского мы, на основании сделанных экспериментов и их общей оценке, пришли снова к заключению, что причина турбулентного движения электролита к капле находится в растворе, из которого частицы втягиваются в слой вокруг капли, в неомогенном электрическом поле значительно повышает турбулентное движение электролита к капле в местах самой большой неомогенности поля и вытесняет с этих мест раствор значительной силой от поверхности.

Наблюдены дальнейшие сопроводительные явления полярографических максимумов, определена возможность удлинить максимум во время его естественного падения („удлинённый максимум“), что является дальнейшей задачей экспериментального и теоретического изучения.

Найден способ измерения давления турбулентного движения в растворах при полярографических максимумах.

Поступило в редакцию 10. V. 1956 г.

STUDIUM POLAROGRAPHISCHER MAXIMA (I)  
FORSCHUNG DER ELEKTROLYTSTRÖMUNG  
ZUR QUECKSILBERTROPFELEKTRODE

MILÓSLAV DILLINGER

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Prag

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie an der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchung war die Elektrolytströmung zur Quecksilbertropfelektrode bei polarographischen Maxima. Die experimentelle Forschung bestätigte die Einwände von J. Heyrovský gegen die Theorie der Tropfenrotation, welche ein Mitreissen der Lösung und eine Bewegung des Elektrolyten zur Kathode bewirken soll. In Übereinstimmung mit der Theorie von J. Heyrovský gelangte man auf Grund der durchgeführten Experimente und ihrer gemeinsamen Bewertung wiederum zum Schluss, dass der Ursprung der Elektrolytströmung zum Tropfen aus der Lösung hervorgeht, aus welcher die Teilchen in die um den Tropfen befindliche Schicht angezogen werden, wobei diese im inhomogenen elektrischen Feld die Elektrolytströmung zum Tropfen an Stellen grösster Inhomogenität bedeutend erhöhen und an diesen Stellen die Lösung wiederum mit bedeutender Kraft von der Oberfläche verdrängen.

Es wurden weitere Begleiterscheinungen polarographischer Maxima beobachtet, ferner wurde die Möglichkeit festgestellt, das Maximum während seines natürlichen Gefälles zu verlängern („in die Länge gezogenes Maximum“), was Gegenstand weiterer Forschung und theoretischer Erläuterung ist.

Es wurde ein Verfahren zur Druckmessung des Strömens in der Lösung bei polarographischen Maxima gefunden.

In die Redaktion eingelangt den 10. V. 1956