

## Poznámka ke kritice slovutného pana Prof. Dr. R. Lukeše

uverejnené v čas. Chem. zvesti II. 101, (1948).

Pro objektivnost pana kritika, která je patrna čtenáři z každého slůvka, není třeba ani odpovídati. Nemí tu dán našemu do-rostu příklad jak recense vypadati nemá? Jsem toho mínění, že kritika má býti psána takovým způsobem, který mezi akademickými občany je obvyklý, t. j. prosta osobních antipatií, aby nebylo porušeno pojítka mezi jednotlivými vědeckými pracovníky.

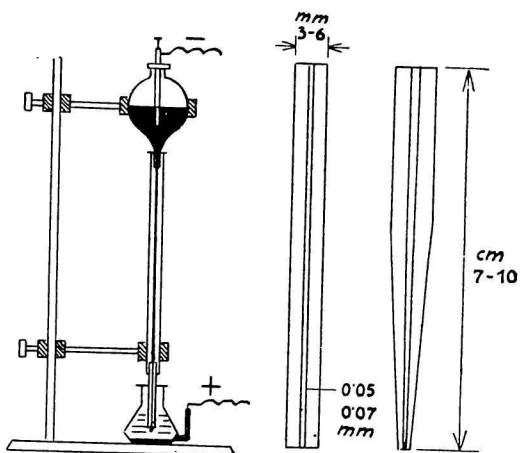
*Prof. Dr. J. Hadáček.*

## Použitie viackapilárovej ortuťovej elektrody v polarografii

SAMO STANKOVIANSKY

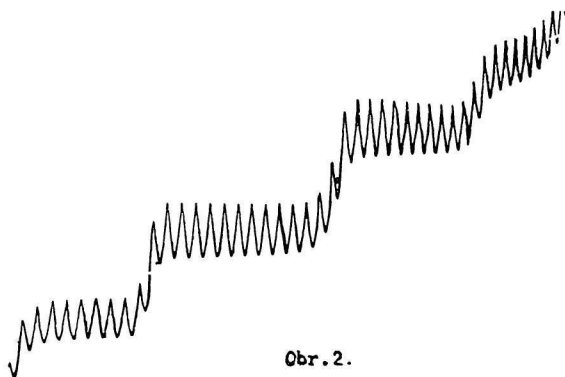
Ú v o d.

Pre bežné polarografické práce sa používa jednokapilárová elektróda, tvorená alebo kapilárou po celej dĺžke rovnako hrubou, s vnútorným priemerom 0.05—0.07 mm a s vonkajším priemerom 4—6 mm, alebo kapilára zúžená, zhotovená obyčajne vyťahnutím teplomernej kapiláry na tenkú špicu tak, aby sa jej vnútorný priemer zúžil na udanú hodnotu. Dĺžka kapiláry býva 6—10 cm. Kapilára sa zasunie do spodného konca hrubostennej hadice 40—60 cm dlhej, ktorej horný koniec sa spojí s rezervoárom ortuti. Tlakom ortuťového stĺpca sa ortuť pretlačí cez kapiláru a odkvapkáva v podobe drobných kvapiek. Rýchlosť kvapiek sa reguluje výškou ortuťového rezervoára a volí sa tak, aby každé 2—3 sekundy odkvapla jedna kvapka, keď je kapilára ponorená v destilovanej vode (obr. 1).



Obr. 1.

Zrkadlový galvanometer, zaznamenávajúci závislosť intenzity a napätia prúdu v polarografovanom roztoku, má dobu kyvu 3—8 sekúnd, takže zaznamenáva priemerný prúd a nesleduje zvyšovanie prúdu spôsobené rastením každej kvapky. Predsa je však na polarogramoch viditeľné odkvapkávanie ortuťových kvapiek, spôsobené kývaním lúča okolo rovnovážnej polohy (obr. 2).

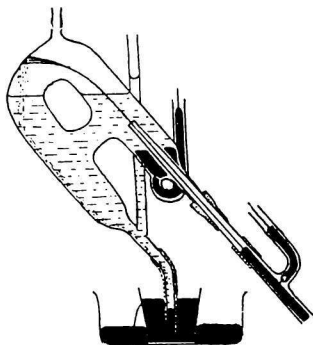


Obr. 2.

Tieto výkyvy sú pri veľkých prúdoch značné a zťažujú ich presné vyhodnocovanie. Zvýšením rýchlosti kvapiek sa výkyvy galvanometra zmenšia, prípadne úplne odstránia. To je však nevýhodné, lebo pri veľkej rýchlosti kvapiek je ortuť len krátky čas v dotyku s roztokom. Tak sa môže stať, že pri pomalých elektrochemických dejoch sa na polarograme nezjaví nijaká vlna. Okrem toho pri veľkej rýchlosti kvapky ortuťi neodkvapkávajú pravidelne.

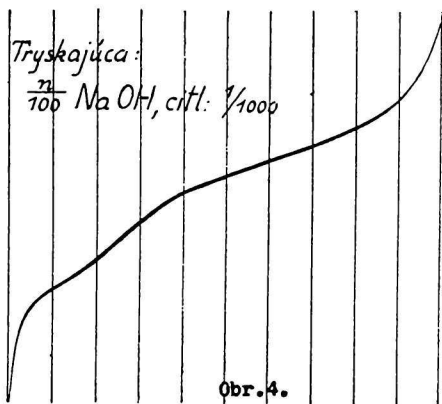
J. Heyrovský (1) opísal najnovšie tzv. tryskajúcu elektródu, ktorej princípom je, že sa ortuť vháňa do roztoku rovnomerným prúdom pod

tlakom cez jemnú kapiláru, pričom s roztokom príde do styku celý malý ortuťový stĺpec. (obr. 3).



Obr. 3.

Pomocou tejto elektródy zaznamenáva galvanometer plynulé polarogramy bez rušivých výkyvov. Pretože roztokom pretečie veľké množstvo ortuťi, sú aj prúdy na elektróde vznikajúce väčšie (50—100 ráz). Polarografická metóda je potom toľkonásobne citlivejšia. Nevýhodou tu však je, že sa kondenzátorový prúd natoľko zvýši, že už polarogram prázdneho roztoku je krivka veľmi prudko stúpajúca (obr. 4), čo vyhodnocovanie polarogramov sťažuje.



Pre veľkú rýchlosť je ortuť len krátky čas v dotyku s roztokom (asi  $1/200$  sek.), preto sa na nej mnohé elektrochemické deje neodohrávajú. Spotrebuje sa tu aj veľa ortuťi. Pre bežnú polarografiu sa elektróda nehodí, ale dá sa výhodne použiť pre diferenciálnu polarografickú metódu.

Nedávno opísali autori de Vries a W. M. S. Barnhart<sup>4)</sup> štvorkvapkovú ortuťovú elektródu, ktorou chceli určovať v roztokoch depolarizátory s veľmi malou koncentráciou. V princípe sú to štyri obyčajné kapiláry spojené so spoločným prítokom ortuťi. Teoreticky je síce difúzy prúd depolarizátora na nej 4 razy väčší ako na jednokvapkovej elektróde, ale preto, že

kvapky z kapilár odkvapkávajú nepravidelne, kolíše aj difúzny prúd a polarografická krivka, udávajúca hodnotu prúdu sytnosti, je tiež nepravidelná a nedá sa pri kvantitatívnych analýzach presne vyhodnotiť. Podobná elektróda sa v lun. laboratóriu skúšala ešte v r. 1924, ale pri bežnej polarografii sa neosvedčila a preto sa upustilo od jej praktického používania.

### Časť experimentálna.

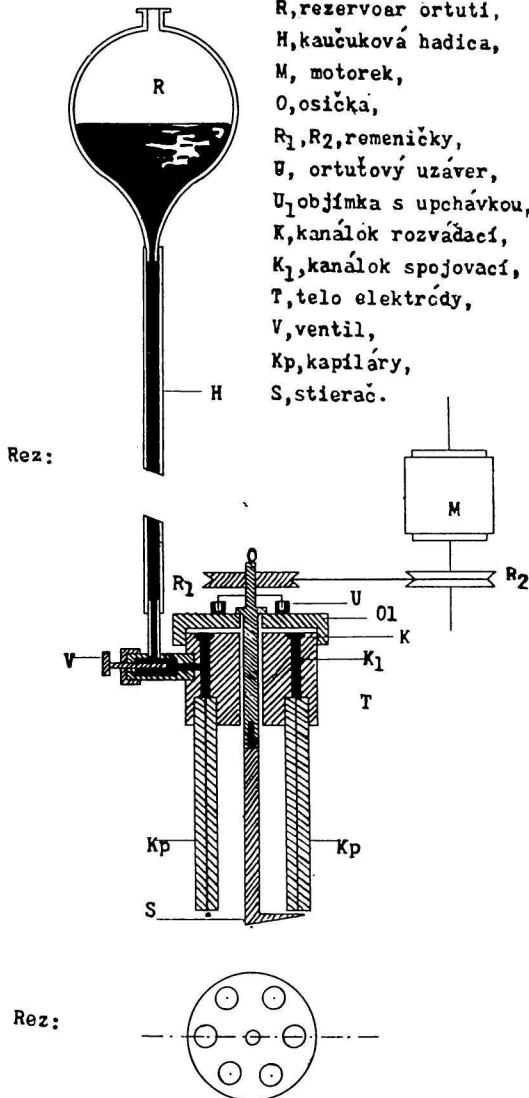
Na základe horeuvedených poznatkov hľadali sme možnosť postaviť takú elektródu, ktorá by mala všetky vlastnosti jednodokapilárovej elektródy, pričom polarogramy by boli krivky plynulé, ničím nerušené. Podarilo sa nám to dosiahnuť použitím viacdokapilárovej elektródy. Ukázalo sa, že stačí spriahnuť 6 kapilár. Ak budú kvapky s kapilár odkvapkávať v pravidelných intervaloch jedna za druhou, pričom čas odkvapnutia kvapky z každej kapiláry bude rovnaký, napr. 3 sekundy, odkvapne za ten istý čas (3 sekundy) 6 kvapiek. Prúd zo všetkých kapilár sa vedie na spoločný galvanometer. Tým sa docieli, že galvanometer nerobí výkyvy, lebo rýchlosť kvapiek sa zdanlivo zošestnásobní, pričom sa zachová trojsekundová doba každého odkvapnutia. Prúd takto vznikajúci, a tým aj výšky polarografických vln, sú prirodzene tiež šestnásobné. Súčasne sa šestnásobne zväčší aj kondenzátorový prúd, čo má za následok prudšie stúpanie horizontálnych čiar na polarogramoch. Nesmieme však zabudnúť, že použitím šiestich kapilár sme metódu vlastne šestnásobne scitlivilí a snížením citlivosti na jednu šestinu tej, pri ktorej práve pracujeme, získame polarogram takých rozmerov ako pri elektróde jednodokapilárovej.

Pretože voľným odkvapkávaním kvapiek z jednotlivých kapilár nemohly sa dosiahnuť pravidelné intervaly medzi kvapkami ani použitím úplne rovnakých kapilár a reguláciou kvapiek výškou rezervoára ortuti, použila sa regulácia nútená, pomocou elektromotorka. Kapiláry sa pritom usporiadaly do kruhu na spôsob revolvera. Konštrukcia elektródy je zrejmä z obr. č. 5.

Ortuť sa vedie z rezervoára R hrubostennou hadicou H cez ventil V do rozvodnej časti elektródy, ktorá je železná (alebo z iného materiálu, na ktorý ortuť nepôsobí) a má valcový tvar. V spodnej časti má šesť alebo aj viac kruhových otvorov s priemerom asi 6 mm, usporiadaných do kruhu, do ktorých sa zasadzujú kapiláry. Najlepšie utesnenie sa docieli tak, že sa na kapiláru natiahne kúsok tenkostennej hadičky a aj s touto sa zplna zasunie do otvoru. Kapiláry sú spojené tenšími kanálkami K<sub>1</sub> s horizontálnym rozvodným kanálkom K v hornej časti elektródy. Do tohto ústi prítok ortuti z rezervoára cez ventil. Aby ortuť z kanálka nevytiekla, je tento uzavrený upchávkou, ktorá je dotlačovaná objímkou O<sub>1</sub> so závitom. Toto usporiadanie umožňuje, že sa ortuť dostane vlastným tlakom z rezervoára až do jednotlivých kapilár. Aby sa kvapky daly presne regulovať, je elektróda opatrená ešte stieračom kvapiek S. Elektróda má v prostriedku zvislý otvor, v ktorom sa otáča oska. Na jej hornom konci je na-

Legenda:

- R, rezervoár ortuť,
- H, kaučuková hadica,
- M, motorek,
- O, osička,
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, remeničky,
- U, ortuťový uzáver,
- U<sub>1</sub> objímka s upchávkou,
- K, kanálok rozvádací,
- K<sub>1</sub>, kanálok spojovací,
- T, telo elektródy,
- V, ventil,
- Kp, kapiláry,
- S, stierač.



Obr. č. 5.

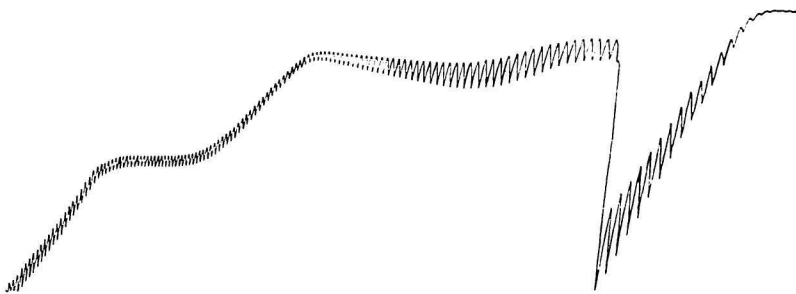
montovaná malá remenička R<sub>1</sub>, poháňaná elektromotorom M. Na spodnom konci je do osky zasunutá nožička zo skla, alebo z iného vhodného materiálu, ktorá stiera kvapky ortuť. Spodné konce kapilár musia byť v jednej rovine a nožička pri otáčaní musí ísť tesne pri kapilárach, aby sotrela každú kvapku. Rýchlosť otáčania stie-

rača sa dá regulovať obrátkami motorka. Na pohon sa použil obyčajný gramofonový motorček a na prevod z motorka na elektródu úzky kožený prúžok. Pretože sa kvapky so stúpajúcim potenciálom zrýchľujú, musí sa nožička stierača otáčať tak rýchle, aby aj pri najvyššom potenciáli stierala kvapky pravidelne. Ináč by nám pri konci elektrolýzy svetelný lúč kýval nepravidelne a polarogram by sme nemohli vyhodnotiť.

Aby sa dali polarografovať roztoky aj za neprístupu vzduchu, má elektróda ortuťový uzáver U.

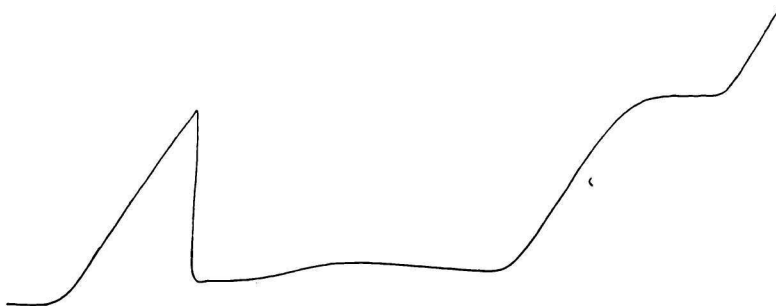
Pri použití revolverovej elektródy sa dá čas potrebný na zaznamenanie polarogramu podstatne skrátiť (úplne postačia 4 minúty).

Pretože v revolverovej elektróde je sdružených 6 kapilár súčasne, je aj pravdepodobnosť upchatia kapilár väčšia ako pri elektróde jednodokapilárovej. V porovnaní s obyčajnou elektródou je revolverový mechanizmus složitejší a preto ohľadovitejší. Ošetrovaniu elektródy preto treba venovať čo najväčšiu starostlivosť. Nikdy ju nesmieme ponoriť do roztokov skôr, ako ortuť začne z kapilár vykvapkávať. Platí to najmä o roztokoch, do ktorých boli pridané rozličné látky povrchovo aktívne, ako želatina a pod., lebo tieto by sa do kapilár nasaly a upchaly by ich. Po skončení elektrolýzy všetky kapiláry destilovanou vodou starostlivo opláchneme a poutierame ich do sucha filtračným papierom, a to najmä na koncoch, pričom ortuť necháme stále vykvapkávať. Len keď sú konce kapilár úplne suché, môžeme prítok ortuti zatvorením ventilka zastaviť. Tento postup treba bezpodmienečne dodržať, aby sme si zachovali elektródu prevádzky schopnú. Ak by sa predsa stalo, že by sa niektorá z kapilár zapchala, a nepodarilo by sa ju ani čistením ani prellakom ortuťového stĺpca prepchať, musíme kapiláru vymeniť za novú, čo je, pravda, nepríjemné, lebo musíme zhotoviť aj nové kalibračné krivky pri kvantitatívnej analýze. Pri starostlivom ošetrovaní elektródy sa tento prípad zriedka kedy vyskytne. No aj katódová ortuť musí byť náležite čistá a suchá. Vlastnú elektródu treba pred naplnením ortuťou zbaviť prípadných zvyškov od opracovania a odmastiť opláchnutím v benzíne alebo v éteri.



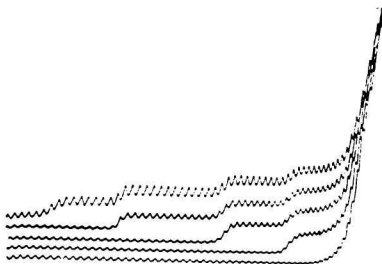
Polarogram č. 1.

Polarogram roztoku  $\frac{n}{100}$  KCl na vzduchu v otvorenej nádobke, zakreslený obyčajnou jednodokvapkovou elektródou pri citlivosti galvanometra 1/40, doba expozície 15 minút, akumulátor 4 V.

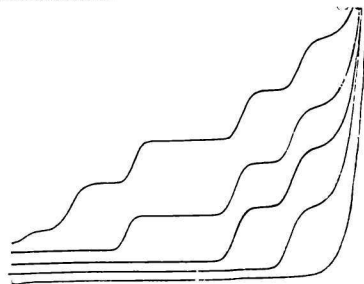


Polarogram č. 2.

Polarogram roztoku  $\frac{n}{100}$  KCl na vzduchu v otvorenej nádobke zakreslený revolverovou elektródou pri citlivosti akumulátora 1/200, doba exp. 4 min. akumulátor 4 V. Polarogram zakreslený touto elektródou predstavuje ideálnu krivku neprerušovanú výkyvmi galvanometra, za skrátenú dobu 4 minúty, pričom sa metóda scitlivila približne šesťnásobne.



Polarogram č. 3.



Polarogram č. 4.

Polarogram č. 3.

1. prázdny roztok: 15 cm<sup>3</sup> n NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH + 0.5 cm<sup>3</sup> želatíny + 0.5 cm<sup>3</sup> nasýteného roztoku siričitanu sodného.
2. po prídavku 0.25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  roztoku MnCl<sub>2</sub>.
3. „ „ 0.25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  „ ZnCl<sub>2</sub>.
4. „ „ 0.25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  „ CdCl<sub>2</sub>.
5. „ „ 0.25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  „ CuCl<sub>2</sub>.

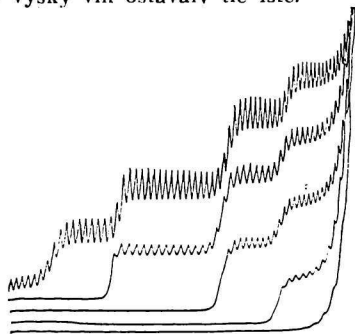
Elektróda obyčajná, na vzduchu, akumulátor 4 V, citl. 1/40.

Polarogram č. 4.

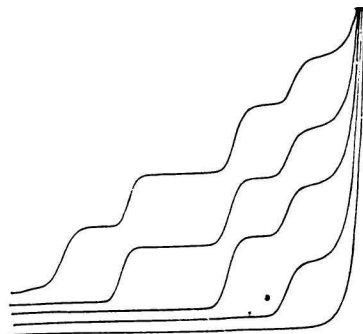
Ten istý roztok ako predošle s tými istými prísadami, ale zakreslený elektródou revolverovou. Citlivosť galvanometra tá istá, len doba expozície je skrátená na 4 minúty. Akumulátor 4 V.

Pre pohon elektródy nemusíme použiť osobitný motorček. U normálneho typu polarografov, ktorý vyrába Zbrojovka Brno, národný podnik Praha, možno použiť pohon elektródy z osky, ktorá otáča potenciometrické

koleso. Prenos sily sa dá uskutočniť alebo remeničkou, alebo ohybným hriadeľom. Má to však tú nevýhodu, že potom nemôžeme ľubovoľne meniť dobu expozície, lebo otáčky elektródy musia ostať konštantné, ak chceme, aby výšky vln ostávali tie isté.



Polarogram č. 5.



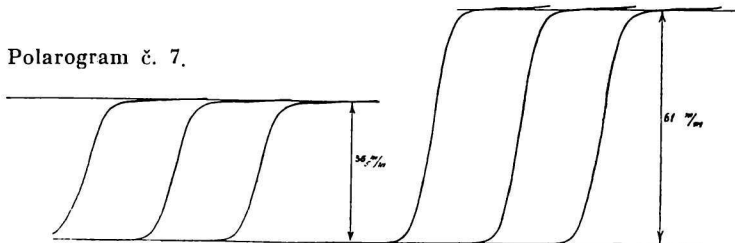
Polarogram č. 6.

Polarogram č. 5.

Roztok ten istý ako predošle, zakreslený obyčajnou jednoväpkovou elektródou pri citlivosti galvanometra 1/7, doba expozície 15 minút, akumulátor 4 V.

Polarogram č. 6.

To isté ako polarogram č. 5, na zakreslenie použitá elektróda revolverová, citlivosť snižená na 1/30 a doba expozície na 4 minúty. Akumulátor 4 V.



Polarogram č. 7.

Elektróda sa dá dobre použiť pre bežnú polarografiu. Pri použití vhodnej polarografickej nádoby so širším hrdlom môžu sa ňou polarografovať aj roztoky za neprístupu vzduchu, lebo je opatrená ortuťovým uzáverom. Polarogram č. 7 ukazuje, že ju možno dobre použiť aj na analýzu kvantitatívnu. Prvé tri krivky sú polarogramy zinku v roztoku, ktorý obsahoval 20 cm<sup>3</sup> základného roztoku (1n NH<sub>4</sub>OH + 1n NH<sub>4</sub>Cl) s prídavkom siričitanu a želatíny, ku ktorému bolo pridané 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  ZnCl<sub>2</sub>, reprodukované tri razy za sebou. Druhé tri krivky sa získali po prídavku ďalších 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  roztoku ZnCl<sub>2</sub>. Je vidieť, že krivky sú dobre reprodukovateľné aj niekoľko ráz za sebou a výšky vln sa dajú dobre merať.



Ak vypočítame koncentráciu Zn v roztoku porovnávaním výšok vln s ohľadom na zriedenie, pričom budeme pokladať koncentráciu Zn v pridaných prvých 5 cm<sup>3</sup> za neznámu, dostaneme podľa vzťahu:

$$\frac{5x}{25} : \left( \frac{5x}{30} + 5 \cdot \frac{0.01}{30} \right) = 36.5 : 61$$

$$x = 0,00994 \text{ n,}$$

na miesto 0,01 n, čo je shoda veľmi dobrá, asi na 0,6%. Bežne sa udáva presnosť polarografickej metódy bez použitia kalibračnej krivky na  $\pm 2\%$  a s použitím kalibračnej krivky na  $\pm 0,8\%$ .

Potrebné je ešte zmieniť sa aj o tom, že na princípe nútenej regulácie kvapiek, ako je to u revolverovej elektródy, možno odkvapkávanie kvapiek u dvoch elektród úplne zosynchronizovať tak, že kvapky odkvapkávajú úplne shodne po celú dobu elektrolýzy. Takéto dve zosynchronizované elektródy možno použiť pre diferenciálnu polarografickú metódu, ktorá má tú výhodu, že nie je potrebné odstraňovať z roztoku také složky, ktoré sú v oboch roztokoch prítomné v rovnakej koncentrácii, ako napr. vzdušný kyslík, nabíjací prúd. Takto by bolo možné stanoviť aj malé množstvá elektrochemicky menej ušľachtilých složiek roztoku v mädbytku ušľachtilejších, čo je pri obyčajnej metóde možné len vtedy, keď je menej ušľachtilej složky viac ako 5%.

Výsledky o použití synchronizovanej elektródy pri diferenciálnej polarografickej metóde uverejníme neskoršie.

#### S ú h r n.

V tejto práci sa študovala možnosť použiť v bežnej polarografii viackapilárovú ortuťovú elektródu s nútenou reguláciou kvapiek.

Zistilo sa, že pri použití šestkvapkovej elektródy s nútenou reguláciou kvapiek získajú sa hladké polarogramy bez vlnoviek, čo má význam pri vyhodnocovaní polarogramov, a celá metóda sa scitliví toľkonásobne, koľko kapilárová je elektróda. Možno ju použiť pre bežnú polarografiu kvalitatívnu aj kvantitatívnu.

*Analytické laboratórium Štátnej priemyselnej školy v Banskej Štiavnici.*

#### S u m m a r y.

*Application of a multi-capillary-tube mercury electrode in polarography.* In this paper the application of a multi-capillary-tube mercury electrode with forced regulation of drops has been studied.

It has been found that using a six-capillary tube electrode with forced regulation of drops, it is possible to get a smooth polarogram and the method is as many times more sensitive as many

capillary-tubes the electrode consists of. This method is suitable for current qualitative and quantitative polarography.

*Analytical laboratory of the State Industrial School  
at Banská Štiavnica.*

Literatúra:

1. J. Heyrovský: Chemické listy, 40, 222—224 (1946). — 2. D. Ilkovič: Polarografie, Praha 1940. — 3. J. Heyrovský: Polarographie, Wien, 1941. — 4. T. de Vries, W. H. S. Barnhart: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 934 (1947).

## Rozpustnosť kofeinu vo vodných roztokoch sodných solí organických kyselín a jej závislosť na ich konštitúcii

LUDOVIT KRASNEC

Problém zvýšenej rozpustnosti kofeinu a iných slúčenín vo vodnom roztoku salicylanu sodného, prípadne benzoanu sodného, je témou celého radu prác predovšetkým v literatúre lekárskej a lekárníckej. Takmer každý autor pokúsil sa vytvoriť aj teóriu, ktorá by tento zjav jednoznačne vysvetľovala. Výsledky ich snáh sú však rozdielne a čato experimentálne získaným výskumom veľmi odporujú. Príčinou toho sú zväčša nevhodne volené experimentálne podmienky.

Z hľadiska čistej chémie sa tomuto javu venovalo, neprávom, iba veľmi málo pozornosti. Už kvalitatívnymi orientačnými pokusmi sme zistili, že problém zvýšenia rozpustnosti je neobyčajne rozsiahly a môže mať veľkú dôležitosť aj pri praktickom použití. Zistilo sa napr., že rozpúšťacia schopnosť salicylanu sodného nie je obmedzená iba na niekoľko slúčenín, ktoré udáva *Zipf*.<sup>1</sup> Vodný roztok salicylanu sodného rozpúšťa vo zvýšenej miere aj množstvo iných slúčenín, predovšetkým aromatických, ako sú fenoly, nitroslúčeniny, aldehydy, chinony, ba aj složitejšie slúčeniny, ako alkaloidy, niektoré vitamíny, hormóny a pod. Roztoky týchto slúčenín vo vodnom roztoku salicylanu sodného javia celý rad nových fyzikálnych a chemických vlastností. Na jednu takúto vlastnosť poukázal už autor.<sup>2</sup>

Rozsiahlosť tohto problému však vidieť nielen z veľkého množstva slúčenín s veľmi pestrú konštitúciou, ktoré sa vo vodnom roztoku salicylanu sodného rozpúšťajú, ale aj z experimentálne zisteného poznatku, že okrem salicylanu sodného má podobné vlastnosti aj celý rad solí ďalších kyselín, predovšetkým aromatických. Avšak nielen iba soli sodné, ale i soli lítné, amónne, draselné, horčnaté a vôbec všetky vo vode rozpustné soli javia zvýšenú rozpúšťaciu schopnosť. Táto schopnosť solí, zvyšovať rozpustnosť, závisí predovšetkým na konštitúcii príslušnej kyslej složky. Okrem solí karbonových kyselín, sulfokyselín a iných kyselín zvyšujú rozpustnosť aj fenoláty, ba i soli kyseliny barbiturovej, najmä s aromatickým substituentom. Na druhej strane však soli aromatických