Polarografická analysa v metalurgii

JAROSLAV HEYROVSKÝ

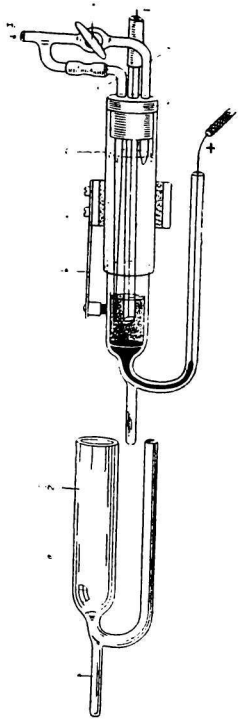
V posledním desetiletí velmi vzrostl počet pojednání o použití polarografické analysy v metalurgii. Dobrá třetina polarografické bibliografie, jež dnes čítá přes 2000 statí, je věnována stanovení iontů kovů. Ačkoliv nelze v krátkosti vyznačit všechny obměny, jimiž se takovéto analytické předpisy vyznačují, pokusím se v hlavních rysech vyložiti principy metalurgické polarografie, podati význačné ukázky speciálních stanovení a vymeziti jejich použitelnost.

K laboratornímu zařízení jest třeba automaticky registrujícího polarografu s příslušným náčiním.*) Jelikož v metalurgii nezáleží na milligramech materiálu, není zapotřebí speciálních polarografických nádobek na objemy roztoků pod 1 ml a používá se, kde jen je možno, otevřených kádinek s obsahem 5—15 ml. Roztoky, které je nutno před analysou zbavit vzdušného kyslíku, chováme v nádobkách, probublávaných dusíkem nebo vodíkem, a to buď v konických, nebo v nádobce J. V. A. Nováka (1) na seriovou analysu.*) (obr. 1). Tam, kde je třeba chovat zkoumaný roztok odděleně od velké rtuťové elektrody, hodí se nádobka Kalouskova (obr. 2.).

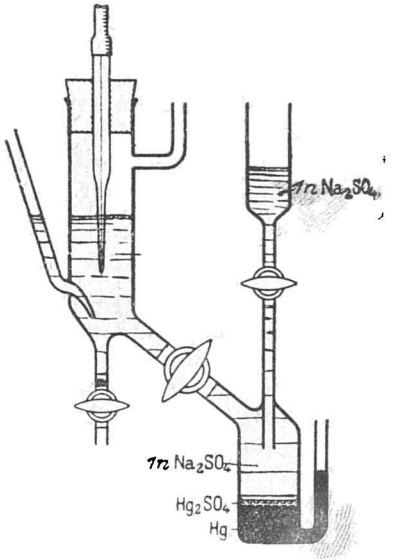
Příprava roztoků jest rozmanitá a záleží na kovu a jeho složkách, které chceme stanoviti. Rozpouštění odváženého vzorku (od 5 až do 500 mg) děje se obvyklým způsobem pomocí silných kyselin, jichž nadbytek obyčejně odpaříme a pak teprve připravíme indifferentní elektrolyt; koncentrace složek jež chceme stanovit, má býti 5.10^{-4} až 10^{-3} molární. Složení elektrolytu je přesně stanoveno, tak aby způsoboval dobře měřitelné diffusní proudy a potenciály půlvln, jimiž stanovíme přítomné ionty; současně má zabrániti splývání vln složek (t. zv. koincidencím) a potlačiti účinky složek, jež by při stanovení překážely. Tak na př. v rudách zhusta se vyskytující se železo, měď a zinek eliminujeme použitím 1 n KCN jako indifferentního elektrolytu, abychom mohli ostatní složky stanoviti s patřičnou přesností. K určení mědi a zinku připravíme roztok amoniakální, k určení železa citrátový či tartrátový. Převážně používáme roztoků alkalických, neboť v nich nedochází k rušivému vylučování vodíku. Vedle amonikálního roztoku hodí se též roztok pyridinový, triethanolaminový, kyanidový, rhodanidový, fluoridový. Abychom potlačili maxima na polarografických křivkách, přidáváme gelatinu. Úsilí polarografistů směřuje k tomu, aby připravili pro analysu roztok přímo ze vzorku způsobem co nejjednodušším a nejrychlejším, bez chemických operací jako jsou tavení a dělení pomocí srážení, filtrace, centrifugace a p., jež

*) Dodává Zbrojovka-Brno, národní podnik, Praha XIII. Moskevská 659.

zdržují a snižují analytickou přesnost. Ideálem je rozpustit odváženou slitinu, její roztok doplnit na přesně známý objem vhodným elektrolytem a alikvotní části tohoto roztoku použít k polarografickému záznamu.



Obr. 1. Nádobka J. V. A. Nováka na seriovou analysu.



Obr. 2. Nádobka Kalouskova s oddělenou referentní elektrodou.

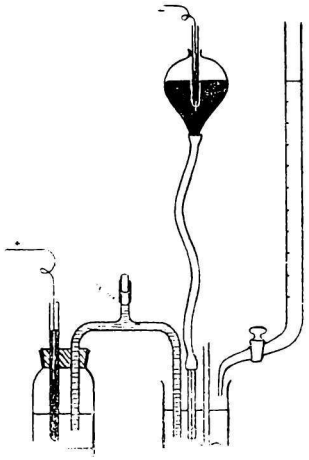
J. V. A. Novák (3) a M. Spálenka (4) ukázali na několika předpisech použitelnost takového postupu, jímž lze dojíti k přesným výsledkům za 10 minut v případech, kde by pochod s gravimetrickou nebo volumetrickou analysou trval několik dní.

Z kovů lze polarograficky určit prakticky všechny (použijeme-li případně i polarometrické titrace, o níž bude zminka později), až na tantal, zirkon a některé kovy vzácnych zemin.

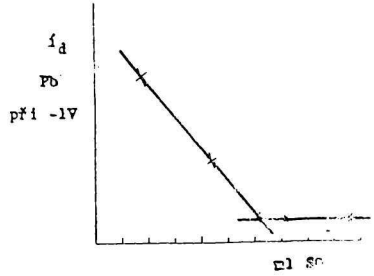
Přehlédněme si polarografickou stanovitelnost kovů podle řady jejich depolarisačních potenciálů, tak jak se jeví z hodnot jejich půlvln. Pozorujeme, že při potenciálech negativnějších než —1,5 V (od kalomelové elektrody) se vylučují kovy lehké, neušlechtilé, (s hustotou menší než 5), při positivnějších kovy těžké a to čím je kov ušlechtilejší, tím positivnější je jeho vylučovací potenciál.

Lithium, natrium a kalium se stanoví podle V. Majera (5) v alkalických roztocích kvarterních basí $N(CH_3)_4OH$ nebo $N(C_2H_5)_4OH$. Následkem nepříznivé koincidence půlvlnových potenciálů iontů $K^{\cdot}$ a $Na^{\cdot}$ obdržíme polarograficky součet obou. K jejich rozlišení je nutno použít polarometrické titrace podle B. Sandberga (6).

Princip polarometrických titrací (7) spočívá v měření difusního proudu hledané složky na př. iontů $Pb^{\cdot\cdot}$ při konstantním napětí (na př. 1,0 voltu). Odstraňujeme-li ionty $Pb^{\cdot\cdot}$ sražením v 50% alkoholu kyselinou sírovou, přidávanou z byrety (obr. 3), klesá difusní proud úměrně koncentraci iontů $Pb^{\cdot\cdot}$ a v ekvivalenčním bodě je téměř nula. Podle I. M. Kolthoffa (8) nalezneme tento bod přesně jako průsečík dvou přímek, z nichž jedna je proložena dvěma stanoveními difusních proudů před dosažením ekvivalenčního bodu a druhá dvěma hodnotami po překročení tohoto bodu (obr. 4.). Též je možno přidávat obráceně do kyseliny sírové, která je v polarografické nádobce, olovnatý roztok z byrety. Pak má titrační diagram tvar obr. 5. Místo síranu lze též použít k titraci

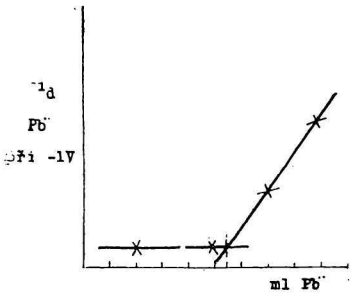


Obr. 3. Zařízení pro polarometrické titrace.

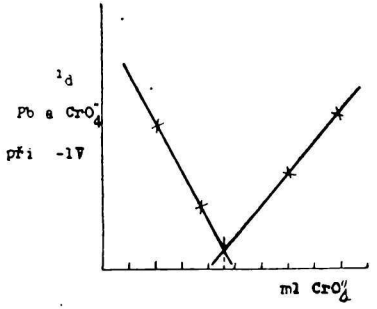


Obr. 4. Polarometrická titrační křivka; v byretě $SO_4^{\prime\prime}$, v nádobce $Pb^{\cdot\cdot}$.

iontů $Pb^{\cdot\cdot}$ chromanu (9) za přítomnosti octové kyseliny. Ježto při napětí 1 voltu redukuje se jak chroman tak i ionty $Pb^{\cdot\cdot}$, projeví se ekvivalenční bod ostrým minimem, neboť v nadbytku iontů $Pb^{\cdot\cdot}$ či $CrO_4^{\prime\prime}$ difusní proud opět vzrůstá. Při této titraci obdržíme tedy diagram obr. 6. Chroman redukuje se však v kyselém prostředí i při potenciálu kalomelové elektrody, takže obdržíme difusní proud iontů $CrO_4^{\prime\prime}$, když krátce spojíme reservoir rtuťové kapkové elektrody s vedlejší kalomelovou elektrodou, jejíž násoska je ponořena do zkoumaného roztoku (obr. 3.). V tomto případě



Obr. 5. Titrační křivka, v byretě $Pb^{\cdot\cdot}$, v nádobce SO_4''.



Obr. 6. Titrační křivka, v byretě CrO_4'', v nádobce $Pb^{\cdot\cdot}$

nepotřebujeme potenciometrického drátu, ani akkumulátoru a můžeme měřit bez polarografu a galvanometru, zařadíme-li mezi kapkovou a kalomelovou elektrodu mikroampermetr. Titrační diagram při vnějším napětí rovném nule má tvar obr. 4, je-li v byretě roztok olovnatý a tvar obr. 5, je-li v byretě chroman.

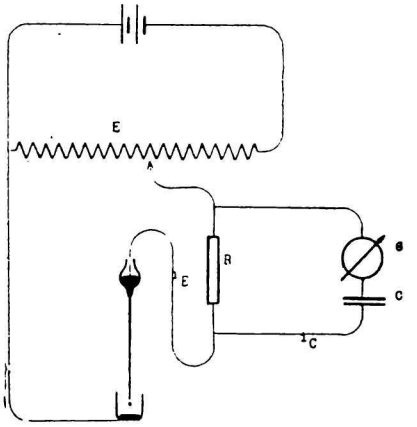
Polarometricky lze titrovat i složky, jež nejsou depolarisátory, jako SO_4'', PO'''_4, jen když reagují s depolarisátorem (tedy s $Pb^{\cdot\cdot}$ nebo s $BiO^{\cdot}$). A. L a n g e r (10) navrhl titraci iontu $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ionty fluoridovými, z nichž žádný není depolarisátorem. Úplné srážení iontů $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nám tu indikuje vlna redukce přidaných iontů NO'_3, při napětí 1,5 V, která vzniká jen za přítomnosti vícemocných kationtů ($Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$).

Jako depolarisátorů při polarometrických titracích užívá se vhodně též organických činidel, na př. dimethylglyoximu (na $Ni^{\cdot\cdot}$), α-nitroso-β-naftolu (na $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$), „oxinu" t. j. 8-hydroxy-chinolinu (na $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$), kyseliny picrolonové (na $Ca^{\cdot\cdot}$), a salicylaldoximu (na $Cu^{\cdot\cdot}$).

Polarometrické titrace mají ty výhody, že je lze provádět ve velkém zředění, může být přítomno i více složek, a přesnost je větší než při odčítání polarografických vln, t. j. 0,3% bez thermostatu proti 1% přesnosti obyčejné polarografie.

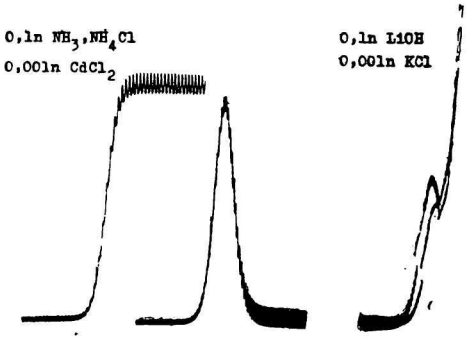
Z uvedeného je patrno, že polarometrické titrace vhodně doplňují polarografickou analysu, a že otvírají nové pole analytickému výzkumnictví. I. M. K o l t h o f f, jenž je nazývá titracemi amperometrickými, přiznává jim stejné oprávnění jako titracím potenciometrickým.

S a n d b e r g o v a titrace iontu $K^{\cdot}$ spočívá na jeho srážení dipicrylaminátem sodným v ústoji o pH = 13, při 0°C. Tato látka obsahuje šest skupin $—NO_2$ z nichž každá spotřebuje k redukci 4 elektrony; způsobuje tedy značný diffusní proud a to při napětí 1,5 V, při čemž titrační diagram má tvar obr. 5.



Obr. 7. Derivační zařízení s kondensátorem.

U alkalických zemin jsou polarografické vlny iontů $Ba^{\cdot\cdot}$ a $Sr^{\cdot\cdot}$ v roztoku kvarterních basí dobře měřitelny, ale vlna $Ca^{\cdot\cdot}$ je nepřesně měřitelná protože tvoří vysoké maximum a spadá na viděný diffusní proud. Ionty $Mg^{\cdot\cdot}$ vůbec netvoří diffusní proud, neboť amalgáma vylučujícího se magnesia rozkládá vodu. Proto ke stanovení těchto iontů používáme s prospěchem titrací buď s „oxinem" (11, 12) nebo, podle A. Ringboma (13) fluoridem a pomocí „indikátorového" iontu. Je jím v těchto případech ion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, který se redukuje už při nulovém napětí (t. j. krátkém spojení obou rtuťových elektrod), ale v nadbytku iontů F' tvoří komplex redukující se při velmi negativním potenciálu. Tato titrace spočívá v přidání soli železité (asi 1% obsahu $Ca^{\cdot\cdot}$ nebo $Mg^{\cdot\cdot}$) a

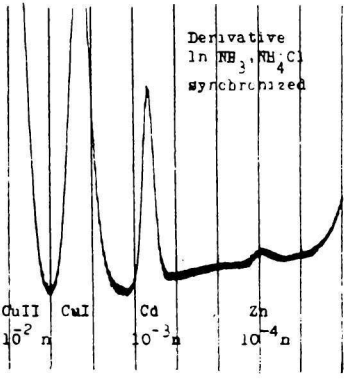


Obr. 8. Primitivní a derivační křivky; v levo 0,001 n $CdCl_2$, v pravo stopa draslíku (0,001 na KCl) v roztoku lithném (0,1 n LiOH).

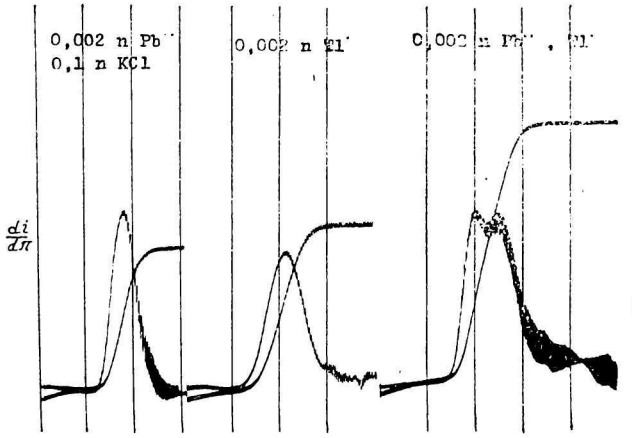
titruje se s fluoridem sodným. Jakmile se veškeré ionty $Ca^{\cdot\cdot}$ nebo $Mg^{\cdot\cdot}$ srazí, počne se vlna iontů $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ náhle zmenšovat, t. j. diffusní proud při nulovém napětí klesá. Stejně lze použíti této titrace i ke stanovení iontů $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Roztoky se zde připravují v 50% alkoholu s vodou.

Používání kvarterních basí ke stanovení alkalií a alkalických zemin má tu nevýhodu, že se snadno kazí odštěpujícími se aminy a že bývají znečištěny alkaliemi. Nový způsob, spočívající v registrování křivek derivačních, di/dE — E, dovoluje však používání vodních 0,1 n roztoků hydroxydu lithného, chloridu lithného nebo chloridu vápenatého (14) na místě kvarterních basí. Nejjedcitě 3000 μF) v serii s galvanometrem a k nim paralelně je zapojen nodušší derivační zařízení (obr. 7) používá kondensátoru (o kapacitě 3000 F) v serii s galvanometrem a k nim paralelně je zapojen odpor (asi 300 ohmů). Výhody derivačních křivek u srovnání s primitivními křivkami polarografickými jsou: špička maxima na křivce derivační (obr. 8), která odpovídá inflexi vlny, udává svou polohou na ose úseček půlvlnový potenciál, tedy kvalitu, a svou výškou diffusní proud, tedy kvantitu. Toto maximum se rýsuje ostře i když diffusní proud není dobře vyvinut. Ježto každému diffusnímu proudu odpovídá v derivaci nulová poloha galvanometru, lze sledovat i stopy látek neušlechtilých v nadbytku depolarisátoru povahy ušlechtilejší (na př. stopy $Zn^{\cdot\cdot}$ v nadbytku $Cu^{\cdot\cdot}$, obr. 9). Vlny, které překrytím téměř splývají, lze na derivační křivce rozlišovat a tím i stanoviti jednotlivé složky (obr. 10). Dosud se tak podařilo rozlišit koincidence $Tl^{\cdot} - Pb^{\cdot\cdot}$ a $In^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$.

V metalurgické analyse jedná se hlavně o kvantitativní seriová stanovení. Za tím účelem registrujeme na polarogramu toliko vlnu složky, jejíž koncentraci je třeba určit, a to z několika různých vzorků na tentýž papír. Výpočet provádíme buď podle kalibračního diagramu nebo methodou standardního přídavku.



Obr. 9. Derivační křivky roztoku 0,01 n $Cu^{\cdot\cdot}$, 0,001 n Cd_4 a 0,0001 n $Zn^{\cdot\cdot}$ v 1 n NH_3, 1 n NH_4Cl.



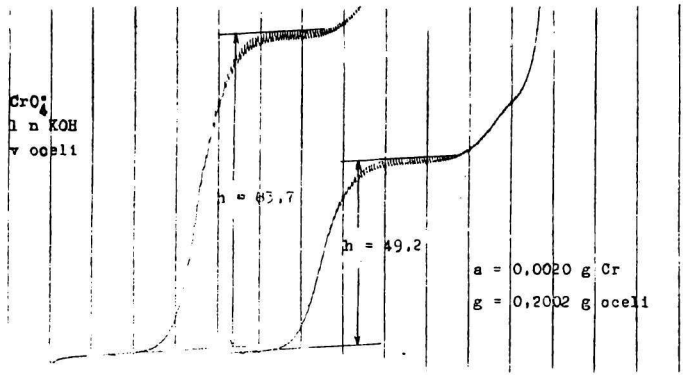
Obr. 10. Rozlišení $Pb^{\cdot\cdot}$ od $Tl^{\cdot}$ derivační křivkou. Z leva k pravu: 0,002 n $Pb^{\cdot\cdot}$; 0,002 n $Tl^{\cdot}$ a směs obou. Křivky primitivní a jejich derivace byly registrovány současně.

Kalibrační čáru obdržíme nanášením diffusních proudů proti příslušným koncentracím, připraveným z přesné navážky zkoumané složky. Tento diagram má obyčejně tvar přímky, jak plyne ze zákona Ilkovičova. Neznámou koncentraci stanovíme pak odečtením úsečky, odpovídající naměřenému diffusnímu proudu. Při těchto měřeních jest třeba přesně dodržovati tytéž experimentální podmínky jako při obdržení kalibračního diagramu, t. j. touž teplotu, tutéž kapiláru, stejnou výšku reservoiru rtuti a totéž složení indifferentního elekrolytu. Nutno tedy používati thermostatu, aby výsledky byly na 1% přesné.

Při methodě standardního přídavku přidáme k roztoku o neznámé koncentraci přesně známé množství a té složky již určujeme a registrujeme diffusní proud s přidáním a bez přidání doplnivše oba roztoky na stejný objem. Z poměrného zvýšení diffusního proudu vypočteme procento složky x jako $x = \frac{a}{g} \cdot \frac{h}{h'-h} \cdot 100\%$, při čemž g je navážka látky, h původní výška vlny a h' zvýšená vlna. Tato methoda jest jednodušší, neboť tu není třeba používati thermostatu, protože při přidání zůstává teplota a ostatní činitelé, jež mají vliv na výšku vlny konstantní a výsledek záleží jen na poměru obou výšek vlny. (obr. 11).

Ve zmíněných methodách je velkou výhodou okolnost, že výsledky nejsou rušeny případnou adsorpcí na vzniklých sraženinách, neboť lze očekávat, že část depolarisátoru ztracená adsorpcí je v roztocích o velmi blízkém složení vždy stejná, což také prakse potvrzuje.

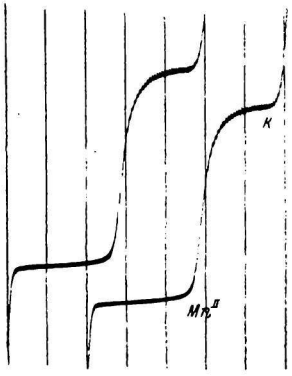
Z lehkých kovů lze stanovit aluminium přímo polarograficky z mírně kyselého roztoku síranu (při pH 2,6—3) (15).



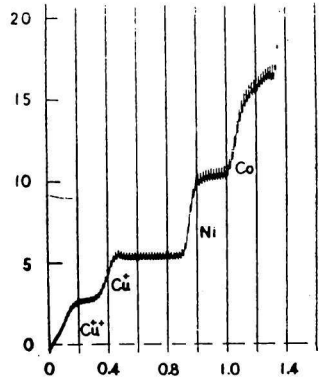
Obr. 11. Dolní křivka byla vzata s roztokem vzorku oceli, horní po přidání známého množství chromu.

Mangan patří k nejdokonalejí stanovitelným kovům, neboť jej lze přesně určit z roztoků chloridu lithného, amoniaku s chloridem amonným, kyanidu draselného (obr. 12.) rhodanidu draselného i anodicky oxydací manganu dvojmocného na mangan trojmocný, v silně alkalickém citrátu. (16). Při nadbytku železa lze jej snadno stanoviti v kyselém pyrofosfátovém komplexu (17) jako Mn (III.).

Positivnější skupina, nikl, kobalt, dvojmocné železo a zinek dává dobře měřitelné vlny zejména v amoniaku s chloridem amonným, které mizí v nadbytečném louhu, až na vlnu iontů $Zn^{\cdot\cdot}$; tuto lze též odděliti triethanolaminem (18). Nikl a kobalt se odliší od sebe podstatně přidáním rhodanidu nebo pyridínu (19) obr. 13. Nikl lze polarometricky titrovat podle K o l t h o f f a a L a n g e r a (20)



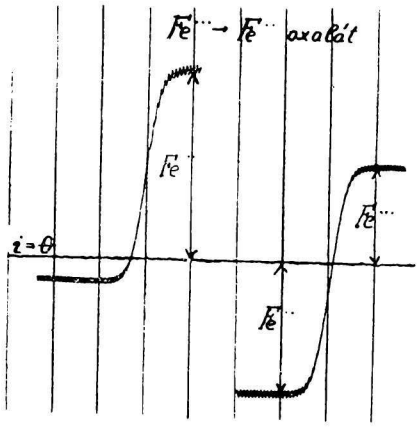
Obr. 12. Stanovení manganu ve ferromanganu (10,8%) v roztoku 1 n KCN



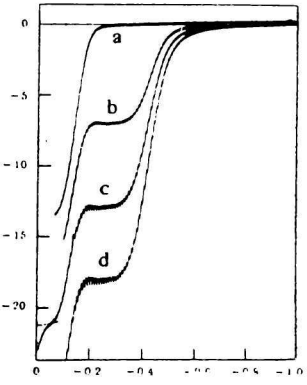
Obr. 13. Stanovení mědi, niklu a kobaltu v roztoku pyridinovém (0,13 m pyridin perchlorát, 0,13 pyridin, 0,02% gelatiny).

dimethylglyoximem v ammoniakálním prostředí. Kobalt lze titrovat s α-nitroso-β-naftolem a určiti ve velkém nadbytku niklu v alkalickém prostředí s dimethylglyoximem podle K. Komárka (21).

Železo se v polarografii při analyse oceli zřídka určuje jakožto hlavní součást, častěji se stanoví příměšky v železe a železo samo jen tehdy, je-li přimíšeninou slitin nebo rud. Tu je stanovíme red-ox vlnou projevující se nejlépe v koncentrovaném tartátu nebo citrátu o pH=7 (podle M. Kalouska (22) a J. V. A. Nováka (23). Z těchto polarogramů můžeme též vyčíst, jak veliká část železa v roztoku je ve stavu trojmocném nebo i dvojmocném, neboť diffusní proud kathodický udává koncentraci iontů $Fe^{\cdots}$ a anodický iontů $Fe^{\cdot\cdot}$ (obr. 14).



Obr. 14. Stanovení malých množství železa redox vlnou v oxalátovém ústoji.

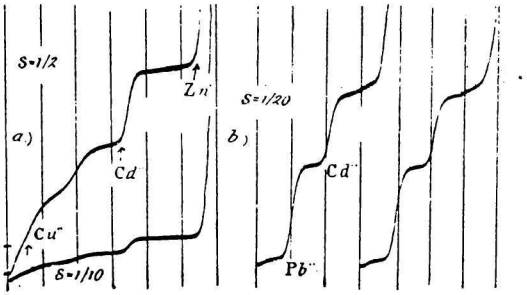


Obr. 15. Stanovení vanadu anodickou vlnou v 1 n NaOH, 0,08 m Na_2SO_3. Koncentrace vanadu: a) 0, b) 1.84, c) 3,25 d) 5,05 milimolární.

Při potenciálech —0,8 až —0,9 V se redukují z kyselých roztoků ionty Cr (III), V(III) a Ti(IV) nebo jejich komplexní sloučeniny. Vanad se odlišuje tím, že jediný dává vlnu v alkalickém prostředí. Chrom lze určiti podle M. Špalenky (24), buď jako trojmocný v ammoniakálním prostředí, nebo oxydovaný na ion CrO''_4 v kyselém prostředí pomocí peroxydu vodíku; pak se nejlépe stanoví v 1 n KOH. (obr. 11.) Vanad se projevuje podle Linganea (25) dobře měřitelnou anodickou vlnou oxydace V (IV) na V (V) při potenciálu 0,4 V; Tak se stanoví vanad v oceli; je však nutno předem oddělit nadbytek iontů $Fe^{\cdot\cdot}$ „kontrolovanou elektrolysou", t. j. vylučováním železa kathodicky na stálé rtuťové elektrodě z kyselého roztoku, při čemž vanad zůstává v roztoku. Zmíněná „kontrolovaná elektrolysa" byla zavedena Linganem (26), aby se před polaro-

grafováním odstranil z roztoku nadbytek součástí ušlechtilejších, které by svou depolarisací při positivních potenciálech snižovaly citlivost polarografického stanovení součástí méně ušlechtilých. Kontrolou elektrolyse je míněno přesné udržování kathodického potenciálu na hodnotě, která je dána polarograficky stanoveným vylučovacím potenciálem.

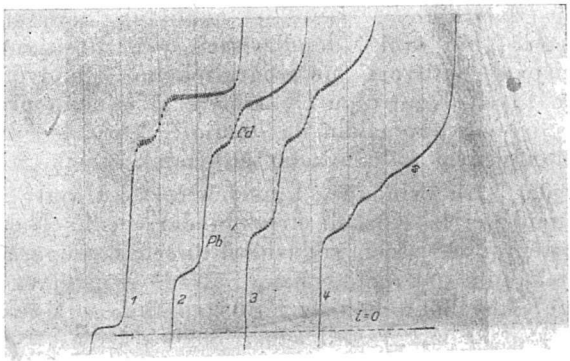
Při —0,6 V se vylučují z kyselých roztoků ionty $Cd^{\cdot\cdot}$ a $In^{\cdot\cdot\cdot}$. Jejich koincidenci lze rozlišit křivkou derivační. Nalezneme je jako znečistěninu ve všech rudách, slitinách a preparátech zinku. V ammoniakálním a kyanidovém prostředí se projevuje jen kadmium samo. Abychom mohli zjistit kadmium a zinek v rudách zinkových, v nichž je zpravidla dosti mědi a železa, vyredukujeme z okyseleného roztoku měď a současně zredukujeme podle R. Krause a J. V. A. Nováka (3) $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ na $Fe^{\cdot\cdot}$ plíškem čistého aluminia; pak polarograficky stanovíme vlny olova a kadmia v tomto nebo v tartrátovém prostředí. (obr. 16).



Obr. 16. Analysa rud zinku na Cu, Pb, Cd. V levo stopy Cu a Cd v roztoku amoniakálním; v pravo stopy Pb a Cd v roztoku kyselém.

Ještě positivnější skupina iontů $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ a $Sn^{\cdot\cdot}$ se vylučuje při —0,5 V. Jelikož se ionty $Sn^{\cdot\cdot}$ snadno oxydují, určuje se cín buď ze silně kyselého prostředí 6 n HCl + NH_4Cl při O V, kdež tvoří vlnu reakce $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$, nebo se udržuje silně redukčními činidly ve stavu $Sn^{\cdot\cdot}$ a určuje, k rozlišení od iontů $Pb^{\cdot\cdot}$ a $Tl^{\cdot}$ v 1 n KOH. Tam tvoří vlnu při —1,18 V kdežto olovo (jako olovnatan) při —0,81 a thallium (nekomplexní) při —0,5 V. Ionty $Pb^{\cdot\cdot}$ a $Cd^{\cdot\cdot}$ tvoří dobře měřitelné vlny v 1 n KCN + 2 n KOH, čehož s prospěchem používá M. Spálenka (4) ke stanovení i stop 0,001% olova a kadmia v mosazích a bronzích a v jiných slitinách bohatých na měď, zinek nebo železo. (obr. 17).

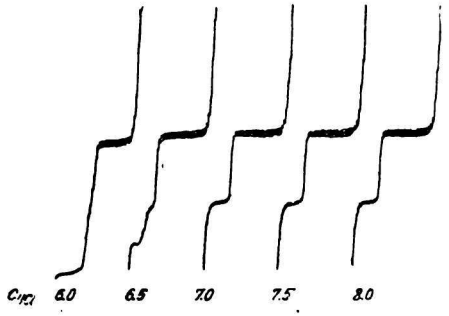
Kol potenciálu kalomelové elektrody se vylučují z kyselého prostředí ionty $Cu^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ a $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$; lze je odděliti v 10% citrátu nebo tartrátu. Měď se nejlépe stanoví ve směsi NH_3 + NH_4Cl a dělá dvě charakteristické, stejně veliké vlny, při —0,3 V ($Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$) a při —0,54 V ($Cu^{\cdot} \rightarrow Cu$). Ionty $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ lze titrovat polarometricky v prostředí chloristé kyseliny fosfátem. Stopy antimonu v „tvrdém



Obr. 17. Stanovení stop olova a kadmia v zinku, bronzích a mědi pomocí roztoku NaOH+KCN. Křivka 4 udává 0,002% Cd a 0,006% Pb v Zn, s citlivostí 1 : 5.

clovu" se velmi rychle stanoví podle R. Krause a J. V. A. Nováka (27) rozpuštěním v HCl + Br_2, a polarografickým záznamem po vyvaření bromu. $Sb^{'''}$ dělá vlnu při —0,2 V (obr. 18)

Skupinu molybdenu, wolframu a uranu dlužno předem chemicky dělit. Wolfram se stanoví jako WO_3 v koncentrované kyselině solné při —0,4 V, ionty MoO_4'' v dusičné kyselině dávají dvě vlny při —0.37 V a —0,55 V (28).

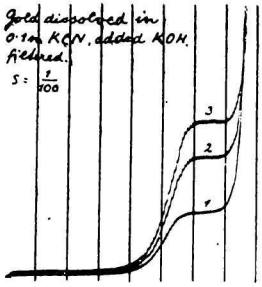


Obr. 18. Stanovení vizmutu v tvrdém olovu. Vlna Sb III → Sb v konc. HCl.

Pro stopy uranu v nadbytku železa vypracoval methodu R. Strubl (29), spočívající v tom, že zredukuje $Fe^{'''}$ na $Fe^{''}$ zavařením s hydrazinem nebo hydroxylaminem v kyselém prostředí a změří vlnu U (VI) → (V) při —0,2 V.

I nejušlechtilejší kovy jako zlato, stříbro, rtuť, platina, osmium, iridium, paladium, rhodium lze ve vhodných roztocích jejich komplexních sloučenin polarograficky stanoviti. Na př. zlato podle J. Hermana (30) jako jednomocné v 0,1 n KCN + 2 n KOH (obr. 19).

Ze vzácných zemin lze stanovit europium, ytterbium a samarium, které tvoří vlny red-ox systemu typu $Eu^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Eu^{\cdot\cdot}$. Zde se naskytá polarografistům ta pozoruhodná výhoda, že ze všech vzácných zemin europium, v přírodě nejméně se vyskytující, tvoří vlnu při potenciálu nejpositivnějším (—0,8 V), takže nepatrné stopy tohoto prvku lze snadno stanovit v nadbytku všech ostatních zemin (31). I cer lze stanovit, oxydujeme-li roztok v sírové kyselině hydroperoxydem. Tu vzniká vlna $Ce^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ při positivním potenciálu.



Obr. 19. Stanovení zlata v roztoku 0,1 n KCN, 1 n KOH; roztok obsahuje zlato ve formě jednomocné.

Srovnáme-li posavadní výsledky polarografické analysy v metalurgii s jinými fysikálními methodami, používanými v tomto oboru, hlavně se spektrografií a kolorimetrií, shledáme, že je svou přesností, citlivostí a úsporou času i materiálu v mnohých případech předčí, v jiných opět nedostihuje. Podle nedávného vyjádření předsedy mezinárodního sjezdu analytických chemiků v Utrechtu (1948), profesora Van Nieuwenburga závodí spolu tyto methody rovnomocně (32). Nyní jest na nás, polarografistech, abychom v překotném rozvoji moderní analysy udrželi krok s ostatními fysikálními methodami. Doufám, že se nám to s pomocí zdatných polarografistů slovenských — jako profesorů *Ilkoviče*, *Stankovianského* a *Dillingera* — podaří.

Literatura.

1. **J. V. A. Novák:** Collection **12** (1947) 237—244,
2. **M. Kalousek:** Collection **11** (1939) 469.
3. **R. Kraus** a **J. V, A, Novák:** Collection **10** (1938) 534—541
4. **M, Spálenka:** Z. f. analyt. Chem. **126** (1943) 49—59,
5. **V, Majer:** Z. f. analyt. Chem. **92** (1933) 321—351,
6. **B, Sandberg:** Svensk Kemisk Tidskrift **58** (1946) 197—206.
7. **J. Heyrovský:** Bull. Soc. Chim. France **41** (1927) 1224—1241,
   J. Heyrovský: a **S. Berezický:** Collection **1** (1929) 16—46.
   V. Majer: Z. f. Elektrochem. **42** (936) 120—123, 123—127,
8. **I, M, Kolthoff** a **Y. D. Pan:** Journ. Amer. Chem. Soc. **61** (1939) 3402—9,
9. **I. M. Kolthoff:** Rec. trav. chim, Pays-Bas **59** (1940) 922,

10. **A. Langer:** Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **12** (1940) 511—514.
11. **K. G. Stone** a **N. H. Furman:** Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **16** (1944) 596—598 (1948).
12. **T. D. Parks** a **L. Lykken:** Analyt. Chem. **20** (1948) 1102—7,
13. **A. Ringbom:** Tekn. Tidskrift. **77** (1947) 755—9
A. Ringbom a **B. Wiekman:** Acta Scandin. **3** (1949) 22—28.
14. **J. Heyrovský:** Analyst **72** (1947) 229—34.
J. Heyrovský: Analyt. chim. acta **2** (1948) 533—41.
15. **G. Semerano a I. Ronchi:** Atti R. Istit. Veneto Sci. Lettere. Arti (941) II. 397—417.
16. **E. T. Verdier:** Collection **11** (1939) 233—42.
17. **I. M. Kolthoff** a **J. I. Watters:** Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **15** (1943 8—13.
18. **H. Wolfson:** Nature **153** (1944) 575—6,
G. Jessop: Nature **158** (1946) 59.
19. **J. J. Lingane** a **H. Kerlinger:** Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **13** (1941) 77-80 (Anal. Ed.) **13** (1941) 77—80.
20. **I. M. Kolthoff** a **A. Langer:** Journ. Amer. Chem. Soc. **62** (1940) 211.
21. **K. Komárek:** Collection **12** (1947) 399—406.
22. **M. Kalousek:** Collection **11** (1939) 592—613.
23. **J. V. A. Novák: J. Heyrovský:** „Polarographie", Springer Vídeň 1941, p. 313.
24. **M. Spálenka:** Metallwirtschaft **23** (1944 341—3.
25. **J. J. Lingane** a **L. Jr. Meites:** Journ. Amer. Chem. Soc. **69** (1947) 1882—6; Analyt. Chem. **19** (1947) 159—61.
26. **J. J. Lingane:** Analyt. Chim. Acta **2** (1948) 584—601:
27. **R. Kraus** a **J. V. A. Novák:** Chemie **56** (1943) 302—3.
28. **M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch** a **E. Krath:** Techn. Mitteil. Krupp Forschungsber. **2** (1939) 59—85; Arch. Eisenhüttenwes. **13** (1939) 249—262.
29. **R. Strubl:** Collection **10** (1938) 466—474.
30. **J. Herman:** Collection **6** (1934) 37—53.
31. **L. Holleck:** Z. analyt. Chem. **116** (1939), 16—166.
32. **C. J. van Nieuwenburg:** Analyt. chim. acta **2** (1948) 423.

Diferenciálna polarografická metóda so synchronizovanými kvapkovými elektródami

SAMO STANKOVIANSKÝ

Diferenciálnou polarografickou metódou určujeme rozdiel prúdov, prechádzajúcich dvoma roztokmi s podobným zložením. Takéto polarografické zariadenie opísal prvý raz r. 1942 *G. Semerano*[1,2]). Jeho princíp je tento: (obr. 1.).