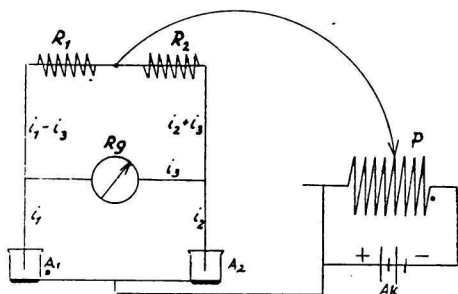


10. **A. Langer:** *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **12** (1940) 511—514.
11. **K. G. Stone a N. H. Furman:** *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **16** (1944) 596—598 (1948).
12. **T. D. Parks a L. Lykken:** *Analyt. Chem.* **20** (1948) 1102—7.
13. **A. Ringbom:** *Tekn. Tidskrift*, **77** (1947) 755—9
A. 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* (1941) 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 Viedeň 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 elektrodami

SAMO STANKOVĽANSKY

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



Obr. 1.

Difúzny prúd i_3 , prechádzajúci galvanometrom s odporom R_g , spôsobený depolarizátorom, je daný vzorcom:

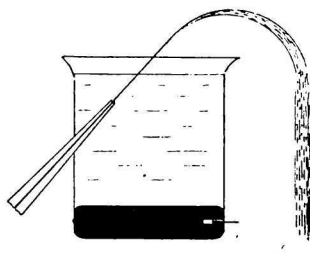
$$i_3 = \frac{i_2 - i_1}{\frac{R_g}{R} + 2}$$

za predpokladu, že $R_1 = R_2 = R$. Ak by bol odpor galvanometra R_g napr. 1000 ohmov a odpory $R_1 = R_2 = R = 5000$ ohmov, bude prúd i_3 , prechádzajúci galvanometrom, rovný približne polovine rozdielu prúdov v jednotlivých nádobkách.

Diferenciálna metóda polarografická má za účel určovať koncentrácie depolarizátorov v roztoku so zvýšenou citlivosťou a presnosťou, určovať stopy elektrochemicky menej ušľachtilých zložiek roztoku v nadbytku ušľachtilejších bez toho, že by sme ušľachtilejšiu zložku museli z roztoku odstrániť chemickým zásahom, napr. sražaním alebo prevedením na komplex. Okrem toho by táto metóda mala aj tú výhodu, že sa z roztoku nemusia odstraňovať také zložky, ktoré sú v oboch prítomné v rovnakej koncentrácii a vylučujú sa na ortuťovej elektróde pri nižšom napätí ako zložka hľadaná (napr. vzdušný kyslík), čím nám znemožňujú použiť vyššiu citlivosť galvanometra a tým presnejšie určiť hľadanú zložku. Tiež sa ňou vylimiuje nabíjajúci prúd. Obyčajnou metódou polarografickou možno určovať menej ušľachtilé zložky roztoku v nadbytku ušľachtilejších len vtedy, keď sú tieto prítomné v množstve nad 5%.

Ak pri diferenciálnej metóde použijeme dve obyčajné kvapkové elektródy, nedá sa odkvapkávanie kvapiek z oboch elektród natrvalo zosynchronizovať ani použitím dvoch celkom rovnakých kapilár, ani reguláciou výšky ortuťového rezervoára. Nerovnakým odkvapkávaním kvapiek vznikajú na polarografických krivkách periodicky sa opakujúce uzly, ktoré sú pri väčších prúdoch také značné, že metóda stráca na presnosti. Preto *Heyrovský*,³⁾ ktorý túto metódu skúšal už r. 1931, upustil od jej praktického použi-

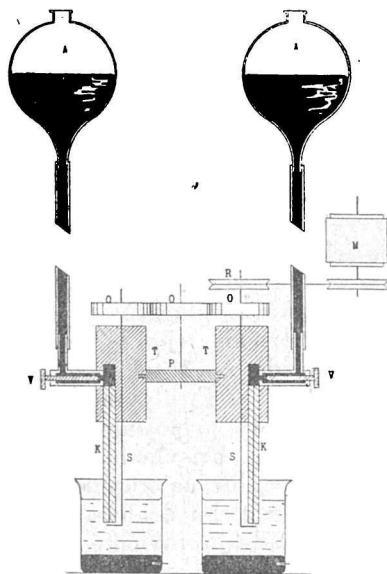
vania v takejto forme a namiesto obyčajných kvapkových elektród použil elektródy tryskajúce. Z tryskajúcej elektródy ortuť nevykvapkáva, ale tryská prúdom pod tlakom ortuťového stĺpca tak, že s roztokom príde do styku celý malý ortuťový valček. (obr. 2.)



Obr. 2.

Použitie tryskajúcej elektródy pri diferenciálnej metóde má tú výhodu, že odpadá synchronizovanie kvapiek a galvanometer zaznamenáva plynulé polarogramy. Eventuálne nerovnosti prúdov v oboch roztokoch (s tým istým složením) možno vyrovnáť zmenou odporov R_1 a R_2 . Roztokom pretečie za ten istý čas nepomerne viacej ortuti, ako pri elektróde jednokvapkovej (30—100 krát), preto je aj metóda toľko razy citlivejšia. Zato styk ortuti s roztokom je kratší, len asi $1/200$ sek., zatiaľ čo pri obyčajnej kvapkovej 2—3 sek., čo má za následok, že pri pomaly prebiehajúcich redukciách nie sú vlny na polarogramoch dost zreteľné, prípadne sa vôbec neobjavia. Množstvo vylúčeného depolarizátora na tryskajúcej elektróde tiež nie je zanedbateľné; nemožno preto polarografické krivky z toho istého roztoku viac razy po sebe reprodukovat', čo je nevýhodné hlavne pri kvantitatívnej analýze. Z uvedeného vidieť, že tryskajúca elektróda má svoje výhody: zvýšenú citlivosť, plynulé polarogramy, ale pritom má aj značné nevýhody: veľkú spotrebu ortuti, obmedzenú použiteľnosť, rýchle vyčerpanie depolarizátora, veľký nabíjaci prúd a pomerne složitú konštrukciu. Pre bežnú polarografiu sa vôbec nehodí.

Na podklade pokusov, ktoré sme previedli v tunajšom laboratóriu s viackvapkovou elektródou s nútenou reguláciou kvapiek pri bežnej polarografii⁶⁾, pokúsili sme sa túto upraviť pre diferenciálnu metódu. No, ukázalo sa, že ani pri pravidelnej regulácii odkvapkávania ortuťových kvapiek sa takto nedaly získať prakticky upotrebitel'né polarogramy, lebo galvanometer aj v prázdnych roztokoch robil také veľké nepravidelné výkyvy, že sa metóda pre praktickú polarografiu vôbec nedala použiť. Upustili sme preto od viackvapkových elektród a použili sme len jednokvapkové, pravda, s nútenou reguláciou odkvapkávania kvapiek. Princíp tejto elektródy vidieť na obr. 3.



Obr. 3.

A = ortuťové rezervoáre spojené kaučukovými hadičkami s prívodnými ventilmi,

M = motorček s malými obrátkami, poháňajúci remeničku R, spojenú so stieračom,

O = tri rovnako veľké ozubené kolieska,

V = ventily na otváranie a zatváranie prítoku ortuťi do kapilár

K = dve rovnaké kapiláry s vnútorným otvorom 0.05—0.007 mm,

S = stierače kvapiek synchronne sa otáčajúce,

T = telo elektródy, do ktorého je zamontovaná kapilára, ventil a stierač,

P = prehrada elektricky nevodivá.

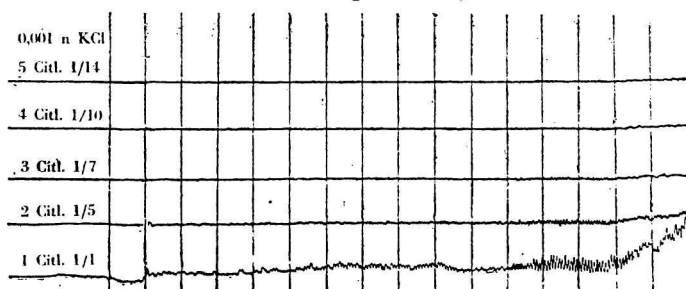
Elektróda skladá sa z dvoch sklenených hruškovitých rezervoárov ortuťi A, upevnených na dvoch tyčiach železného stojana vo výške asi 50 cm. Rezervoáre sú spojené kaučukovou hrubostennou hadicou s prítokovými ventilkami V, ktoré sú nepriedyšne (na závit) spojené s vlastným telom elektródy T. Ventily sú ihlové, pomocou nich regulujeme prítok ortuťi do kapilár K. Telo elektródy ako aj ventily sú zhotovené z ocele alebo z iného materiálu, ktorý netvorí s ortuťou amalgámu. Aby kvapky odkvapkávaly úplne shodne cez celú elektrolýzu, čo je podmienka úspešného použitia diferenciálnej metódy, používa sa synchronizačné zariadenie. Toto sa skladá z dvoch stieračov kvapiek S, ktoré sú otáčavé. Poháňajú sa synchronne malým elektromotorom M pomocou ozubených koliesok O. Najvýhodnejší je gramofonový motorček s nízkymi obrátkami. Prevod sily z motorčeka na remeničku R uskutoční

sa úzkym remenným prúžkom, alebo ohybným hriadeľom. Aby stierače S, ktoré sú v styku s roztokom, jeho slozenie nemenily, sú zo skla alebo z iného vhodného materiálu. Obidve elektródy sú stabilne spojené prehradou P, ktorá musí mať izolačnú vložku, aby elektródy neboly vodive spojené.

Pre diferenciálnu polarografiu si elektródu pripravíme takto: Do obidvoch rezervoárov nalejeme čistú ortuť, z hadíc vypudíme vzduchové bubliny a otočením ventilkov sa presvedčíme, či ortuť z obidvoch kapilár vykvapkáva. Do otvorov v oskách zasunieme stierače tak, aby sa ich nožičky pohybovaly tesne pri kapilárach, aby bezpečne srazily každú kvapku, a pootočime ich do takej polohy, aby kvapky odkvapkávaly súčasne. Synchronizačné zariadenie uvedieme do chodu, pričom jeho rýchlosť upravíme tak, aby kvapky odkvapkávaly každé 2—3 sek. Potom naplníme polarografickú nádobku rovnakým elektrolytom (základným roztokom), napr. $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$, pripojíme elektródy k polarografu a uvedieme prístroj do chodu. Pri vhodnej citlivosti galvanometra ($1/10$ — $1/20$) pozorujeme, či lúč na stupnici nemení svoju polohu. Ak by sa pohyboval jedným alebo druhým smerom, znamenalo by to, že nádobkami neprechádzajú rovnaké prúdy. Vyrovnáme ich najlepšie zvyšovaním alebo snižovaním patričného ortuťového rezervoára tak dlho, pokým lúč na stupnici nie je cez celú elektrolyzu nehybný. Keď sa nám podarilo takto vyregulovať výtokové rýchlosti ortuti z obidvoch kapilár na rovnakú hodnotu, je elektróda pripravená k práci. Ortuťové rezervoáre ponecháme trvale v tej istej polohe a prítok ortuti do kapilár uzatvárame ventilkami.

Metodikú práce s elektródou ako aj výhody jej použitia vysvetlíme si v ďalšom na konkrétnych príkladoch.

Obr. 4. znázorňuje polarogramy $0.001n \text{ KCl}$, získané diferenciálnou metódou na vzduchu pri rôznych citlivostiach.

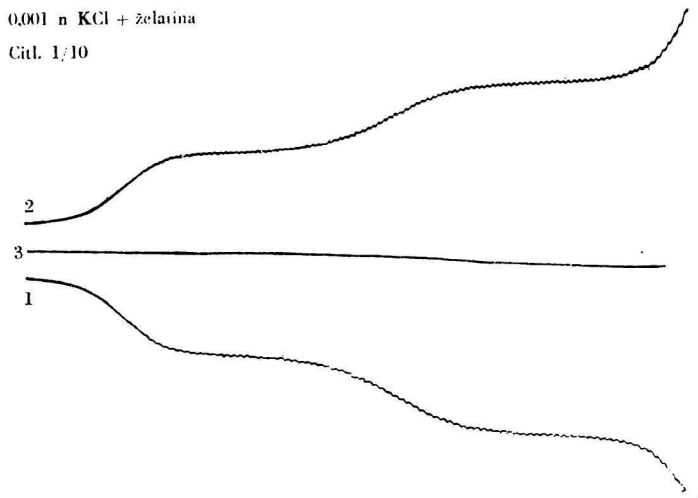


Obr. 4.

Polarogram č. 1 ukazuje, že pri najvyššej citlivosti nie je možné úplne vykompenzovať v uvedenom roztoku kyslíkový prúd, kyslíkové maximum a draslíkový prúd. Postupným snižovaním citlivosti strácajú sa na polarogramoch nepravidelnosti a pri $1/10$ je kompenzácia už celkom vyhovujúca.

Pri vysokých citlivostiach uplatňuje sa už pravdepodobne vírenie roztoku, spôsobené otáčaním stieračov, čo ruší plynulú difúziu iónov k elektródam.

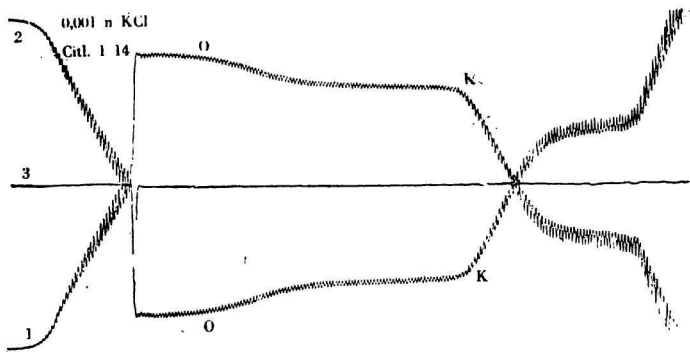
Obr. 5 znázorňuje kompenzáciu samotnej kyslíkovej vlny v 0.001n KCl za prídavku želatíny.



Obr. 5.

Polarogramy 1, 2 sú kyslíkové vlny, zakreslené obidvoma elektródami pri obyčajnom zapojení, polarogram 3 je získaný pomocou tých istých elektród pri diferenciálnom zapojení. Vidíme teda, že pri citlivosti 1/10 dá sa kyslíková vlna v 0.001n KCl úplne vykompenzovať.

Obr. 6. znázorňuje kompenzáciu kyslíkovej vlny a kyslíkového maxima súčasne v 0.001n KCl. Polarogramy 1, 2 sú zasa kyslíkové vlny s maximami a draslíkovou vlnou, zakreslené obidvoma elektródami pri obyčajnom zapojení. Polarogram 3 je zakreslený pomocou tých istých elektród pri diferenciálnom zapojení. Z obrázku je zrejmé, že diferenciálnou metódou možno pri vhodnej citlivosti vykompenzovať aj náhle nárazové prúdy, ako sú kyslíkové maximá. Zato môžeme na kompenzačnej krivke 3 pozorovať nepravidelnosť práve v bode, kde je prúd najväčší. Túto nemožno odstrániť ani najstarostlivejším vyregulovaním výtokových rýchlostí ortuti z obidvoch kapilár, lebo tento úkaz súvisí s deriváciou. Na tomto princípe vybudoval Heyrovský⁷⁾ osobitnú derivačnú polarografickú metódu.

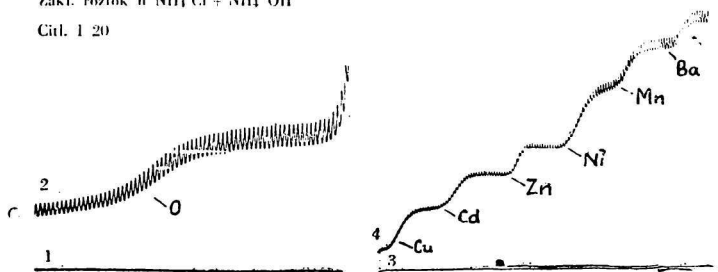


Obr. 6.

Polarogramy na obrázku 7 znázorňujú prípravu elektródy pre diferenciálne polarografovanie a polarografické spektrum niekoľkých katiónov, získané za prítomnosti kyslíka v roztoku.

Zákl. roztok $n \text{ NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$

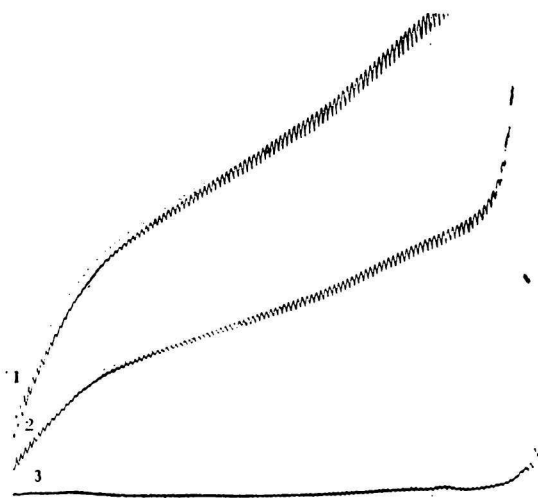
Citl. 1 20



Obr. 7.

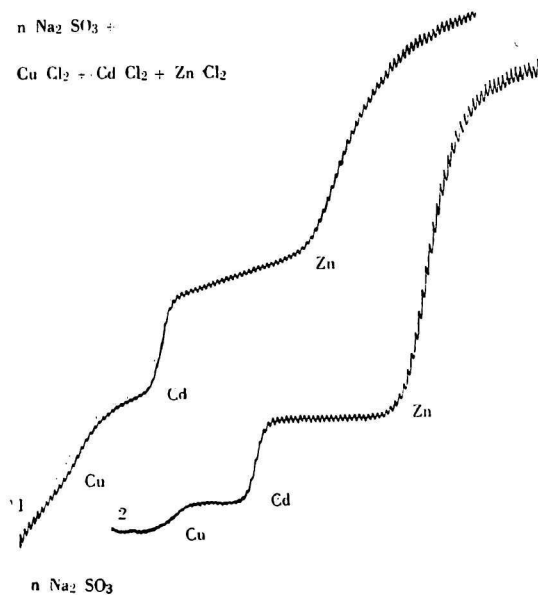
Polarogram 1. ukazuje kompenzáciu kyslíka v roztoku $n\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ za prídavku želatiny diferenciálnou metódou. Krivka 2. je kyslíková vlna v tom istom roztoku, zakreslená pri tej istej citlivosti jednou elektródou pri obyčajnom zapojení. Polarogram 3. to isté, ako č. 1. Polarogram 4. znázorňuje spektrum katiónov Cu, Cd, Zn, Ni, Mn, Ba, ktoré boli v základnom roztoku prítomné v koncentrácii približne $1 \cdot 10^{-4}$. Ióny boli pridané len do jedného roztoku a polarogram zakreslený diferenciálnou metódou. Z neho vidieť, že diferenciálnou metódou môžeme určovať depolarizátory podobne ako obyčajnou metódou, pričom nie je potrebné z roztoku odstraňovať kyslík, len kyslíkové maximum prídavkom želatiny.

Obr. 8. znázorňuje kapacitné prúdy a ich kompenzáciu diferenciálnou metódou.



Obr. 8.

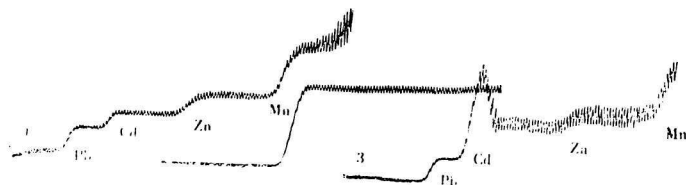
Polarogram 1 je kapacitný prúd v $n\text{Na}_2\text{SO}_3$ zakreslený jednou elektródou obvyčajnou metódou pri najvyššej citlivosti. Č. 2 to isté pri citlivosti $\frac{1}{2}$. Č. 3: kapacitné prúdy boli vykompenzované diferenciálnou metódou pri najvyššej citlivosti:



Obr. 9.

Polarogram 1 na obr. č. 9 ukazuje spektrum katiónov Cu, Cd, Zn v normálnom roztoku Na_2SO_3 v koncentrácii rádu približne $1 \cdot 10^{-5}$, zakreslený obyčajnou elektródou pri citlivosti $\frac{1}{2}$. Polarogram č. 2 to isté, ale diferenciálnou metódou pri plnej citlivosti. Diferenciálny polarogram nie je skreslený kapacitným prúdom, čo umožňuje presnejšie určenie depolarizátora v roztoku.

Na obr. 10 je znázornené určovanie stôp elektrochemicky menej ušľachtilej složky v nadbytku ušľachtilejšej.



Obr. 10.

Polarogram č. 1. je spektrum iónov Pb, Cd, Zn, Mn v $n \text{ NH}_4\text{Cl}$ v koncentrácii rádu $1 \cdot 10^{-5}$, zakreslené diferenciálnou metódou za prítomnosti kyslíka pri citlivosti $\frac{1}{3}$, č. 2 po prídavku 200%-ného nadbytku CdCl_2 . Citlivosť bola snižovaná na $\frac{1}{30}$, aby kadmiovú vlnu na polarograme bolo možné zachytiť. Pri tejto citlivosti vymizly z polarogramu vlny ostatných depolarizátorov, prítomných v stopách. Č. 3 ukazuje polarogram získaný po kompenzácii nadbytočného kadmia prídavkom približne rovnakého množstva Cd do druhej polarografickej nádoby. Citlivosť opäť zvýšená na $\frac{1}{3}$, aby sa objavily aj vlny ostatných iónov. Pri vylučovaní kadmia je viditeľné na polarograme maximum, čo je spôsobené deriváciou, o ktorej už bola zmienka. Potrebné je ešte pripomenúť, že kompenzácia nadbytočnej složky sa darí len vtedy, ak pridáme na kompenzáciu potrebné množstvo iónu v malom objeme, 2—3 kvapkách. Inak nie sú vlny menej ušľachtilých složiek po kompenzácii dost zreteľné.

S ú h r n .

V tejto práci študovala sa diferenciálna polarografická metóda pomocou synchronizovaných ortuťových elektród s nútenou reguláciou odkvapkovania ortuťových kvapiek. Zistilo sa, že pomocou tejto elektródy možno určovať koncentrácie depolarizátorov v roztokoch so zvýšenou presnosťou a pri vhodných citlivostiach nad $\frac{1}{10}$ aj v prítomnosti kyslíka. Možno ňou vyliminovať kapacitné prúdy a určovať stopy elektrochemicky menej ušľachtilej složky v nadbytku ušľachtilejšej až do 0.5%.

*Analytické laboratórium Štátnej priemyselnej školy
v Banskej Štiavnici.*

S U M M A R Y

In this work the differential polarographic method using synchronized mercury electrodes with forced regulation of dropping of mercury has been studied. It was found, that using this electrode, it is possible to determine the concentrations of depolarisators in solutions with greater accuracy and with convenient sensibility above $1/10$ even in presence of oxygen. With this electrode it is possible to eliminate the capacity currents and determine traces of electrochemically less positive component in excess of more positive one, till 0,5%.

Analytical laboratory of the State Industrial School at Banská Štiavnica.

L i t e r a t ú r a.

1. G. Semerano: Die Chemie 55, 351—356, 1942,
2. G. Semerano a L. Riccobini: Gazzetta chim. ital, 72, 297—304; 1942;
3. J. Heyrovský: Chem. listy, 40, 222—224; 1945;
4. E. A. Kaněvskij: Žur. prik. chim, 17, 514—519, 1944;
5. J. Heyrovský a J. Forejt: Z. physikal. Chem, 193, 77—96. 1943,
6. S. Stankoviansky: Chem. zv. 2, 133—141, 1948,
7. J. Heyrovský: Anal. Chim. Acta 2, 533—541, 1948,

Školení keramického inženýrství

RUDOLF BÁRTA

R. 1894 zřídil Dr. Eduard Orton jr., později za své zásluhy vyznamenaný čestným titulem generála, na Ohiojské státní universitě v Columbus odtržením od fakulty báňské zvláštní fakultu keramického inženýrství. Dnes jest ve Spojených Státech již dvánáct takových vysokých keramických škol, a dvě v Kanadě. V SSSR byl to po prvé světové válce akademik Petr Petrovič Ľudnikov, jež založil nové školení v Charkově, a později i v Moskvě. Mimo to jest v Sovětech ještě na třech dalších universitách. Keramickým inženýrstvím se nazývá takové odvětví inženýrství, jež se zabývá 1. dobýváním, čistěním a úpravou nekovových surovin, vyjma uhlí, olejů a rud, 2. zhotováním výrobků z nich, 3. navrhováním potřebných zařízení. Velké pokroky v průmyslech keramiky, skla i maltovin vyžadují nutně, aby nejen v čele výroby, nýbrž i jednotlivých odděleních továrních i výzkumných byly vysokoškolské síly, zvláště odborně školené. Avšak i železářství, ocelářství, prášková metalurgie a ještě některé jiné obory potřebují takové specialisty. Měl jsem příležitost podrobněji seznati vysoká keramická