

zistenie, že uhličitan vápenatý by sa výborne hodil ako plnidlo. Elektronový mikroskop ukázal, že jeho jemné koloidné častice majú schopnosť saskupovať sa v dendrity.

Týmto stručným referátom som chcel našej širšej technickej verejnosti ukázať, aké rozsiahle a všestranné aplikácie umožňuje práca s elektronovým mikroskopom. Bolo by preto iste veľkým prínosom, keby sa v niektorom výskumnom alebo vedeckom ústave na Slovensku inštaloval v čase čo najkratšom aspoň jeden elektrónový mikroskop, pomáhajúci plniť úlohy nášho 5-RP.

Literatúra

1. R. Fawcner: Moderní fyzika. (1947).
2. L. de Broglie: La Vie, 15, 1949.
3. A. G. Ward: Colloids, their Properties and Applications. 1948.
4. C. E. Hall, M. A. Jakus, F. O. Schmitt: J. App. Phys., 16, 459 (1945)
5. J. Alexander: Colloidal Chemistry, 1944.
6. C. Williams, R. W. G. Wyckoff: J. App. Phys., 17, 28 (1946):
7. G. S. Hattiangdia, M. Sverdlow: J. of Research, 42, 4, 344 (1949).
8. C. Williams, R. W. G. Wyckoff: J. App. Phys., 17, 31 (1946).
9. F. Anderson: Ibid., 17, 67 (1946).
10. F. Fullam, A. Gesler; Ibid, 17, 66 (1946).
11. H. Staudinger: Makromolekulare Chemie und Biologie, 1947.
12. W. G. Kinsinger, Ch. W. Hoch: Ind. Eng. Chem., 40, 9, 1711 (1948).
13. M. Chiaverina (Grenoble): súkromné oznámenie (1949).

Oxydoredukčné deje

FRANTIŠEK HANIC

Oxydoredukčné deje predstavujú nám prechod látky (iónu) z nižšieho oxydačného stupňa na vyšší a naopak. Sú neoddeliteľne spojené a za vhodných podmienok môžu byť zdrojom elektrického prúdu.

Keď oddelíme oxydačné a redukčné deje priestorove tak, že prechod elektrónov z oxydujúcej sa látky na látku redukujúcu nebude priamy, ale bude sa diať prostredníctvom vhodných elektród, budeme môcť voľnú energiu oxydoredukčného deja využiť na konanie práce vo forme elektrickej energie. Ako elektróda môže sa použiť „inertný“, kov, ktorý sa nezúčastňuje na oxydoredukčných reakciách, ale slúži len na privádzanie a odvádzanie prúdu. Keď ponoríme takúto inertnú elektródu, napr. z platínového plechu, do oxydačného prostredia a druhú do prostredia redukčného a spojíme ich na krátko, dostaneme oxydoredukčný článok. Tento bude produkovať prúd tým spôsobom, že oxydačné činidlo bude na jednej z elektród prijímať elektróny, čím sa bude redukovať

a na druhej z elektród bude redukčné činidlo odovzdávať elektróny a bude sa tým oxypovať. Elektródy sa na dejoch nezúčastňujú, preto nepôsobia na e. m. s. článku. Tá závisí len od voľnej energie „prúdovtvorných“ oxydoredukčných reakcií. Snaha oxydačného činidla vytvoriť nové pozitívne náboje a potlačiť prítomné negatívne a snaha redukčného činidla vytvoriť negatívne náboje a potlačiť pozitívne je tu príčinou elektrického prúdu. Viacerými prácami sa dokázalo, že oxydoredukčné deje sú založené na výmene nábojov.

Elektróda, ponorená do redukčného činidla, predstavuje anódu, kým elektróda v oxydačnom činidle predstavuje katódu.

Všeobecnou vlastnosťou oxydoredukčných dejov je reverzibilita, daná podmienkou: red. $\rightleftharpoons$ oxyd. + n elektrónov.

Reverzibilná elektróda vznikne potom ponorením neatakovateľnej elektródy do roztoku, obsahujúceho oxydovanú aj redukovanú formu systému. Pre potenciál elektródy bude platiť všeobecná rovnica

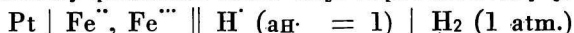
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{oxyd.})}{(\text{red.})} \quad (1)$$

kde výrazy v okrúhlych zátvorkách značia aktivitu systému, n značí počet elektrónov, daný rozdielom nábojov oxydovanej a redukovanej formy. Oxydoredukčný potenciál vo svojom všeobecnom vyjadrení môže sa zaradiť do radu potenciálov na vodíkovej stupnici.

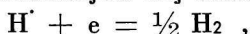
Najjednoduchší reverzibilný oxydoredukčný dej predstavuje systém



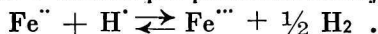
a oxydoredukčný potenciál tohto deja reprodukováný je článkom



Na jednej elektróde prebiehajúci dej môžeme naznačiť ako



takže celková reakcia v článku pri prechode náboja 1 F bude:



E. m. s. článku bude vyjadrená obvyklým spôsobom:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}} a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{H}^+}}$$

kde a sú aktivity príslušných iónov.

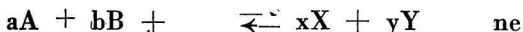
Pri zvolených podmienkach pre zostavenie článku bude $a_{\text{H}_2} = 1$, z čoho bude vyplývať

$$E = E_{\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} \quad (2)$$

Oxydoredukčný potenciál bude určený pomerom aktivít oxydovaného a redukovaného stavu, čo je v shode so všeobecnou

rovnícou (1). Potenciál E_0 bude platiť pre článok, kde aktivity všetkých zúčastnených látok budú rovné jednotke.

Všeobecný prípad oxydoredukčného systému predstavuje rovnica



kde n znamená rozdiel elektrónov oxydovaného stavu, zahrnujúceho látky $X, Y, \dots$ atď. a elektrónov redukovaného stavu, zahrnujúceho látky $A, B, \dots$ atď.

Systému zodpovedá oxydoredukčný potenciál:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} \quad (3)$$

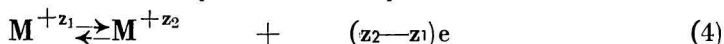
Normálny oxydoredukčný potenciál získame, keď aktivity všetkých zúčastnených látok sú rovné jednotke.

Je dôležité pripomenúť, že stály potenciál pre reverzibilný dej môžeme obdržať len vtedy, keď sú prítomné všetky složky reverzibilného deja. Skutočný potenciál bude závisieť od ich príslušnej aktivity.

Typy reverzibilného oxydoredukčného systému:

Pri rozličných oxydoredukčných dejoch môže nastať iba zmena náboja, inokedy sa súčasne mení obsah kyslíka alebo vodíka v látke alebo vznikajú nerozpustné slúčeniny.

Najjednoduchší je prípad, kedy elektróda je ponorená do roztoku iónov toho istého kovu vo dvoch rozdielnych oxydačných stupňoch, napr. iónov dvoj- a trojmocného železa. Keď M^{+Z_1} a M^{+Z_2} sú dva katióny kovu M s nábojmi z_1 a z_2 , kde $z_2 > z_1$, reakcia na elektróde bude prebiehať v smysle



a potenciál bude daný

$$E = E_0 - \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (5)$$

kde a_2 a a_1 sú aktivity oxydovanej a redukovanej formy.

Iný typ pozostáva z dvoch aniónov rozličného náboja, napr. v systéme fero-ferikyanid:



a potenciál elektródy systému bude:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe(CN)_6^{3-}}}{a_{Fe(CN)_6^{4-}}}$$

V niektorých prípadoch aj katióny aj ióny toho istého kovu nachádzajú sa vedľa seba. Pre taký systém rovnováha a tým aj potenciál elektródy zahrnuje katióny vodíka.

Systém tohoto druhu je napr.:



a potenciál pre elektródu:

$$E = E_0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_2} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Aktivitu vody môžeme pri roztoku dostatočne zriedenom považovať za rovnú jednotke.

V niektorých dôležitých oxydoredukčných systémoch stýka sa jedna alebo viac pevných fáz, ako je napríklad pri rovnováhe:



Potenciál systému bude:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{Mn}^{3+}}}$$

Aktivitu pevného MnO_2 považujeme za rovnú jednotke, ako je to vždy v prípade pevných fáz, prítomných v oxydoredukčnom systéme. z

Podobne pre rovnováhu:



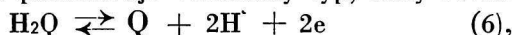
obsahujúcu dve pevné fázy (PbSO_4 , PbO_2) bude potenciál elektródy závislý iba na aktivitách kationov vodíka a aktivite aniónov SO_4^{2-} .

Aj organické látky sú schopné udeľovať neatakovateľnej elektróde (tvoriac pritom rovnovážny oxydoredukčný stav) určitý potenciálny rozdiel a môžu tak byť zdrojom elektrického prúdu. U niektorých organických látok, poskytujúcich slúčeniny málo disociované, môže sa dostať oxydačná alebo redukčná schopnosť po pridaní „pomocných“ elektrolytov.

Oxydoredukčná elektróda tohto typu je chinon — hydrochinonová elektróda:



Elektróda predstavuje všeobecný typ, daný rovnováhou:



kde H_2Q je redukovaná forma, v našom prípade hydrochinon a Q oxydovaná forma, v našom prípade chinon.

Pre potenciál takéhoto systému bude platiť:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} \cdot (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}}$$

V určitých prípadoch môže nadobudnúť aktivita vodíkových iónov konštantnú hodnotu, takže potenciál systému stane sa závislým iba na pomere aktivít oxydovanej a redukovanej formy a na normálnom potenciále E_0 , ktorý zodpovedá systému a špecifickej koncentrácii iónov vodíka.

Rýchlosť oxydo-redukčných reakcií:

Oxydoredukčné systémy dokonale reverzibilné charakterizované sú reakčnými rýchlosťami dostatočne veľkými a v oboch smeroch.

roch približne rovnakými. V skutočnosti však oxydoredukčné systémy bývajú zriedkakedy dokonale reverzibilné. Obyčajne je reakčná rýchlosť v smere oxydácie alebo redukcie príliš malá oproti rýchlosti reakcie, prebiehajúcej v opačnom smere, takže prakticky nenastane. V podstate rozoznávame tri druhy oxydoredukčných systémov.

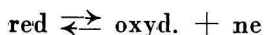
1. Systémy reverzibilné: v ktorých rýchlosť reakcie v oboch smeroch je dostatočne veľká a približne rovnaká, napr. systém $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

2. Systémy nereverzibilné: jedna zo súčastí reaguje príliš pomaly alebo prakticky vôbec, následkom čoho reakcia v jednom smere neprebíha, napr. systém $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$.

3. Systém dvojnásobne nereverzibilný: v ktorom obe složky reagujú veľmi pomaly, ako sú systémy $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Medzi jednotlivými systémami jestvuje rad prechodných typov.

Dokonale reverzibilný systém, ako sme už spomenuli, je daný rovnováhou



Potenciál systému daný je rovnicou (1).

Normálny potenciál E_0 tohto systému platí pre každý systém osobitne a má význam pre určenie možnosti priebehu oxydoredukčných reakcií.

Pretože prakticky nemôžeme získať dokonale čistý roztok iónu, zbavený úplne jeho antagonistov, a aj preto, lebo systémy vysoko oxydačné alebo redukčné reagujú s H_2O alebo s kyslíkom, rozpusteným vo vode, často nemôžeme E meniť ľubovoľne so zmenou koncentrácie, ale len v medziach určitých koncentrácií.

V nereverzibilných systémoch ovplyvňuje rýchlosť reakcie niekoľko faktorov:

Vplyv koncentrácie: rýchlosť reakcie je tým väčšia, čím je vyššia koncentrácia. Napr. ióny, reagujúce pomaly za obvyčajnej koncentrácie, môžu prejsť podstatné zrýchlenie reakcie v roztokoch vysoko koncentrovaných: zahriaty roztok koncentrovanej kyseliny sírovej a peroxysírovej je silným oxydačným činidlom. Naopak systémy, najmä tie, ktoré sú považované za reverzibilné, reagujú veľmi pomaly pri značnejšom zriedení. Táto medzná hodnota koncentrácie sa pohybuje s prípadu na prípad, približne v medziach 10^{-4} — 10^{-5} gramiónov/liter.

Povaha oxydovadla: složené ióny oxydujú pomaly, a to tým pomalšie, čím je látka složitejšia. Pri $\text{pH} = 0$ chlórna kyselina oxyduje dobre, kyselina chlórnatá pomaly, chlorečná veľmi pomaly, Chlórnatá kyselina sa bežnými redukovadlami neredukuje.

Vplyv teploty: zvýšenie teploty podporuje priebeh všetkých oxydoredukčných reakcií.

Vplyv pH: složené ióny, ktoré majú povahu oxydačnú, pôsobia energetickejšie v kyslom prostredí. Ich oxydačná schopnosť usu-

puje v prostredí alkalickom. Platí to pre dusičnany, chlorečnany, arzeničnany atď.

Vplyv potenciálneho rozdielu: zväčšenie sa potenciálneho rozdielu má za následok zvýšenie reakčnej rýchlosti: ClO_4' môžeme redukovať len veľmi energickými redukčnými činidlami:

$V''/E_0 = -0.20$, Cr'' ($E_0 = -0.40$).

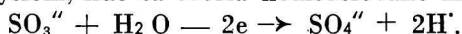
Vplyv určitých iónov: Fe'' , ktoré prináležia reverzibilnému systému Fe''/Fe''' , reagujú rýchlejšie s HCrO_4' , ako väčšina ostatných redukujúcich látok. Rovnako anióny J' , ktoré prináležia systému J'/J'' , redukujú dostatočne koncentrovanú kyselinu sírovú, za studena. Katióny Ag' reagujú s aniónmi peroxysírovej kyseliny, dávajúc Ag'' , kým ostatné ióny reagujú len veľmi pomaly.

Vplyv ionizácie: anióny S'' existujú a javia redukčnú schopnosť iba v alkalickom prostredí. V kyslom sa tvoria ióny SH' a H_2S (nedisociovaný), zmenší sa koncentrácia S'' a tým aj redukčná schopnosť.

Empiricky určený vzorec pre normálny potenciál E_0 je:

$$E_0 = -0.50 - A \log [S''].$$

Aj ióny AsO_2' reagujú rýchlejšie v alkalickom prostredí ako v prostredí kyslom, kde sa tvoria nedisociované molekuly HAsO_2 .



Tento systém nie je reverzibilný. Anión SO_3'' vystupuje ako redukčné činidlo v mnohých reakciách s potenciálom $E_0 = 0.30$ pre $M/10$ molárny roztok. Naopak, síranový ión možno v roztoku redukovať len veľmi energickými redukčnými činidlami, ako sú V'' , Cr'' . Potenciál roztoku siričitanu je bežnými metódami reprodukovateľný, hoci sa uplatňuje len pomaly. Nezávisí od koncentrácie síranových iónov, keď ich koncentrácia sa pohybuje v medziach od 10^{-4} do 10^{-1} . Závisí od koncentrácie siričitanových iónov. Nezávisí od pH, vyjmúc pH menšie ako 7, kedy pribúdajú v roztoku ióny HSO_3' a nedisociovaná H_2SO_3 . Približný empirický vzorec pre určenie potenciálu systému je

$$E = 0.33 - A \log [\text{SO}_3'']$$

(mala by sa uviesť aktivita, nie koncentrácia SO_3'' . Pre približné určenie stačí uviesť koncentráciu).

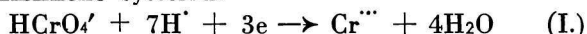
Siričitany sa môžu oxydovať na $\text{S}_2\text{O}_6''$:



Pri oxydácii sa netvoria vodíkové ióny, čo má vplyv na zmenu empirickej konštanty A , uvedenej pre určenie potenciálu systému $\text{SO}_3''/\text{SO}_4''$.

Systém: dvojchróman — soli chromité:

V kyslom prostredí oxdujú sa soli chromité len pomaly a ich koncentrácia nevystupuje vo vzorci pre výpočet potenciálu nereverzibilného systému:



Pre výpočet potenciálu uvádza sa empirický vzorec:

$$E = E_0 + A \log [HCrO_4']$$

Ión $HCrO_4'$ oxyduje dosť pomaly a tým sa aj potenciál dvojchrómanových iónov len pomaly uplatňuje. Je reprodukovateľný v kyslom prostredí od $pH \approx 2,0$. Keď sa však pridá malé množstvo jodidu, tento sa účinkom dvojchrómanu postupne oxyduje. V miere, ako je jodid oxydovaný, potenciál rastie a blíži sa, keď jodid vyreagoval, potenciálu dvojchrómanového iónu.

Reakcia sa stáva rýchlejšou v kyslom prostredí, pri $pH = 2$ je praktický nulová. V prostredí $HClO_4$ alebo $5n HCl$ je okamžitá, čo sa dá predvídať z rovnice (I), lebo rýchlosť reakcie je daná vzťahom $V = K[HCrO_4'] [H']^2$. Rastie teda veľmi rýchlo so stúpajúcou koncentráciou. S pridaním jodidu vznikol pri $pH = 0,6$ medzi reagujúcimi systémami potenciálny rozdiel: $1,03 - 0,65 = 0,38 V$ ($0,65$ je potenciál systému I'/I°). Ak použijeme na redukciu kyselinu siričitú, ktorá má nižší normálny oxydoredukčný potenciál ako systém I'/I° (a teda tým väčšiu redukčnú schopnosť), zväčší sa reakčná rýchlosť.

Reakcia je okamžitá so silnými redukovadlami, ako sú napr. sírniky ($E_0 = -0,5$) a prebieha aj v prostredí alkalickom, kedy za normálnych podmienok je reakčná rýchlosť a tým aj oxydačná schopnosť $HCrO_4'$ veľmi malá.

Pri tých istých podmienkach koncentrácie, pH , teploty a rozdielu potenciálov môže sa ešte rozlične uplatniť špecifický vplyv určitých iónov. Ióny Fe^{2+} redukujú rýchlejšie ióny $HCrO_4'$ ako ióny J' , hoci majú vyšší normálny potenciál a mali by byť menej reduktívne.

Bežný prípad predstavuje oxydoredukčný systém As^{3+}/As^{+5} . Systém nie je prakticky reverzibilný. As^{+5} oxyduje so značnou rýchlosťou iba v prostredí veľmi kyslom a reakcia je zdĺhavá. Potenciál je reprodukovateľný ($1,1 V$ pri $pH = 0$). Vo veľmi kyslom prostredí prebieha pomalá oxydácia jodidov na jód. Nad $pH > 5,8$ sa stáva reakčná rýchlosť veľmi pomalou a prebieha len s látkami veľmi reduktívnymi. As^{+3} je v alkalickom prostredí (pri $pH > 10,5$) dosť energické redukčné činidlo. Pri koncentráciách $10,5 - 5,8$ ubúdajú ióny AsO_2' a tým sa snižuje aj redukčná schopnosť. Pod $pH < 5,8$ sa stáva reakcia veľmi zdĺhavou.

Citlivosť elektród a rýchlosť reakcie:

Citlivosť platinovej elektródy, ktorá sa používa na určenie oxydoredukčného potenciálu, zdá sa byť v priamom vzťahu ku reakčnej rýchlosti. Reverzibilné systémy, ktoré reagujú rýchlo, udávajú okamžité potenciál na platinovej elektróde, ktorý je súčasne i veľmi stály. Príliš nízka koncentrácia takýchto systémov (10^{-4} g-iónov na 1 lit.) však bráni presnému určeniu potenciálu.

Ióny, ktoré reagujú pomalšie (SO_3^{2-} , $HCrO_4'$), dávajú stály potenciál iba po dlhšom čase. Ióny, ktoré reagujú veľmi pomaly, dávajú potenciál bez určitej hodnoty, málo stály.

Katalýza:

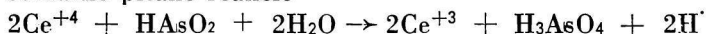
Určité látky, patriace k reverzibilným systémom, majú schopnosť urýchliť pomalý priebeh reakcií. Aby systém mohol pôsobiť ako katalyzátor, musí splniť dve podmienky:

1. Systém, ktorý má reagovať ako katalyzátor, je reverzibilný a reaguje dosť rýchlo oboma svojimi zložkami.

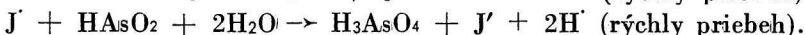
2. Jeho potenciál sa nachádza medzi potenciálmi oboch systémov, ktoré majú reagovať.

Príkladom katalyticky urýchleného deja je oxydácia kyseliny arzenitej: v kyslom prostredí oxyduje štvormocný Ce^{+4} kyselinu arzenitú. Oxydácia však prebieha pomaly, hoci Ce^{+4} je energickým oxydovadlom, lebo v kyslom prostredí je potlačená disociácia kyseliny arzenitej. Z niektorými látkami však reaguje aj v kyslom prostredí, ako napr. s chloridom jódu. Normálny potenciál tejto slúčeniny leží medzi potenciálmi systémov $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ ($E_0=1,45$) a kyseliny arzenitej $E_0<0,6$ a má hodnotu $E_0 = 1,00$.

Sumárne písané reakcie



bude v skutočnosti prebiehať:



Vcelku prebieha reakcia rýchlo.

Ak dáva slúčenina následkom pomalejšej reakčnej rýchlosti neurčitý potenciál, môže sa takýto potenciál stať po pridaní katalytického systému dobre reprodukovateľný.

Pátanie po katalyzátoroch deje sa alebo pozorovaním oxydoredukčného potenciálu, alebo použitím oxydoredukčných indikátorov.

Tak napr. prídavkom katiónu Cu^{++} do sírnatanu klesne potenciál sírnatanu z hodnoty 0,4 na 0,34. Meďnaté ióny teda katalyzujú redukčnú schopnosť sírnatanu.

Podobným spôsobom mení sa v mierne kyslom prostredí (nHCl) potenciál fosfornej kyseliny prídavkom solí paládia. Klesne z hodnoty 0,6 na 0,00, pričom sa začne vylučovať vodík redukciou svojich iónov. Z oxydoredukčných indikátorov používa sa často o-fenantrólín Fe^{+2} , poskytujúci červený roztok, ktorý v prostredí n H_2SO_4 mení pri napätí 1,15 V farbu do bledomodra, lebo vzniká železitá soľ.

Indukované reakcie:

prejavujú sa tvorbou intermediárnych síl a vyznačujú sa veľkou rýchlosťou.

Redukcia HCrO_4' v prostredí H_2SO_4 zrýchli sa prídavkom Fe^{++} . Účinkom Fe^{++} zredukuje sa Cr^{+6} na Cr^{+3} cez Cr^{+4} , ktorý vzniká prechodne a vyznačuje sa veľkou oxydačnou schopnosťou. V skutočnosti potenciál Cr^{+4} nemôže byť vyšší ako Cr^{+6} , ale prejavuje oveľa väčšiu reakčnú rýchlosť pri oxydácii.

Katalýza účinkom reverzibilných systémov sa využíva aj na

zvýšenie oxydačnej rýchlosti peroxysíranov. Ako katalytický systém sa používa Ag^+/Ag^+ . Peroxysírany reagujú z väčšinou redukčných látok len pomaly a obvyklé spôsoby, ako zvýšenie koncentrácie, zníženie pH, zvýšenie teploty, zväčšenie potenciálneho rozdielu medzi reagujúcimi systémami, má na zrýchlenie reakcii len malý vplyv.

Pridaním iónov Ag^+ do roztoku sa však reakcia značne zrýchli a zrýchlenie podporujeme ešte zahriatím a znížením pH (prostredie okyslíme HNO_3). Oxydačným účinkom $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sa tvoria Ag^+ v smysle rovnice $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+$. Oxydácia je dost pomalá a potenciál pozvoľna stúpa. Vzniklé ióny Ag^+ majú veľkú oxydačnú schopnosť a reagujú rýchle. Roztoky peroxysíranov, okyslené HNO_3 , oxydujú v prítomnosti Ag^+ a po zahriatí Mn^{+2} na MnO_4^- , Ce^{+3} na Ce^{+4} , Cr^{+3} na HCrO_4^- , Pb^{+2} na PbO_2 atď.

Katalytický účinok systému Ag^+/Ag^+ môžeme využiť aj v odmernej analýze peroxysíranov. Oxydačný účinok peroxysíranov na katióny Fe^{+2} sa zvýši v prítomnosti iónov Ag^+ natoľko, že sa metóda môže s výhodou použiť. Oproti obvyklým spôsobom stanovenia so šľaveľovou kyselinou, Fe^{+2} , TiCl_3 má výhodu, lebo prostredie sa nemusí zahrievať ani starostlivo chrániť pred účinkom vzduchu.

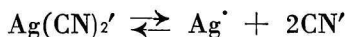
O povahe oxydoredukčného potenciálu v komplexných slúčeninách:

Potenciál neatakovateľnej elektródy v roztoku, obsahujúcom dva ióny toho istého kovu v dvoch odlišných oxydačných stupňoch, je daný rovnicou (5). Miesto aktivít môžeme použiť pre približné vyjadrenie potenciálu koncentrácie iónov. Ak zmeriame hodnotu potenciálu roztoku, obsahujúceho dva rôzne ióny (v odlišných oxydačných stupňoch) so známymi koncentraciami, a keď sa zmeria nová hodnota potenciálu v roztoku, obsahujúcom ióny v komplexnom stave, bude sa môcť odvodiť z druhého merania hodnota pomeru M^{21+}/M^{22+} . Pomer určuje relatívnu stálosť komplexov.

Môžeme merať aj potenciál kovovej elektródy, ponorenej do roztoku iónov toho istého kovu. Ak sa potom zmeria potenciál kovovej elektródy, ponorenej do roztoku, ktorý obsahuje kovový ión v komplexnej slúčenine, určí sa z prevedených meraní koncentrácia iónov kovu v komplexnom roztoku.

Prvý spôsob stanovenia určí iba relatívnu stálosť komplexu.

Druhý spôsob stanovenia sa zakladá na predpoklade, že každý komplex je čiastočne disociovaný, napr. komplexný kyanid striebra:



a že iba jednoduché kovové ióny sú schopné vytvárať potenciál elektródy. V skutočnosti sa môžu úvahy vzťahovať iba na potenciál komplexného iónu, ktorý je čiastočne disociovaný a je v rovnováhe s jednoduchými kovovými iónmi. Obyčajne sa však na vytváraní potenciálu zúčastnia i komplexné ióny. Keď je komplex

dokonale stály, potenciál sa stane závislým len od komplexných iónov.

Ako príklad pre úvahy o potenciále v roztoku komplexných slúčenín uveďme soli železité a ich komplexy. Najprv si však objasníme priebeh srážania $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z roztoku solí železitých. Pre každú koncentráciu solí železitých jestvuje určité pH, kedy sa začne tvoriť srazenina. Čím je roztok koncentrovanejší, tým nižšie pH bude stačiť na utvorenie sa srazeniny. Toto pH sa mení lineárne s log koncentrácie a teda i potenciálom roztoku. Keď uvažujeme sústavu dvoch osí, jednu pre pH a druhú pre potenciál, môžeme nájsť pre každý roztok železitých solí zodpovedajúci bod sústavy. Roztoky, v ktorých sa začína práve tvoriť srazenina, budú mať zodpovedajúce body na priamke, ktorú nazveme priamkou srážania. Jestvovať môžu len tie roztoky, ktorých zodpovedajúce body budú pod priamkou srážania. Ak necháme progresívne rásť pH takéhoto roztoku, potenciál zostane konštantný, keďže závisí len od koncentrácie Fe^{2+} (koncentráciu Fe^{2+} volíme dostatočne malú). Zmenou pH budeme sa pohybovať po priamke, rovnobežnej s osou pre pH. V okamihu, kedy rovnobežka s osou pH pretne priamku srážania, začne sa srážanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Koncentrácia iónov Fe^{3+} sa zmenší, potenciál klesne. Keď bude roztok v každom okamihu nasycovaný iónmi Fe^{3+} , body, predstavujúce stav roztoku, opíšu časť priamky srážania, ktorá sa nachádza pod priesečníkom oboch priamok.

Majme teraz trojmocné železo v stave komplexnom. Podľa klasického chápania systém mal by mať určitý potenciál, určený len koncentráciou Fe^{3+} ktoré sa vytvorily čiastočnou disociáciou komplexu.

Zmenou pH by sme sa aj v tomto prípade mali dostať až po priamku srážania, kedy by sa obe čiary mali stotožniť, čo by zodpovedalo tvorbe srazeniny v roztoku. Priesečníku oboch čiar zodpovedá určitý potenciál a teda i pH. V skutočnosti však srážanie nenastane, lebo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ zostáva stále aj pri vysokom pH. Skutočné pH srážania je oveľa vyššie, čo svedčí o značne menšej koncentrácii železitých iónov v roztoku, než vyplýva z nameraného potenciálu.

Nastoluje sa ešte otázka, či sú $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ v rovnováhe so svojimi jednoduchými iónmi. Ióny, prichádzajúce do úvahy, sú Fe^{2+} , Fe^{3+} a CN^- .

V alkalickej prostredí usilujú sa ióny Fe^{2+} aj Fe^{3+} o vytvorenie hydroxydu. V kyslom vytvárajú anióny CN^- medisociovanú HCN (s voľnými iónmi H^+). Ak by boli tieto dva komplexy v rovnováhe s ich iónmi, z ktorých sú složené a daly by sme ich do prostredia dostatočne kyslého alebo alkalickeho, aby sa ióny strácaly pre jednu alebo druhú z oboch reakcií, muselo by dojsť k rozrušeniu komplexu. Skúsenosť ukazuje, že ani fero- ani ferikyanid nepodľahne v prostredí 10n— sódy a 5n— kyseliny nijakému rozkladu. Neobjavuje sa ani srazenina ani zmena vzhľadu roztoku.

Z rozpúšťacieho súčinu pre hydroxyd železitý vyplýva, že roztok ferikyanidu neobsahuje prakticky voľné Fe^{+++} .

Aj najnovšie pokusy s rádioaktívnymi indikátormi dokazujú, že nejde o nijakú rovnováhu medzi komplexnými a jednoduchými iónami u fero- a ferikyanidu.

L i t e r a t u r a

1. G. V. Akimov: Teorija i metody issledovanija korrozii metallov (1945).
2. D. Bézier: Bull. Soc. Chim. France, 48 (1944).
3. G. Charlot: Bull. Soc. Chim. France, 339 (1943).
4. S. Glasstone: An Introduction to Electrochemistry (1946).
R. Kremann, R. Müller: Elektromotorische kräfte, Elektrolyse und Polarisation (1930).

Dezinfekcia vzduchu

MIROSLAV ZIKMUND

Za posledných desať rokov venovala sa veľká starostlivosť hygiene vzduchu v miestnostiach, kde je nashromaždených veľa ľudí v malom priestore (ako sú napr. nemocnice, továrne, školy, úrady, kiná, divadlá, železnice a pod.). Experimentálne sa dokázalo, že pravdepodobnosť nákazy pri chorobách dýchacieho systému je priamo úmerná množstvu vdýchnutých choroboplodných zárodkov. Treba preto nájsť vhodný spôsob, ktorý by umožnil snížiť ich počet vo vzduchu na mieru čo najmenšiu.

Patogenné mikroorganizmy sa do vzduchu dostávajú predovšetkým dvoma spôsobmi:^{1,2} usadené na časticách prachu a rozptýlené v drobných kvapôčkach, ktoré vyletujú z úst infikovaných osôb pri kýchaní, kašľaní a pod.

Prach je složený z premenlivého množstva drobných častíc organického a minerálneho pôvodu. Uvoľňuje sa už napr. pri prezliekaní šatstva a prádla, ale najmä pri vyklopávaní koberec a postelných prikrýviek, pri zametaní dlážky, pri „oprašovaní“ a „utieraní“ nábytku atď. Všetky takéto metódy odstraňovania prachu majú iba pochybnú cenu, lebo rozvírený prach sa po čase usadí na vyčistených miestach, a „čistenie“ treba opakovať. oveľa spoľahlivejšie je odstraňovanie prachu pomocou rozličných vysávacích prístrojov, ktoré sa už používajú čoraz častejšie.

Odstraňovanie prachu vyklopávaním, oprašovaním a podobnými spôsobmi treba však zavrhnúť aj so zdravotného hľadiska. lebo prachom sa prenášajú rozličné patogenné baktérie, odolné voči vysušeniu⁴⁸. Tak napr. v prachu niektorých nemocníc sa zistily bacily tuberkulózy a záškrtu, hemolytické streptokoky a pod. Osobitne nebezpečný je najmä prach z vlnených prikrýviek