

S b o r n í k
I.
m e z i n á r o d n í h o
p o l a r o g r a f i c k é h o
s j e z d u

č á s t

III

Přírodovědecké
v y d a v a t e l s t v í

74/
31

SBORNÍK
I. MEZINÁRODNÍHO
POLAROGRAFICKÉHO SJEZDU
V PRAZE
Díl III.

СБОРНИК
I. МЕЖДУНАРОДНОГО
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО СЪЕЗДА
В ПРАГЕ
Часть III.

PROCEEDINGS
OF THE
I. INTERNATIONAL
POLAROGRAPHIC CONGRESS
IN PRAGUE
Part III.

PŘÍRODOVĚDECKÉ VYDAVATELSTVÍ

1111111111

POLAROGRAFICKÝ SBORNÍK

III

Uspořádal redakční kruh Ústředního ústavu polarografického v Praze

Vydalo Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1952

Hlavní redaktor vydavatelství Dr Milan Skalník, odborný redaktor Dr Jiří Koryta, technický redaktor Oldřich Dunka — Z nové sazby písmem Extend vytiskla Státní tiskárna n. p., závod 05 (Prometheus), Praha VIII — 1. vydání, náklad 2000 výtisků, (1—2000) — 30103-6 — 49898/51/16/III/1 — 188 — 1% — Sazba 26. 9. 1951, tisk 14. 10. 1952 — 48,75 plánovacích archů, 47,20 autorských archů, 47,98 vydavatel-
ských archů — 776 stran, 167 obrázků v textu, 2 přílohy na křídě — Papír: text 221-07, formát 70×100, 85 g, příloha 403-28, 70×100, 110 g

Nová cena 1. / IV. 1956 Kčs 1 0 2 6 0

DT 545.33

HLAVNÍ REFERÁTY PŘEDNESENÉ
NA SJEZDU

СБОРНЫЕ РЕФЕРАТЫ ПРОЧТЕННЫЕ
НА СЪЕЗДЕ

REVIEWS READ AT THE CONGRESS



W. Kemula

J. Dolanský

J. Heyrovský J. Fukátko

Obr. 1. Zahájení I. mezinárodního polaroграфického sjezdu. Za předsednickým stolem zleva: Prof. Dr. Wiktor Kemula, děkan přírodovědecké fakulty ve Varšavě —

Dr. Jaromír Dolanský, ministr-předseda státního úřadu plánovacího — Prof. Dr. Jaroslav Heyrovský, předseda sjezdu — Prof. Ing. Dr. Jaroslav Fukátko, předseda Ústředí výzkumu a technického rozvoje.

Рис. 1. Открытие I международного полярнографического съезда. За председательским столом слева: проф. д-р Виктор Кемуля, декан естественно-математического факультета в Варшаве, д-р Яромир Доланский, министр, председатель Государственной плановой комиссии, проф. д-р Ярослав Гейровский, председатель съезда, проф. д-р инж. Ярослав Фукатко, председатель Центрального Бюро исследования и технического развития.

Fig. 1. Opening of the Ist International Polarographic Congress. From left: Professor Wiktor Kemula, Dean of the Faculty of Science, Warsaw, Dr. Jaromír Dolanský, Minister of Planning, Professor Jaroslav Heyrovský, Chairman of the Congress, Professor Jaroslav Fukátko, Chairman of the Center of Scientific Research and Technical Development.

1459383



	J. Forejt	V. Hanuš	P. Zuman	
R. Brdička	J. Heyrovský	F. Šantavý	V. Majer	

Obr. 2. Autoři hlavních referátů sjezdu.

Рис. 2. Авторы главных докладов съезда.

Fig. 2. The authors of the reviews held at the Congress.

ZÁKLADY POLAROGRAFIE.

Polarografické výzkumy zakládají se na použití rtuťové kapkové elektrody, sestavené r. 1903 profesorem Karlovy university BOHUMILEM KUČEROU (1874—1921) [1]. Tato elektroda je modifikací LIPPMANNOVA kapilárního elektrometru, jímž byla (1873) po první přesně zkoumána elektrokapilarita polarisované rtuti. Jeho přístroj sestává z nepolarisovatelné rtuťové elektrody na dně kádinky, naplněné roztokem elektrolytu a z polarisovatelné kapilární elektrody, což znamená, že celá vnější elektromotorická síla (E), vložená na obě rtuťové elektrody, působí fyzikální a chemické změny a tedy i změnu potenciálu jen na kapilární elektrodě.

KUČERA měřil povrchové napětí (γ) polarisované rtuti vahou kapky rtuti, w , jež je dána, při určitém napětí E , vzorcem $2\pi r\gamma$ a nezáleží tudíž na výšce reservoiru rtuti (r je poloměr ústí kapiláry). Ježto však $w = m \cdot t$, kde m je průtoková rychlost rtuti kapilárou a t doba kapky, platí při konstantní síle E , že $m \cdot t = k$. Průtoková rychlost je přímo úměrná výšce (h) reservoiru nad ústím kapiláry; proto $h \cdot t = k'$ čili $t = k'/h$, t. j. doba kapky je nepřímo úměrná výšce reservoiru. Tento vztah je důležitý pro rozlišování druhů polarografických proudů. Proud i , procházející roztokem mezi oběma rtuťovými elektrodami, je dán základní rovnicí $i = (E - P)/R$, při čemž R je odpor v okruhu a P polarisace čili zpětná elektromotorická síla, daná rozdílem potenciálů elektrody nepolarisovatelné (π_a) a polarisovatelné (π_k), čili $P = \pi_a - \pi_k$. Poněvadž součin $i \cdot R$ je obvykle velice malý a π_a je možno považovati za standardní potenciál, rovný nule, platí $\pi_k = -E$. To značí, že potenciál kapkové elektrody je dán vnější elektromotorickou silou E .

Polarografické zařízení, dávající závislost proudu i procházejícího rtuťovou kapkovou elektrodou na vnější elektromotorické síle E , bylo sestaveno zařazením citlivého galvanometru do okruhu v r. 1922 a bylo zmechanisováno r. 1925 [2, 3] fotografickou registrací polarogramů. Oboje měření je stejně citlivé a přesné, ale jedině zautomatisováním mohla polarografická metoda dosáhnouti rychlého vývoje a značného rozšíření.

Potenciály, dosažitelné v polarografii, sahaly dříve od $+0,4$ V (měřeno od kalomelové nuly) do $-2,6$ V ve vodných roztocích chloristanů nebo sulfátů kvarterních aminů a nyní, při použití butylalko-

holu nebo dioxanu s 10% vody, lze dosáhnout potenciálů do $-3,0$ V [4, 5]. S použitím rotační platinové elektrody rozšiřuje se její rozsah k potenciálu vylučování kyslíku na $+0,7$ V. Ve zcela nevodných rozpustidlech, jako v tekutém amoniaku anebo v jednoduchých aminech, nastává při krajně negativních potenciálech trvalý přechod elektronů do roztoku a kapková elektroda se chová jako elektronová elektroda [6]. Je to zjev zcela analogický anodickému přechodu iontů rtuti do roztoku nad $+0,4$ V. Pro oba tyto děje platí stejná rovnice, udávající exponenciální závislost proudu na napětí. Studium křivek závislosti intensity proudu na vnější elektromotorické síle, t. j. na potenciálu kapkové elektrody, vedlo k rozlišení těchto druhů proudu:

1. Proud *nabíjecí* (kapacitní, nefaradayický), kterým se každá kapka nabíjí na potenciál daný vnější elektromotorickou silou. Ten závisí na konstantách kapiláry a na absolutním potenciálu kapky vztahem: $i_c = \frac{2}{3} c \cdot \pi \cdot 0,85 m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}}$ v každém okamžiku t od odkápnutí (c je kapacita kapkové elektrody pro 1 cm^2 povrchu); z toho plyne, že střední hodnota proudu je $\frac{3}{2}$ krát větší, t. j. $\bar{i}_c = \frac{3}{2} i_c$, při čemž pak t značí dobu kapky. Nabíjecí proud tedy během vzrůstu kapky klesá, jak ukazují $i_c - t$ křivky. Toto dvojí vyjadřování, pro proud střední a okamžitý, je v elektrochemii novinkou a je dáno tou zvláštností kapkové elektrody, že její povrch se stále a pravidelně mění [7]. Galvanometr znamená více-méně střední proud; oscilace na křivkách vymizí zcela jedině při potenciálu elektrokapilární nuly, kdy $\pi = 0$. Dosažením za m a t dostaneme přímou úměrnost kapacitního proudu výšce reservoiru, t. j. $i_c = k \cdot h$.

Proudy nabíjecí jsou malé, řádu 10^{-7} A pro volt. Podle uvedené formule lze z nich počítati kapacitu dvojvrstvy polarisované elektrody, která závisí na iontech základního elektrolytu. Přítomnost adsorptivních látek snižuje značně nabíjecí proud [8], často v určitém rozsahu potenciálů kolem elektrokapilární nuly, a ukazuje na orientaci molekul adsorbovaných látek. Touto orientací jsou děje v elektrodovém mezifázi modifikovány.

2. Proud *difusní*, daný ILKOVIČOVÝM zákonem z r. 1934 jako proud střední $\bar{i} = 0,627 \nu \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \cdot (c - c_0)$; zde D značí difusní konstantu depolarisátoru. Jeho maximální hodnota pro $c_0 = 0$, se označuje jako limita i_a . Křivky $i - t$ jsou paraboly $\frac{1}{2}$ stupně. Proud okamžitý $i_{\max} = \frac{2}{3} \bar{i}_a$ [9]. Závislost na výšce reservoiru je $i_a = k \cdot \sqrt{h}$.

Čisté proudy difusní vznikají při depolarisaci látek ve stavu nedissociovaném jako u O_2 , H_2O_2 nebo u organických látek. Je-li v roz-

toku depolarisátor ionisován, migrují jeho ionty v elektrickém poli mezi elektrodami v potenciálním spádu $i \cdot R$ podle svých převodných čísel a vedle toho i difundují. Jedině v nadbytku základního elektrolytu migrace iontů se omezí tak, že vznikají proudy čistě difusní i u iontů [10].

Tvar vlny difusního proudu odvodíme dosazením hodnoty c_0 z Ilkovičovy rovnice do vzorce, který platí pro potenciál elektrody, ponořené ve směsi depolarisátoru v jeho oxydované a redukované formě

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[\text{oxy}]_0}{[\text{red}]_0} \cdot k.$$

(Index 0 značí koncentraci, která panuje na bezprostředním povrchu elektrody.) Tak obdržíme vzorec

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{i_a - i}{i} \cdot \sqrt{\frac{D'}{D}} + K,$$

je-li depolarisátor přítomen v roztoku jen v oxydované formě. Tento vzorec dává pro potenciál půlvlny, když $i = \frac{1}{2}i_a$, konstantní hodnotu, která je označována π_+ . Tato hodnota je nezávislá na rozměrech kapiláry, výšce reservoiru a koncentraci depolarisátoru [11]. Ježto difusní konstanty, D a D' , oxydované a redukované formy se od sebe liší jen málo, je půlvlnový potenciál shodný s t. zv. normálním redox potenciálem, známým z potenciometrie s platinovými elektrodami. Novinkou v elektrochemii jest zavedení pojmu „redox potenciál“ i v případě vylučování iontů kovu do rtuti, čímž jsou získány cenné thermodynamické, do značné míry absolutní hodnoty, charakterisující tyto ionty.

Právě tak, jako byl odvozen půlvlnový potenciál pro katodické děje elektroredukce, lze odvoditi opačně procházející děje anodické při elektrooxydaci, na př. při použití zředěných amalgám v kapkové elektrodě. Tu vzniká difusní proud anodický, i'_a [12]. Všeobecná rovnice polarografické vlny, je-li na elektrodě přítomna látka nejen v oxydovaném stavu, na př. ionty Pb^{++} , ale i ve stavu redukovaném, tedy amalgáma olova, zní

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{i_a - i}{i - i'_a} \sqrt{\frac{D'}{D}} + \pi_+$$

opět s konstantní a nezávislou hodnotou půlvlnového potenciálu, identickou s půlvlnovým potenciálem iontů Pb^{++} .

Uvedené závislosti byly odvozeny thermodynamicky, t. j. za předpokladu dokonalé reversibility elektrodových dějů. Na kapkové elektrodě přistupuje další podmínka, aby k elektrodovým rovnováž-

ným stavům došlo během vzrůstu kapky, čili, aby procesy probíhaly velmi rychle, dokonale mobilně. Za takových poměrů se polarografické vlny a difusní proudy posouvají, podle převahy depolarisátorů v oxydovaném nebo v redukovaném stavu, z proudu kathodického na proud anodický. Je-li na elektrodě děj reversibilní a mobilní, musí mít polarografická vlna tvar daný Michaelisovou křivkou potenciometrické titrace. Na tomto diagramu totiž nanášíme koncentraci redukčního činidla (na př. Cr^{++}) proti potenciálu platinové elektrody, který se dostaví ve směsi oxydovaného a redukovaného depolarisátoru (na př. iontů Fe^{++} a Fe^{+++}). Na polarogramu se nanáší velikost proudu, jenž redukuje depolarisátor (z Fe^{+++} na Fe^{++}) proti potenciálu, odpovídajícímu složení směsi téhož oxydovaného a redukovaného depolarisátoru. Redukčnímu činidlu v potenciometrii (tedy iontům Cr^{++}) odpovídají v polarografii elektrony, přiváděné na elektrodu. V polarografii provádíme tedy v povrchu elektrody titraci depolarisátoru pomocí elektronů [13].

Z polarografie redox systémů lze činiti tytéž závěry jako z potenciometrie; polarografie nám však odkrývá značně více redox systémů, než jich bylo známo. Každá polarografická vlna totiž ukazuje na existenci redox systému, třebaže by nebylo možno jej vyzkoušet potenciometricky pro nestálost jeho oxydované nebo zredukované formy.

Výjimky z thermodynamicky očekávaných tvarů křivek vykládáme nedokonalou reversibilitou a hledáme její příčinu podle zvláštních kritérií v existenci nestabilních meziproduktů, jako jsou elektricky nabité radikály, nebo dehydratované částice, které působí sice po krátký čas protichůdnou silou na elektrodě, ale uměle je připravit nelze.

Též nedostatečná rychlost reakcí, spojených s depolarisačními ději, se projevuje úchylkami od očekávaných tvarů vln. Na př. na vlně amalgámy kadmia [14] se projevuje anomální zdvojení, které zejména vyniká v roztocích komplexonu kadmia. Anodická vlna je pozitivnější, než by se podle předpokladů reversibility a mobility očekávalo, a kathodická negativnější. Nasnadě je vysvětlení pomocí pomalé dissociace a rekombinace iontů kadmia s komplexonem. Při anodickém rozpouštění amalgámy kadmia vznikají volné ionty Cd^{++} , které pomalu vcházejí do komplexu, proto je kolem elektrody nadbytek volných iontů a potenciál pozitivnější. Při kathodickém vylučování iontů Cd^{++} odštěpují se tyto ionty pomalu z komplexu, a kolem elektrody je nedostatek volných iontů, což činí potenciál elektrody negativnější.

Zpomalením redukčního děje na elektrodě stává se půlvlnový potenciál vždy negativnějším, což lze také sledovat při ochlazování [15].

Difusní proudy různých depolarisátorů se prostě sčítají. Tato additivita platí též při superposici proudů katodických s anodickými, takže za přítomnosti ekvivalentních směsí katodických a anodických depolarisátorů mohou se oba protichůdné proudy superponovat na nulový proud [16]. Tak, jsou-li v roztoku vinné kyseliny přítomny sůl cínatá a měďnatá, objeví se vlna elektroredukce mědi v anodickém proudě. Takové směsi však nejsou v rovnovážném stavu, kdy by měďnatá sůl měla být zredukována cínatou. Obdobný případ lze pozorovat na katodickém proudě trojmocného železa, přidáme-li něco bromidu; nastane snížení difusního proudě iontů železitých v rozmezí potenciálů, při nichž působí bromid anodickou vlnu.

K podrobnému studiu tvaru polarografických křivek, udávajících závislost intenzity proudů na napětí, bylo zavedeno spojení, dávající derivaci této křivky proti napětí, tedy závislost $di/d\pi - \pi$. Původní schema používalo měření rozdílu proudů, procházejících dvěma stejnými kapkovými elektrodami [17], z nichž jedna je polarisována na potenciál o 5 až 10 mV negativnější. Výsledné křivky ukazují vhodnost tohoto zapojení pro stanovení kvality a kvantity depolarisátoru, neboť je určuje výška maxima a jeho poloha, jež odpovídá půlvlnovému potenciálu. Nepatrné změny v průběhu primitivní křivky ($i - \pi$) se na derivační křivce ($di/d\pi - \pi$) projeví významným způsobem při koincidenčních vln thallia a olova, jež dávají pro oko jednotnou vlnu, která se teprve derivací ukáže jako složená. Pozdější úprava [19], jež obsahuje obvod s kondensátorem o kapacitě přibližně 3000 μF , poskytuje derivace křivky na jediné kapkové elektrodě. Citlivost této metody závisí na rychlosti otáčení potenciometrického kola.

Spojení dvou stejných kapkových elektrod lze použít též k měření malých rozdílů ve složení dvou roztoků v t. zv. metodě diferenciální [18]. Zde lze postupovat dvojím způsobem: Buď se rozdíl koncentrace depolarisátoru zjistí rozdílem difusních proudů, nebo se titračním způsobem vyrovnávají rozdíly koncentrací, až se difusní proudy kompenzují na nulový proud.

Při použití dvou kapkových elektrod je třeba dbáti o jejich synchronizaci, k čemuž se v poslední době zavádějí různá automatická klepátka, regulovatelná na libovolnou dobu kapky [19].

Kapkovou elektrodu lze částečně nahradit tryskající rtuťovou elektrodou o konstantní velikosti povrchu [20]. Abychom získali rtuťový paprsek určité délky, upevníme elektrodu tak, aby rtuť tryskala šikmo vzhůru z povrchu roztoku. Proudě registrované s použitím této elektrody nemají oscilací, ale vykazují značné proudě nabíjecí. Ale i přes

to zvyšuje se touto elektrodou v některých případech citlivost analýsy a její použití skýtá výhody pro studium rychlostí elektrodo- vých reakcí [21].

3. Nejnověji byly polarograficky rozpoznány proudy *kinetické*. Tyto proudy, na rozdíl od difusních, jsou omezeny rychlostí chemické reakce, která připravuje depolarisátory do elektroaktivní formy na povrchu elektrody. Nejjednodušší z nich je na př. dehydratace formaldehydu do redukovatelné formy, nebo glukosy do formy aldehydické [22]. Kinetické proudy se vyznačují velkým temperaturním koeficientem a jejich velikost je dána součinem $K \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{2}{3}}$, z čehož plyne, že $i_k - t$ křivky jsou paraboly $\frac{2}{3}$ stupně a proud nezáleží na výšce reser- voiru rtuti, t. j. $i_k = k \cdot h^0$. Jelikož kinetický proud nezáleží na difusi, nemá míchání roztoku vliv na tvar křivky. Zavedením regulace doby kapky pomocí automatického klepátka bylo možno přesně rozlišit na př. u kinetiky přepětí vliv průtokové rychlosti m , od vlivu doby kapky t ; u volně odkapávajících kapek je totiž součin $m \cdot t$ konstantní a nelze tudíž nezávisle měnit jeho činitele.

Kinetické povahy jsou též proudy katalytické, při nichž nepatrné stopy určitých látek katalysujících vývoj vodíku nebo rozklad hydroperoxydu způsobují velký limitní proud, někdy 300 až 500krát větší, než by měl být difusní proud těchto látek podle formule Ilkovičovy. Jsou to na př. látky se skupinami —SH nebo sloučeniny kovů platino- vých. Při těchto katalytických účincích se uplatňuje jejich adsorpce na povrchu kapkové elektrody, o níž bude učiněna zmínka v referátu o polarografické kinetice.

4. Nejstarším problémem polarografickým, nejúžeji spjatým s KUČEROVÝMI anomáliemi na elektrokapi- lárních křivkách, jsou maxima [23]. Vytvářejí se na polarografických vlnách téměř při všech depolari- sacích a vynikají obzvláště při adsorptivních depolarisátorech. Jsou snadno potlačována gelatinou a adsorptivními a kolloidními látkami, jež nejsou depolarisátory. HEYROVSKÝ a ŠIMŮNEK shledali, že anomál- ním maximum KUČEROVÝM odpovídají vždy také polarografická ma- xima [24] a ANTWEILER našel, že maxima na polarografických křiv- kách jsou způsobena vířivým pohybem elektrolytu kolem kapkové elektrody [25].

Maxima potlačujeme zvětšováním koncentrace základního elektro- lytu, avšak při koncentracích kol $1n$ způsobuje přítomnost indiferent- ního elektrolytu novou vlnu, zvanou „water wave“ [26], v níž KRJU- KOVA poznala opět působení víření roztoku kol rtuťové kapkové elek- trody a nazvala ji proto „maximum druhého druhu“ [27].

Maxima prvního druhu mají $i - t$ křivky úměrné $t^{\frac{1}{2}}$ a prakticky nezávislé na výšce reservoiru. Naproti tomu však „maxima druhého druhu“ závisí velmi podstatně na výšce h .

Všechny zjevy maxim ukazují, že jsou způsobena vtahováním dipolů v roztoku do nehomogenního elektrického pole, jež vzniká kol kapkové elektrody. Nehomogenita pole je způsobena jednak malými rozměry elektrody, které koncentrují sílu elektrického pole stoupající radiálně k povrchu, jednak stíněním skleněnou částí kapiláry, jež způsobuje větší hustotu proudovou na temeni kapky než u krčku. Jedině v případě koncentrační polarisace je elektrické pole kol kapky zcela homogenní, neboť difusní proud i_d je kol kapky všude stejný, jako též odpor elektrolytu R ; tím je dána konstantnost spádu potenciálního $i_d \cdot R$ na všech místech povrchu kapky [28]. Dipolární částice, jež jsou vtahovány do nejnehomogennější části pole, mohou býti páry iontů, dipolární molekuly organické i molekuly vody. Následkem změny nábojů v Helmholtzově dvojvrstvě dochází k přeměnám střediska nehomogenity elektrického pole, a tím také k přeměně proudění ze směru ke krčku na směr k temeni kapky, čímž jsou způsobena i dvě maxima na téže polarografické křivce kyslíku [29]. Okolnost, že při proudění elektrolytu jsou kapky rtuti těžší než při klidu, lze vysvětliti odplavováním produktu redukce kyslíku, t. j. hydroperoxydu, z krajiny kol krčku kapky a rušení difusní části Helmholtzovy dvojvrstvy u ústí kapiláry, kde je kapka držena silou $2\pi r\gamma$. Při ustavičném proudění roztoku nemůže se v těchto místech vyvinout patřičná adheze a adsorpce, která za poměrů klidu snižuje mezipovrchové napětí (γ) polarisované rtuti. To jest vysvětlení Kučeroва anomálního maxima. Zjev sám je následkem nehomogenity elektrického pole v prostoru kol kapky a hydrodynamickým vířením z toho vyplývajícím obtížný k matematickému řešení [30].

Ústřední ústav polarografický v Praze.

LITERATURA.

- [1] B. KUČERA: Drude Annal. d. Physik 11, 529, 698 (1903).
- [2] J. HEYROVSKÝ: Chem. Listy 16, 256 (1922).
- [3] J. HEYROVSKÝ, M. SHIKATA: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 496 (1925).
- [4] H. A. LAITINEN, S. WAWZONEK: J. amer. chem. Soc. 64, 2365 (1942).
- [5] M. V. STACKELBERG, W. STRACKE: Z. Elektrochemie 53, 118 (1949).
- [6] H. A. LAITINEN, C. J. NYMAN: J. amer. chem. Soc. 70, 3002 (1948).

- [7] D. ILKOVIČ: Polarografie, p. 86, Cesta k vědě 3, Praha 1940.
- [8] J. HEYROVSKÝ, F. ŠORM a J. FOREJT: Collection 12, 11 (1947).
- [9] D. ILKOVIČ: Collection 6, 498 (1934).
- [10] J. HEYROVSKÝ: Arhiv Hem. Farm. 8, 11 (1934).
- [11] J. HEYROVSKÝ, D. ILKOVIČ: Collection 7, 198 (1935).
- [12] J. HEYROVSKÝ, M. KALOUSEK: Collection 11, 464 (1939).
- [13] O. H. MÜLLER: Annals New York Acad. Sci. 40 (2), 91 (1940).
- [14] J. KORYTA, I. KÖSSLER: Collection 15, 241 (1950).
- [15] V. NEJEDLÝ: Collection 1, 319 (1929).
- [16] M. KALOUSEK: Collection 11, 592 (1939).
- [17] J. HEYROVSKÝ: Anal. chim. Acta 2, 533 (1948).
- [18] J. HEYROVSKÝ: Chem. Listy 40, 222 (1946).
G. SEMERANO: Die Chemie 55, 351 (1942).
E. A. KANEVSKIJ: Žurn. prikl. Chim. 17, 514 (1944).
- [19] J. HEYROVSKÝ: Chem. Listy 43, 149 (1949).
E. M. SKOBEČ, N. C. KAVECKIJ: Zavod. Lab. 15, 1299 (1949).
P. M. TEREŠČENKO: Zavod. Lab. 14, 1319 (1948).
V. A. CIMMERGAKL, R. S. CHAIMOVIČ: Zavod. Lab. 14, 1315 (1948).
J. KŮTA: Collection 16, 1—12 (1951).
- [20] J. HEYROVSKÝ, J. FOREJT: Z. physik. Chem. 193, 77 (1943).
- [21] J. KORYTA, I. KÖSSLER: Experientia 6, 136 (1950).
- [22] K. VESELÝ, R. BRDIČKA: Collection 12, 313 (1947).
K. WIESNER: Collection 12, 64 (1947).
- [23] N. V. EMELIANOVA, J. HEYROVSKÝ: Trans. Faraday Soc. 24, 257 (1928).
- [24] J. HEYROVSKÝ, R. ŠIMŮNEK: Phil. Mag. 7, 951 (1929).
- [25] H. J. ANTWEILER: Z. Elektrochemie 44, 831, 880 (1938).
- [26] I. M. KOLTHOFF, E. F. ORLEMANN: Ind. Eng. Chem., anal. Ed. 14, 321 (1942).
P. ZUMAN: Chem. listy 44, 162 (1950).
- [27] T. A. KRJUKOVA: Zavod. Lab. 9, 699 (1940).
- [28] J. HEYROVSKÝ: Polarographie. V knize: W. Böttger „Physikalische Methoden“, 2. Teil. 2. Ausgabe, AVG, Leipzig 1949.
- [29] E. VARASOVA: Collection 2, 8 (1930).
I. VAVRUCH: Polarografická maxima, SPICH, Praha 1949.
- [30] Z. MATYÁŠ: Věst. král. čes. spol. Nauk, No. XXX, p. 15 (1944).

ОСНОВЫ ПОЛЯРОГРАФИИ.

Полярографические исследования основаны на использовании ртутного капельного электрода, составленного в 1903 г. профессором Карлова университета Богумилом Кучерой (1874—1921). Этот электрод является видоизменением капиллярного электрода Липпманна, с помощью которого была впервые исследована электрокапиллярность поляризованной ртути. Его аппарат состоит из неполяризующегося ртутного электрода на дне стакана, наполненного раствором электролита, и из поляризующегося капиллярного электрода, что значит, что общая внешняя электродвижущая сила (E), приведенная к обоим ртутным электродам, вызывает физические и химические изменения и, таким образом, и изменения потенциала только на капиллярном электроде.

Кучера измерял поверхностное натяжение (γ) поляризованной ртути весом капли ртути, w , данным при определенном напряжении E формулой $2\pi r\gamma$ и, следовательно, не зависящим от высоты резервуара ртути (r — радиус устья капилляра). Так как, далее, $w = m \cdot t$, где m — скорость протекания ртути капилляром и t период капли, то при постоянной силе E мы имеем $mt = k$. Скорость протекания прямо пропорциональна высоте (h) резервуара над устьем капилляра; поэтому $h \cdot t = k'$, или же $t = k'/h$, т. е. период капли обратно пропорционален высоте резервуара. Это отношение важно для распознавания видов полярографических токов. Ток i , проходящий через раствор между обоими ртутными электродами, дан основным уравнением $i = (E - P) R$, причем R — сопротивление в цепи и P — поляризация, или обратная электродвижущая сила, данная разностью потенциалов электрода неполяризующегося (π_a) и поляризующегося (π_k), или $P = \pi_a - \pi_k$. Так как произведение $i \cdot R$ обычно очень мало и π_a можно считать стандартным потенциалом, равным нулю, то мы имеем $\pi_k = -E$. Это значит, что потенциал капельного электрода дан внешней электродвижущей силой E .

Полярографическое устройство, дающее зависимость тока i от внешней электродвижущей силы E , было составлено включением чувствительного гальванометра в цепь в 1922 г. и было механизировано в 1925 г. фотографической записью полярограмм. Оба измерения достаточно чувствительны и точны, но только благо-