

## Werk

**Titel:** Chimia

**Jahr:** 1958

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653\\_0002|log10](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0002|log10)

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

**ACTA**  
**FACULTATIS RERUM NATURALIUM**  
**UNIVERSITATIS COMENIANAE**

**TOM. II      FASC. X—XI**

**CHIMIA**

**PUBL. II.**

**1958**

**SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA**

REDAKČNÁ RADA:

Akad. Jur. HRONEC  
Prof. Dr. O. FERIANC

Prof. Ing. M. FURDÍK  
Prof. Dr. J. A. VALŠÍK

REDAKČNÝ KRUH:

Prof. Dr. M. Dillinger

Doc. Dr. J. Fischer

Doc. Dr. M. Harant

Doc. Dr. A. Ľufa

Člen korešp. SAV prof. Dr. M. Konček

Doc. Dr. J. Májovský

† Doc. Dr. P. Koniar

Doc. Dr. L. Korbeľ

Doc. Dr. M. Kolibiar

Člen korešp. SAV prof. Dr. L. Pastýrik

Prof. Dr. J. Srb

Prof. Ing. S. Stankoviánsky

Doc. Dr. M. Sypták

*Za obsah článkov zodpovedajú autori.*

---

Šborník Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianae. Vydáva Slovenské pedagogické nakladateľstvo v Bratislave, Sasínkova 5, čís. tel. 458-51. Povolilo Povereníctvo kultúry číslom 2265/56-IV/1. — Tlač: Tisk, knižní výroba, n. p., závod Brno, provozovna 1, ul. 9. května 7.

A 671808

## Potenciometrický výskum adsorpcie

### I. Adsorpcia molekúl na zinku

M. MIADOKOVÁ

V predloženej práci je skúmaná adsorpcia molekúl na kompaktnom zinku na základe zmeny elektrolytického potenciálu zinku, ktorá je spôsobená organickými látkami molekulárne rozpustenými alebo koloidne rozptýlenými vo vode, resp. vo vodnom roztoku elektrolytov. Teoretické zdôvodnenie tejto práce je uvedené v inom pojednaní (1).

#### Pokusná časť

K meraniu sa použil kompaktný zinok, čistoty p. a. vo forme plášku silného asi 1,5 mm, zrkadlove vyleštený, odmastený a vyvarený v destilovanej vode. Zinok sa volil preto, že jeho potenciál je v porovnaní s väčšinou kovov dobre reprodukovateľný a stály aj v ireverzibilných systémoch a veľmi zriedených elektrolytoch. Potenciál zinku sa meral v jednoduchej sklenenej nádobe na vzduchu oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C v ultratermostate. Ako merací prístroj sa použil elektronkový voltmeter o vstupnom odpore  $10^{10}$  ohm, s presnosťou  $\pm 5$  mV. Po každom meraní sa povrch zinku upravil tak, aby hodnota jeho potenciálu v základnom elektrolyte (vo vode alebo v roztokoch KCl), bola reprodukovateľná. Vo väčšine prípadov stačilo jemné osmirkovanie a vyhladenie filtračným papierom. Použité chemikálie, boli čistoty p. a., voda bola dvakrát destilovaná.

#### Výsledky meraní

##### 1. Potenciál kompaktného zinku vo vodných roztokoch organických látok:

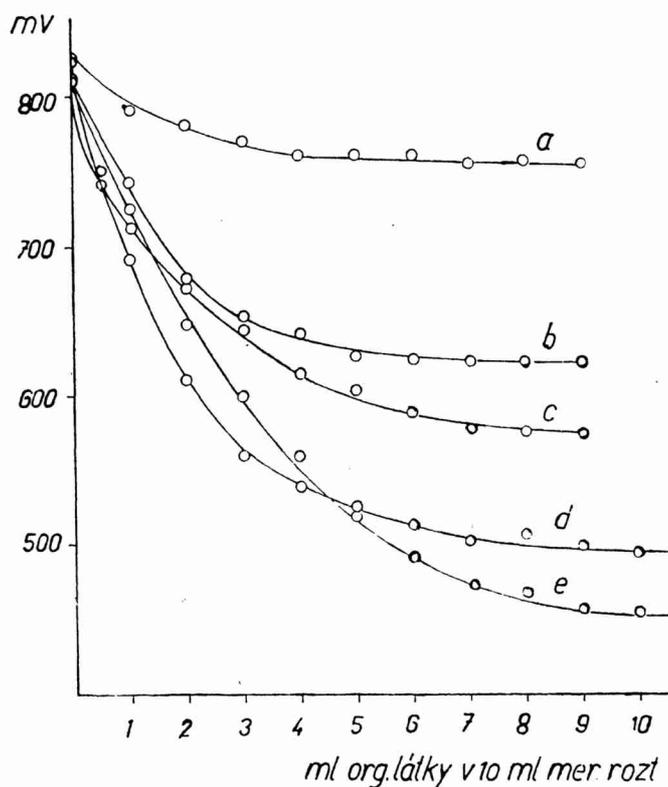
Potenciál zinkovej elektródy sa vo vodnom roztoku organických látok (napr. metylalkoholu, etylalkoholu, acetonu, nitrobenzénu, p-nitrofenolu, o-nitrofenolu, p-fenyléndiamínu, glycerínu a i.) posunie ku pozitívnym hodnotám vzhľadom k potenciálu zinkovej elektródy v čistej vode. Zmena je úmerná koncentrácii príslušnej rozpustenej látky a dosahuje v niektorých prípadoch až 380 mV. Maximálne zmeny potenciálu zinku v prítomnosti niektorých organických látok sú uvedené v tab. č. 1.

Krivky závislosti potenciálu zinkovej elektródy na množstve organickej látky sú znázornené na obr. 1a, b, c, d, e.

Tabuľka 1

Potenciály zinku v čistej vode a po pridaní organických látok, merané oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C.

Základný elektrolyt	$\pi_{Zn}$	Org. látka	Koncentrácia (H <sub>2</sub> O : org. l)	$\pi_{Zn}$	$\Delta\pi_{ma}$
H <sub>2</sub> O	810 mV	metylalkohol	2 : 8	560 mV	250 mV
H <sub>2</sub> O	810 mV	etylalkohol	2 : 8	625 mV	185 mV
H <sub>2</sub> O	815 mV	aceton	2 : 8	575 mV	240 mV
H <sub>2</sub> O	820 mV	nitrobenzén	nas. rozt.	495 mV	325 mV
H <sub>2</sub> O	805 mV	p-nitrofenol	nas. rozt.	470 mV	335 mV
H <sub>2</sub> O	810 mV	o-nitrofenol	nas. rozt.	445 mV	365 mV
H <sub>2</sub> O	810 mV	p-fenyléndiamín	nas. rozt.	430 mV	380 mV
H <sub>2</sub> O	825 mV	chloroform	2 : 8	760 mV	65 mV

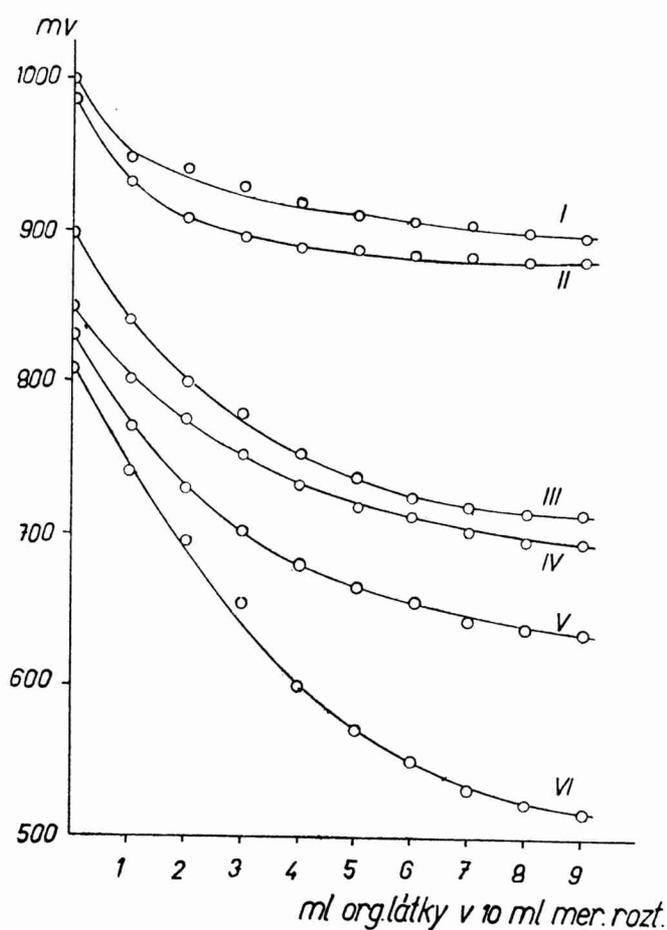


Obr. 1. Závislosť zmeny potenciálu zinku na množstve organickej látky, rozpustenej vo vode; krivka a — pre chloroform, b — etylalkohol, c — aceton, d — nitrobenzén, e — p-fenyléndiamín. U nitrobenzénu a p-fenyléndiamínu ml znamenajú nasýtené vodné roztoky týchto látok.

2. Zmena potenciálu kompaktného zinku, vyvolaná prítomnosťou organických látok v rôzne koncentrovaných roztokoch KCl:

Meranie zmien potenciálu kompaktného zinku sa previedlo v rôzne koncentrovaných roztokoch KCl, obsahujúcich rovnaké množstvá tej istej organickej látky. Porovnali sa rozdiely hodnôt potenciálu zinkovej elektródy v čistých roztokoch KCl s hodnotami, nameranými v roztokoch KCl, ktoré obsahovali určité množstvo organickej látky. Ukázalo sa, že rozdiely hodnôt potenciálov sa znižujú so stúpajúcou koncentráciou KCl.

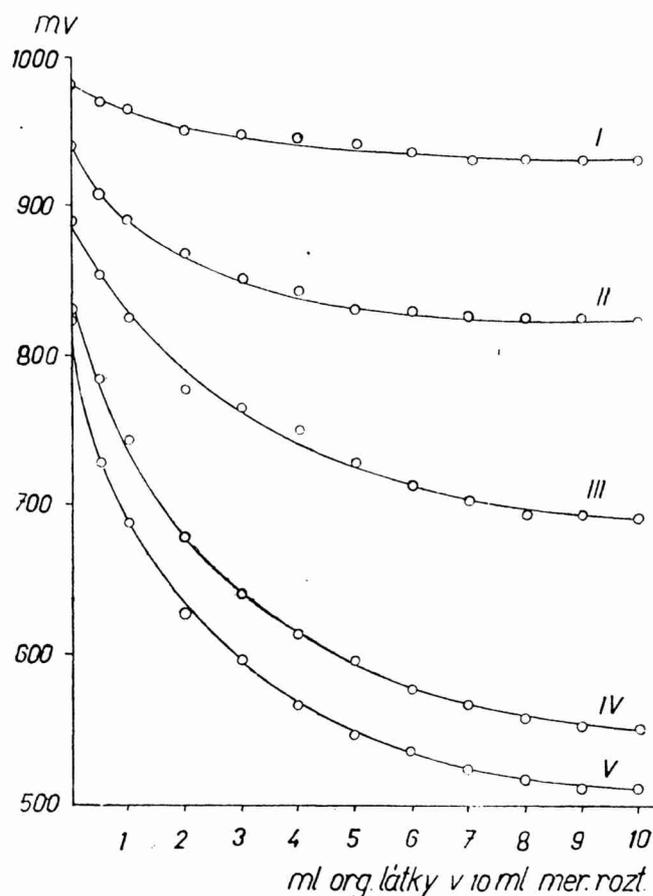
Závislosť zmien potenciálu zinku na koncentrácii KCl za prítomnosti rovnakých množstiev org. látky znázorňuje obr. 2 a 3.



Obr. 2. Závislosť zmien potenciálu zinku na množstve p-fenyléndiamínu v rôzne koncentrovaných roztokoch KCl:  
I. v 10<sup>-1</sup> nKCl; II. v 10<sup>-2</sup> nKCl; III. v 10<sup>-3</sup> nKCl; IV. v 10<sup>-4</sup> nKCl; V. v 10<sup>-5</sup> nKCl;  
ml znamenajú nasýtené roztoky p-fenyléndiamínu v roztokoch KCl.

3. Zmeny potenciálu kompaktného zinku, vyvolané prítomnosťou organických látok v rôzne koncentrovaných roztokoch  $ZnSO_4$ :

Meranie zmien potenciálu zinku v reverzibilných systémoch sa previedlo v  $1n - 10^{-2}n ZnSO_4$ . Ukázalo sa, že aj v reverzibilných systémoch sa potenciál po pridaní organickej látky posunie k pozitívnym hodnotám. Tieto



Obr. 3. Závislosť zmeny potenciálu zinku na množstve metylalkoholu v roztokoch KCl: I. v  $1n$ , II. v  $10^{-1}n$ , III. v  $10^{-2}n$ , IV. v  $10^{-3}n$ , V. v  $10^{-4}n$  KCl.

zmeny sú menšie ako zmeny, vyvolané tou istou organickou látkou v nereverzibilných systémoch. Namerané hodnoty zmien potenciálu zinku v rôzne koncentrovaných roztokoch  $ZnSO_4$  za prítomnosti metylalkoholu, etylalkoholu a nitrobenzénu sú uvedené v tabulke č. 2.

Tabuľka 2

Potenciály zinku v čistých roztokoch  $ZnSO_4$  a v roztokoch  $ZnSO_4$  s org. látkou, oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C.

Konc. $ZnSO_4$	$\pi_{Zn}$	Org. látka	Množstvo ( $ZnSO_4$ : org. l.)	$\pi_{Zn}$	$\Delta\pi_{max}$
1 n 0,1 n 0,01 n	1030 mV 1045 mV 1070 mV	metylalkohol	2 : 8 2 : 8 2 : 8	970 mV 1010 mV 960 mV	60 mV 35 mV 110 mV
1 n 0,1 n 0,01 n	— 1040 mV 1070 mV	etylalkohol	— 2 : 8 2 : 8	— 995 mV 1000 mV	— 45 mV 70 mV
1 n 0,1 n 0,01 n	1020 mV 1045 mV 1075 mV	nitrobenzén	nas. rozt. nas. rozt. nas. rozt.	1005 mV 1005 mV 1020 mV	15 mV 40 mV 55 mV

Namerané hodnoty potenciálu zinku v čistých roztokoch  $ZnSO_4$  neodpovedajú v niektorých prípadoch presne Nernstovej rovnici, čo je u zinku známe (2).

#### 4. Ustáľovanie potenciálu zinku:

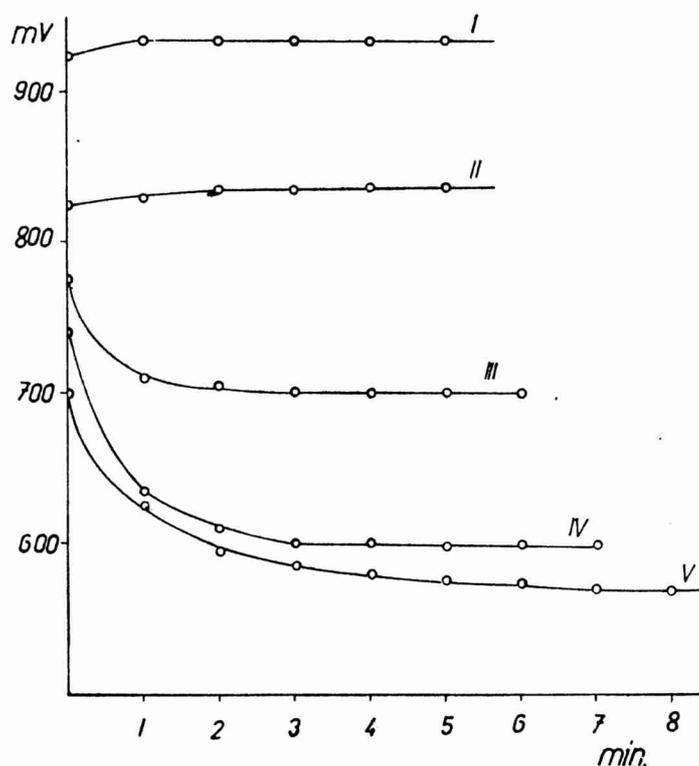
Ustáľovanie potenciálu zinku sa sledovalo tak, že sa hodnoty odčítavali každých 5 sekúnd až dovtedy, kým sa hodnota potenciálu neustálila. Obecne možno konštatovať, že vo vode a vo veľmi zriedených roztokoch ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  n) sa rovnováha ustáľuje veľmi pomaly a hodnoty sú málo reprodukovateľné. V koncentrovanejších roztokoch sa potenciály ustáľujú oveľa rýchlejšie (v rozmedzí 2–5 min.), nemenia sa a sú dobre reprodukovateľné.

Časovú závislosť potenciálu zinku v  $10^{-5}$  až  $10^{-1}$  n KCl za prítomnosti p-fenyléndiamínu predstavuje obr. č. 4.

#### Diskusia

Prítomnosť organických látok v čistej vode ako aj v rôzne koncentrovaných roztokoch KCl a  $ZnSO_4$  vyvoláva zmenu potenciálu zinku k pozitívnym hodnotám. Potenciál zinku v roztokoch neobsahujúcich jeho ióny (v rozt. KCl), teda nevratný potenciál zinku, možno pokladať za skreslený vratný potenciál prvého poriadku. Charakter dvojvrstvy a elektródového potenciálu je teda ten istý ako u reverzibilného rovnovážneho potenciálu zinku až na to, že štruktúra dvojvrstvy je zložitejšia vplyvom prítomnosti vedľajších iónov (2). Keďže sa potenciál zinku s koncentráciou vlastných iónov málo mení (2), zmeny, ktoré sa namerali a ktoré dosahujú v niektorých prípadoch až 380 mV je treba pripísať prítomnosti cudzej látky (vedľajších iónov alebo molekúl), ktorá sa zúčastňuje na stavbe elektródovej dvojvrstvy a tým spoluurčuje hodnotu potenciálu kovu. Z tohoto hľadiska možno teda nameranú zmenu potenciálu pripísať adsorpcii molekúl organickej látky na zinok.

Závislosť zmeny potenciálu zinku na koncentrácii elektrolytu poukazuje na to, že v zriedených roztokoch sa vplyv adsorbovanej látky uplatňuje vo väčšej miere ako u roztokov koncentrovanejších. Dalo by sa to vysvetliť tým, že ióny elektrolytu, ktoré sa tiež adsorbujú na povrchu zinku, vytesňujú molekuly adsorbovanej látky z elektrickej dvojvrstvy a okrem iónov  $Zn^{2+}$ , ktoré prejdú do roztoku pri ponorení zinku, tieto určujú aj jeho potenciál.



Obr. 4. Časová závislosť zmien potenciálu zinku v rôzne koncentrovaných roztokoch KCl za prítomnosti p-fenyléndiamínu. Množstvo nasýteného roztoku p-fenyléndiamínu oproti čistému roztokom KCl odpovedá pomeru 1 : 1.  
I. v  $10^{-1}$  n, II. v  $10^{-2}$  n, III. v  $10^{-3}$  n, IV. v  $10^{-4}$  n, V. v  $10^{-5}$  nKCl.

Ak považujeme adsorpciu molekúl za druh elektrochemickej polarizácie zinkovej elektródy, potom by sa zmena potenciálu v závislosti na koncentrácii adsorbujúcej sa látky dala vystihnúť rovnicou:

$$\Delta\pi = \pi^{\circ} \pm k \log c,$$

kde  $\pi^{\circ}$  je pôvodný potenciál zinkovej elektródy,  $k$  je adsorpčný koeficient a  $c$  koncentrácia adsorbovanej látky.

Časový priebeh potenciálovej zmeny sa javí z výsledkov tak, že v roztokoch základného elektrolytu až do koncentrácie  $10^{-4}$  n sa ustaluje rovnováha veľmi pomaly a potenciál je nereprodukovateľný.

### Súhrn

V práci sa skúmali zmeny elektrolytického potenciálu kompaktného zinku, vyvolané účinkom adsorpcie niektorých organických látok, molekulárne rozpustených, resp. koloidne rozptýlených vo vode, vo vodných roztokoch KCl a  $ZnSO_4$ .

Ukázalo sa, že za prítomnosti adsorbujúcich sa organických látok sa potenciál zinku posunuje k pozitívnejším hodnotám. Zmeny sú úmerné koncentrácii adsorbujúcej sa látky a závisia na koncentrácii základného elektrolytu tak, že so stúpajúcou jeho koncentráciou sa zmenšujú.

Zmeny potenciálu sa vysvetľujú adsorpciou molekúl organickej látky na povrchu zinku, ktoré sa stávajú súčasťou elektródovej dvojvrstvy a tým zmenšujú potenciálový skok medzi zinkom a roztokom.

### Literatúra

1. Milička L.: Kolloid Z. (zadané k publikácii).
2. Akimov G. V.: Theorie a zkušební metody korose kovů, str. 58, Praha 1953.  
Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

## Потенциометрическое исследование адсорбции

### I. адсорбция молекул на цинке

М. Мядокова

#### Выводы

В работе исследовались изменения электролитического потенциала компактного цинка, вызываемые действием адсорбции некоторых органических веществ молекулярно-растворенных или же коллоидно-взвешенных в воде, в растворах хлорида кальция и серноцинковой соли.

Выяснилось, что в присутствии органических веществ потенциал цинка перемещается к положительным величинам. Эти изменения прямо пропорциональны концентрации поглощаемых веществ и обратно пропорциональны концентрации основного электролита. Изменения потенциала объясняется адсорбцией молекул органического вещества на поверхности на цинка. Эти молекулы становятся составной частью электродового двойного слоя, чем уменьшается скачок потенциала между цинком и электролитом.

# Die potentiometrische Untersuchung der Adsorption

## I. Die Adsorption der Moleküle an Zink

M. Miadoková

### Zusammenfassung

In der Arbeit wurden die Veränderungen des elektrolytischen Potentials des kompakten Zinks untersucht, die durch Adsorption bestimmter molekulargelösten oder kolloidverteilten organischer Stoffe im Wasser oder in wässrigen Lösungen von KCl und  $\text{ZnSO}_4$  verursacht werden.

Es zeigte sich, daß bei der Anwesenheit der sich adsorbierenden organischen Stoffe das Potential des Zinks sich zu den positiveren Werten verschiebt. Diese Potentialveränderungen sind der Konzentration des sich adsorbierenden Stoffes proportional und hängen von der Konzentration des Grundelektrolytes so ab, daß sie mit steigender Konzentration vermindert werden. Die Potentialveränderungen werden durch die Adsorption der Moleküle des organischen Stoffes an die Zinkoberfläche verursacht. Die adsorbierten Moleküle werden zum Bestandteil der Elektrodendoppelschicht, und vermindern den Potentialsprung zwischen dem Zink und Elektrolyten.

## Vplyv ultrafialového žiarenia na vodivosť kysličníka zinočnatého

L. MILIČKA, V. HOLBA

Pri výskume fyzikálne chemických vlastností pevných látok, ako je napr. výstupná práca elektrónov, adsorpcia a heterogenná katalýza, dostávajú sa v modernej dobe do popredia metódy, založené na sledovaní elektrónovej stavby povrchu týchto látok, tzv. elektrónového faktoru. K tomuto účelu najčastejšie používanými látkami sú kovové kysličníky a sírniky a to jednak pre ich rozsiahle použitie pri katalytických procesoch v plynnej fáze a jednak preto, že tieto látky patria k typickým polovodičom (iónovým kryštalom), ktoré sa vyznačujú typickým druhom povrchovej vodivosti (1).

Najbežnejšími experimentálnymi prostriedkami k sledovaniu elektrónového faktoru sú meranie povrchovej vodivosti a meranie výstupného potenciálu. Často je výhodné skúmať otázky povrchovej vodivosti a s ňou súvisiacich problémov adsorpcie, resp. desorpcie a katalytických účinkov v závislosti ožiarení lúčmi vhodnej vlnovej dĺžky. Tak napr. vplyv ultrafialového žiarenia na adsorpciu látok bol sledovaný viacerými autormi a to najmä v prostredí plynom (2, 3, 4, 5), ale aj kvapalnom (6). Tak isto bol skúmaný aj vplyv ultrafialového žiarenia na fotovodivosť kysličníkov (7, 8). Priamu súvislosť medzi vodivosťou kysličníka zinočnatého a jeho katalytickými účinkami sledovali Mjasnikov a Pščeckij (9). Všetky doterajšie experimentálne práce sa zhodujú v poznatku, že vodivosť kysličníka zinočnatého značne závisí na akosti plynu, ktorý ho obklopuje. Typický je priebeh povrchovej vodivosti kysličníka zinočnatého v kyslíku; so zvyšujúcim sa tlakom kyslíka vodivosť klesá, avšak pri ožiarení ultrafialovým svetlom stúpa na približne rovnakú hodnotu ako vo vákuu (9). Na vysvetlenie poklesu vodivosti kysličníka zinočnatého v atmosfére kyslíka a jej zvýšenie vplyvom ultrafialového žiarenia existujú v podstate dva náhľady: 1. Zvýšenie vodivosti je spôsobené tým, že adsorbovaný kyslík predstavuje povrchovú prímes, ktorá zvyšuje počet dovolených hladín v ktorých sa môžu pohybovať vodivostné elektróny a teda rozširuje vodivostné pásmo (10), (11).

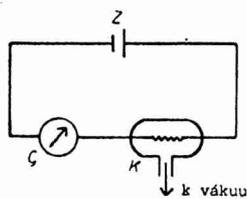
Podľa druhého vysvetlenia, ktoré rozvinuli najmä sovietske školy na základe teoretických prác A. N. Terenina (12) a F. F. Volkenšteina (13) a na základe experimentálnych prác J. A. Mjasnikova a S. J. Pščeckého je zvýšenie fotovodivosti kysličníka zinočnatého vplyvom ultrafialového žiarenia spôsobené desorpciou kyslíka z povrchu kysličníka. Pri adsorpcii sú vodivostné elektróny fixované adsorptívom a zúčastňujú sa na vytváraní adsorpčnej

väzby. Zvýšenie vodivosti polovodiča je teda spôsobené zvýšením počtu vodivostných elektrónov v dôsledku desorpcie kyslíka.

Úlohou tejto práce je doplniť doterajšie experimentálne poznatky o vplyve kyslíka na vodivosť kysličníka zinočnatého ďalšími experimentálnymi údajmi o vplyve iných plynov.

### Experimentálna časť

K výskumu fotovodivosti kysličníka zinočnatého sa použila podobná aparátúra ako je popísaná v práci (9). V našej úprave to bola kremenná nádobka o obsahu 20 ml, ktorá slúžila na umiestenie ožarovaného kysličníka zinočnatého a bola spojená zábrusom s ďalšou časťou

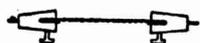


Obr. 1. Schéma zapojenia meracej aparátúry: Z zdroj jednosmerného prúdu, K kremenná nádobka s ožarovaným vzorkom, G galvanometer.

s vtavenými platínovými kontaktmi pre zapojenie k vodivostnej aparátúre. (Teplota vo vnútri kremennej nádobky sa merala ortuťovým teplomerom.) Táto časť sa pripojila cez MacLeodov manometer k saciemu zábrusu difúznej vývevy (výrobok fy Laboratorní přístroje n. p.) s konečným vákuom  $10^{-6}$  mm Hg. K dosiahnutiu predvákua sa použila rotačná olejová výveva fy Laboratorní přístroje s dosiahnuteľným konečným vákuom rádovo  $10^{-2}$  mm Hg, čerpacím výkonom 7 m<sup>3</sup>/hod a s príkonom 0,33 kW/380 V. Schéma zapojenia aparátúry je znázornené na obr. 1. Ako zdroj ultrafialového žiarenia sa použila ortuťová kremenná výbojka OSRAM — HWA-500 na 220 V s výkonom 260 W, zbavená skleneného obalu. Na meranie odporu vrstvy kysličníka zinočnatého sa použila výchylková metóda merania veľkých odporov. Zdrojom prúdu bol selénový usmerňovač 220/24 V. Ako indikačný prístroj slúžil zrkadlový galvanometer systém Multiflex (Titroskop).

### Príprava vrstvy kysličníka zinočnatého:

Kysličník zinočnatý sa pripravil zrážaním chloridu zinočnatého, čistoty p. a. uhličitanom amoným p. a. a vyžíhaním vzniklého uhličitanu zinočnatého.



Obr. 2. Vrstva ožarovaného ZnO na podložnom sklíčku.

Vrstva kysličníka, hrúbky asi 0,5 mm sa získala lisovaním práškovitého kysličníka. Vzhľadom k tomu, že lisovaním sa značne mení hodnota prechodových odporov medzi mikrokryštalmi kysličníku, použilo sa k príprave vždy približne rovnakého tlaku. Na okraje vrstvy sa súčasne prilisovali platínové fólie, ktoré slúžili ako prírodné kontakty obr. 2. Lisované vrstvy sa pred meraním podrobili spiekaniu pri teplote 900 °C. Takto pripravená vrstva sa pripevnila na mikroskopické podložné sklíčko a umiestila sa v kremennej nádobke.

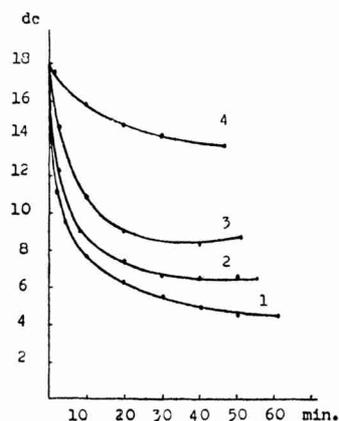
## Výsledky meraní

### 1. Závislosť fotovodivosti kysličníka zinočnatého na parciálnom tlaku kyslíka (obr. 3):

Vodivosť kysličníka zinočnatého sa najprv upravila ultrafialovým žiarením na hodnotu  $18 \cdot 10^{-8}$  A/24 V. Potom sa ožarovanie prerušilo a sledoval sa pokles vodivosti:

- pri tlaku vzduchu 760 mm Hg, čomu odpovedá parciálny tlak kyslíka 152 mm Hg,
- pri tlaku vzduchu 20 mm Hg, čomu odpovedá parciálny tlak kyslíka 4 mm Hg,
- pri tlaku vzduchu 1 mm Hg, čomu odpovedá parciálny tlak kyslíka  $2 \cdot 10^{-1}$  mm Hg,
- pri tlaku vzduchu  $4,6 \cdot 10^{-4}$  mm Hg, čomu odpovedá parciálny tlak kyslíka  $9,2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg.

Z grafu je zrejmé, že s klesajúcim parciálnym tlakom kyslíka sa zvyšuje hodnota vodivosti, ktorá sa ustáli po prerušení ožarovania.

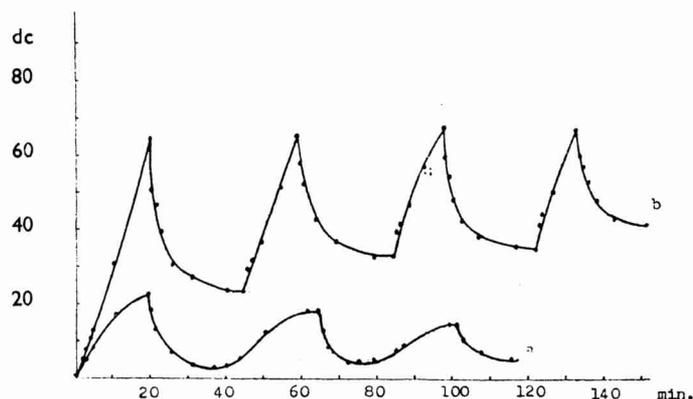


Obr. 3. Závislosť fotovodivosti ZnO na parciálnom tlaku kyslíka:

- parciálny tlak kyslíka 152 mmHg
- parciálny tlak kyslíka 4 mmHg
- parciálny tlak kyslíka  $2 \cdot 10^{-1}$  mmHg
- parciálny tlak kyslíka  $9,2 \cdot 10^{-5}$  mmHg

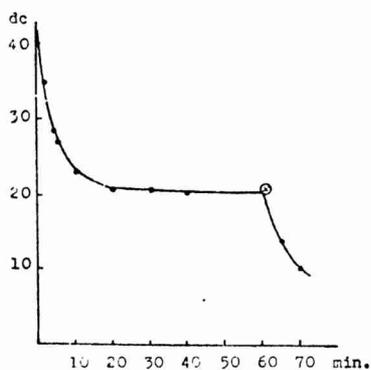
### 2. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého striedavo ožarovaného vo vzduchu a v dusíku v závislosti na čase (obr. 4):

Vzhľadom na známu nesnadnú desorpciu kyslíka z kysličníkov použili sme metódu striedavého ožarovania; vzorok sa ožaroval tak dlho, až jeho vodivosť stúpala vždy na rovnakú hodnotu, ďalej sa ožarovanie prerušilo na tak dlho, až sa vodivosť ustálila a celý proces sa znovu opakoval. Súčasne sa meracou nádobkou predúval vzduch pri tlaku 1 atm, v druhom prípade dusík, dokonale zbavený stôp kyslíka v pyrogalolových premývačkách.



Obr. 4. Časový priebeh fotovodivosti ZnO striedavo ožarovaného na vzduchu a v dusíku: a) na vzduchu; b) v dusíku.

Ako vidieť z obrázku priebeh vodivosti v dusíku (b) a na vzduchu (a) je rozdielny: v dusíku sa ustaluje vodivosť po prerušení ožarovania vždy na vyššej hodnote a doba, potrebná k dosiahnutiu maxima vodivosti je stále menšia. Vo vzduchu naproti tomu je po každom ďalšom ožiarení priebeh vodivosti rovnaký.



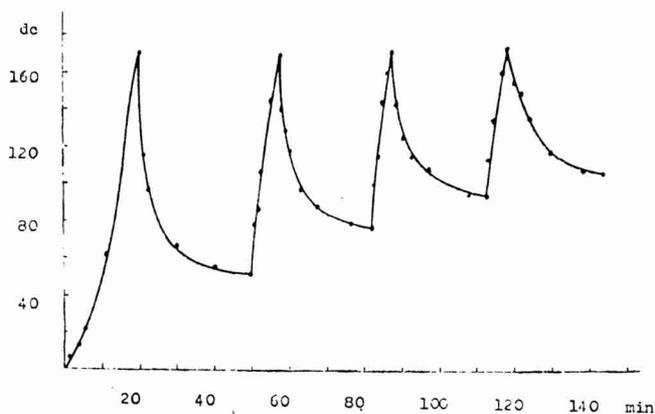
Obr. 5. Časový priebeh fotovodivosti ZnO po prerušení ožarovania výmena dusíka za vzduch

3. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého po prerušení ožarovania v atmosfére dusíka a vplyv výmeny dusíka za vzduch v závislosti na čase (obr. 5):

Vodivosť vzorky sa upravila v prúde dusíka na určitú hodnotu  $9,42 \cdot 10^{-9} \text{ A/24 V}$ , ožarovanie sa prerušilo a po ustálení poklesu vodivosti sa viedol aparátúrou prúd vzduchu pri normálnom tlaku. Ako je zrejme z grafického znázornenia vodivosť kysličníka vo vzduchu strmo poklesla.

4. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého pri striedavom ožarovaní v atmosfére kysličníka uhličitého v závislosti na čase (obr. 6):

Kysličník zinočnatý sa striedavo ožaroval ako v prípade 2. v prúde kysličníka uhličitého, zbaveného stôp kyslíku, prípadne iných nečistôt v premývačkách, pri normálnom tlaku. Vodivosť má zrejme analogický priebeh ako v dusíku.

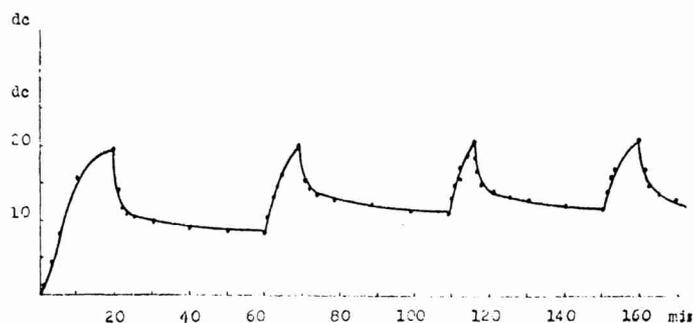


Obr. 6. Časový priebeh fotovodivosti ZnO pri striedavom ožarovaní v atmosfére  $\text{CO}_2$

5. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého pri striedavom ožarovaní v prúde vodíka v závislosti na čase (obr. 7):

Vzorok sa striedavo ožaroval, ako v predošlom prípade, v prúde čistého vodíka, zbaveného stôp kyslíka, pri normálnom tlaku.

Ako je zrejmé z obr. nedochádza pri striedavom ožarovaní k trvalému vzrastu vodivosti, ale minimá na krivke zostávajú približne na tej istej hodnote, podobne ako pri ožarovaní na vzduchu.

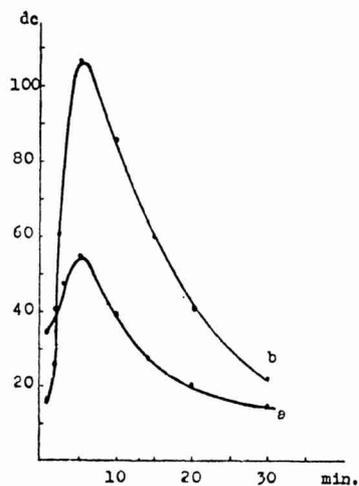


Obr. 7. Časový priebeh fotovodivosti v atmosfére vodíka

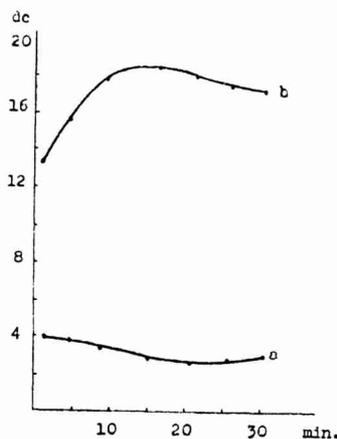
6. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého v atmosfére amóniaku v závislosti na čase (obr. 8):

Vzorek sa ožaroval v prúde čistého plynného amóniaku pri normálnom tlaku a to jednak hneď po naplnení aparátúry amóniakov (krivka a) a ďalej po 48-hodinovom styku kysličníka zinočnatého s amóniakov (krivka b).

Fotovodivosť dosahuje v krátkej dobe v oboch prípadoch maxima a potom klesá na stálu hodnotu. Pri dlhšom styku kysličníka s amóniakov sa maximum fotovodivosti značne zvyšuje.



Obr. 8. Časový priebeh fotovodivosti ZnO v atmosfére amóniaku:  
a) hneď po naplnení aparátúry amóniakov;  
b) po 48 hod. styku kysličníka zinočnatého s amóniakov.

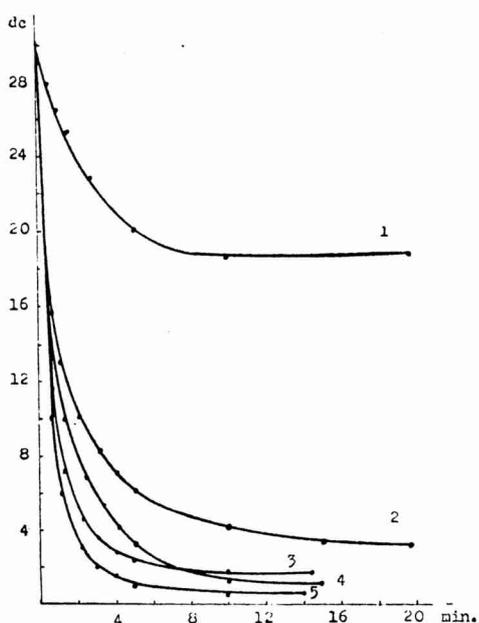


Obr. 9. Časový priebeh fotovodivosti ZnO pri ožarovaní v atmosfére sírovodíka:  
a) po naplnení aparátúry; b) po 48 hod. styku kysličníka zinočnatého so sírovodíkom.

7. Priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého pri ožarovaní v atmosfére sírovodíka v závislosti na čase (obr. 9):

Pokus sa previedol podobne ako v predchádzajúcom prípade v prúde čistého, suchého sírovodíka pri normálnom tlaku jednak hneď po naplnení aparatúry so sírovodíkom krivka a a jednak po 48-hodinovom styku kysličníka zinočnatého so sírovodíkom. Aj v tomto prípade sa zvyšujú hodnoty maximálnej fotovodivosti pri dlhšom styku kysličníka zinočnatého so sírovodíkom.

8. Porovnanie poklesu fotovodivosti kysličníka zinočnatého z tej istej hodnoty vo vákuu, na vzduchu, v atmosfére kyslíka, kysličníka uhličitého a dusíka v závislosti na čase (obr. 10):



Obr. 10. Porovnanie poklesu fotovodivosti ZnO:

1. vo vákuu; 2. v dusíku; 3. v kysličníku uhličitom; 4. na vzduchu; 5. v kyslíku.

kuu sa vodivosť aj po skončení ožarovania ustáli na omnoho vyššej hodnote ako vo vzduchu.

Celkom iný obraz poskytuje priebeh vodivosti pri striedavom ožarovaní kysličníka zinočnatého v prúde dusíka: hodnota, na ktorej sa ustáli vodivosť, sa po každom ďalšom prerušení ožarovania zvyšuje, čo nasvedčuje postupnej desorpcii kyslíka v každom intervale ožarovania, pri čom je desorbovaný kyslík odvádzaný prúdom dusíka. Podobný priebeh vykazuje fotovodivosť kysličníka zinočnatého v prúde suchého kysličníka uhličitého. Podľa uvedených výsledkov sa dusík a kysličník uhličitéy na kysličníku zinočnatom neadsorbujú.

Vodivosť kysličníka sa vo všetkých prípadoch, v atmosfére uvedených plynov upravila vždy na hodnotu  $30 \cdot 10^{-8}$  A/24 V a sledoval sa časový priebeh poklesu vodivosti.

Plyny, ktoré sa použili pri uvedených pokusoch boli suché, čisté, preháňané pri tlaku 1 atm. Teplota sa pohybovala v rozmedzí 20—21 °C. Intenzita prúdu v grafoch je nanášaná v dielcoch; 1 dielec =  $9 \cdot 10^{-8}$  A pri napätí 24 V.

#### Diskusia výsledkov

Výsledky našich pokusov potvrdzujú teoretické predpoklady autorov Mjasnikova a Pšežeckého.

Prítomnosť kyslíka vo všetkých prípadoch spôsobuje pokles vodivosti kysličníka zinočnatého. Pri ožarení nastáva desorpcia kyslíku a zvýšenie vodivosti až do maximálnej hodnoty avšak po prerušení ožarovania sa kyslík znova naadsorbuje a zníži vodivosť na pôvodnú hodnotu. Vo vá-

O vodíku je známe, že je schopný adsorbovať sa na povrch kysličníka zinočnatého (14). Tým sú podmienené hydrogenačné a dehydrogenačné reakcie katalyzované kysličníkom zinočnatým. Priebeh fotovodivosti metódou striedavého ožarovania v prúde vodíka potvrdzuje túto skutočnosť.

V atmosfére amóniaku a sírovodíka má fotovodivosť komplikovanejší priebeh ako u ostatných plynov. U amóniaku napr. fotovodivosť kysličníka zinočnatého dosahuje maxima a potom znovu klesá. Výška maxima závisí pri tom na dobe styku kysličníka zinočnatého s amóniakom pred ožarovaním tak, že sa pri dlhšom styku zvyšuje. V oboch prípadoch ide pravdepodobne o tvorbu povrchových chemických zlúčenín.

Z grafu na obr. 10 je zrejmé, že najmenší účinok na zníženie vodivosti má za rovnakých podmienok dusík a kysličník uhličitý, najväčší kyslík.

Konečne treba upozorniť na zaujímavý zjav, že v atmosfére kyslíku, resp. vzduchu poklesne vodivosť kysličníka zinočnatého po prerušení ožarovania na nižšiu hodnotu, aká bola pred započatím ožarovania. Podobný zjav sa doteraz pozoroval u niektorých organických polovodičov (15) a vysvetľuje sa vznikom kondenzovaného vodného filmu na povrchu polovodiča, ktorý sa adsorbuje pevnejšie a teda viac znižuje vodivosť ako napr. kyslík.

### Súhrn

V práci sa sledoval priebeh fotovodivosti kysličníka zinočnatého v závislosti na čase v atmosfére vzduchu, kyslíka, vodíka, dusíka, kysličníka uhličitého, amóniaku a sírovodíku, pri čom sa v niektorých prípadoch použila metóda striedavého ožarovania. Výsledky pokusov sú v súhlase s teóriou Mjasnikova a Pšežeckého: plyny, ktoré sa snadno adsorbujú na kysličníku zinočnatom (ako je kyslík a vodík) spôsobujú po prerušení ožarovania prudký pokles vodivosti; plyny, ktoré sa neadsorbujú na kysličníku zinočnatom (ako je dusík a kysličník uhličitý) znižujú po prerušení ožarovania fotovodivosť iba v malej miere.

Okrem toho sa pozorovali komplikovanejšie priebehy vodivosti na kysličníku zinočnatom v amóniaku a sírovodíku, zapríčinené chemisorpciou týchto plynov na kysličník.

### Literatúra

1. Frenkel J. I.: Úvod do theorie kovů, str. 89, SNTL, Praha 1953.
2. Alexejevskij E. V.: ŽRFChO, 60, 1173 (1928).
3. Balandin A. A.: Z. phys. Chem. (B), 9,319 (1930).
4. Hedvall J. A.: Z. phys. Chem. (B), 32,383 (1936).
5. Luyckx A., Bodart J., Rens C.: J. chim. phys., 39,139 (1942).
6. Pisarževskij L. V., Korabeľnik R. K., Rinskaja E. S.: Izv. AN SSSR, 931 (1934).
7. Melnick D. A., Neuringer L. J.: Physic. Rev. (2), 91,229,1/7 (1953).
8. Sikamoto M., Kobajaši S., Išii S.: Physic. Rev. (2),98,552,15/4 (1955).
9. Mjasnikov J. A., Pšežeckij S. Ja.: Problemy kinetiki i kataliza VIII. Elektronnyje javlenija v katalize i adsorbicii (zborník), str. 34, Moskva 1955.
10. Pucejko E. K., Terenin A. N.: Problemy kinetiki i kataliza VIII. Elektronnyje javlenija v katalize i adsorbicii (zborník), str. 53, Moskva 1955.
11. Seitz F., Johnson R.: J. Appl. Phys., 8,246 (1937).

12. Terenin A. N.: Problemy kinetiki i kataliza VIII. Elektronnye javlenija v katalize i adsorbicii (zbornik), str. 17, Moskva 1955.
13. Volkenštein F. F.: Problemy kinetiki i kataliza VIII. Elektronnye javlenija v katalize i adsorbicii (zbornik), str. 79, Moskva 1955.
14. Schwab G. M.: Handbuch der Katalyse IV. B. Heterogene Katalyse, I Viedeň 1943.
15. Vartaňjan A. T., Izv. AN SSSR 16, 169 (1953).

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

### Влияние ультрафиолетового излучения на проводимость оксида цинка

Л. Миличка, В. Гольба

#### Выводы

В работе исследовался процесс фотопроводимости окиси цинка в зависимости от времени в атмосфере воздуха, кислорода, водорода, азота, окиси углерода, аммиака, сероводорода, причем в некоторых случаях использовался метод переменного облучения. Результаты исследования соответствуют теории Мясникова и Пшежецкого; Газы, которые легко адсорбируются на окиси цинка (как кислород и водород), способны после прекращения облучения резко понижению проводимости; газы, которые не адсорбируются на окиси цинка (как например азот и окись углерода) понижают фотопроводимость после прекращения облучения в незначительной степени.

Кроме того наблюдались более сложные изменения на окиси цинка в атмосфере аммиака и сероводорода, вызываемые хемосорбцией этих газов на окисле.

### Der Einfluß der ultravioletten Strahlung auf die Leitfähigkeit des Zinkoxyds

L. Milička—V. Holba

#### Zusammenfassung

In der Arbeit wurde der zeitliche Verlauf der Photoleitfähigkeit des Zinkoxyds in der Luft-, Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Kohlendioxidatmosphäre unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlung untersucht. In bestimmten Fällen wurde dabei die Methode der wechselnden Bestrahlung benutzt. Die Versuchsergebnisse sind im Einklang mit der Theorie von Mjasnikov und Pšežeckij: die Gase, die sich an Zinkoxyd leicht adsorbieren (wie z. B. Sauerstoff und Wasserstoff), verursachen nach der Unterbrechung der Bestrahlung das steile Herabsinken der Leitfähigkeit. Die Gase, die sich an Zinkoxyd nicht adsorbieren (wie z. B. Stickstoff und Kohlendioxid), erniedrigen die Leitfähigkeit nach der Bestrahlung nur wenig.

Außerdem wurden die komplizierteren Verläufe der Photoleitfähigkeit des Zinkoxyds im gasförmigen Ammoniak und Schwefelwasserstoff beobachtet, die durch Chemisorption dieser Gase an die Oberfläche des Oxyds bedingt sind.

## Príspevok k otázke pôsobenia inhibitorov pri korózii kovov

L. MILIČKA, O. NEMČEK

Otázka pôsobenia inhibitorov pri korózii patrí k najdôležitejším problémom protikoróznej ochrany a z teoretického hľadiska sa zaraďuje medzi základné problémy heterogénnej reakčnej kinetiky. Pokiaľ ide o mechanizmus pôsobenia inhibitorov všetky doterajšie názory sa zhodujú v tom, že organické inhibitory, pokiaľ sú koloidnej povahy, adsorbujú sa na katódach galvanických mikročlánkov a spôsobujú zvýšenie prepätia vodíka. Proti všeobecnej platnosti tohoto názoru svedčí skutočnosť, že špecifické pôsobenie inhibitorov organickej povahy je zapríčinené mnohými faktormi, ktoré závisia ako na vlastnostiach uvažovaného kovu (1), tak aj na vlastnostiach elektrolytu (2).

V poslednej dobe sa sústreďuje moderný výskum na zisťovanie podmienok špecifickej adsorpcie pomocou metód fyziky pevných látok (3,4). V nasledujúcej práci je sledovaná súvislosť inhibičných účinkov organických látok, so zmenami elektrolytického potenciálu kovu po pridaní inhibitorov do roztoku. Táto otázka bola dosiaľ len veľmi málo študovaná (5).

Teoretické predpoklady:

Na základe našich predchádzajúcich výskumov (6) spočíva pôsobenie inhibitorov na dvoch základných predpokladoch:

1. S kovem môžu dostatočne rýchle reagovať výlučne iba tie súčasti elektrolytu (ióny, molekuly), ktoré sa nachádzajú v bezprostrednej blízkosti povrchu kovu a ktoré sú teda súčasťou Helmholtzovej elektrickej dvojvrstvy. Táto myšlienka bola v podstate už formulovaná Frumkinom (7) v jeho teórii vodíkového prepätia.
2. Súčasťou elektródovej dvojvrstvy môžu byť nie len ióny, ale aj molekuly povrchove aktívnych látok.
3. Každá zmena zloženia elektródovej dvojvrstvy má za následok zmenu elektrolytického potenciálu kovu.

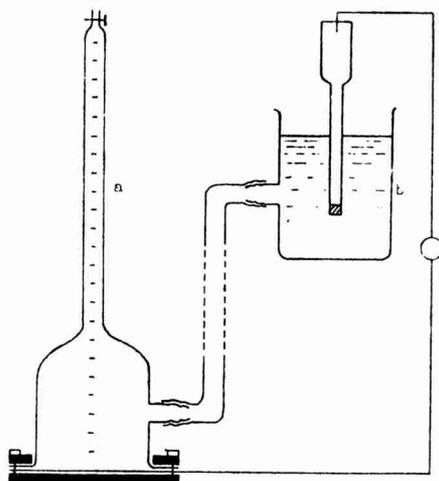
Zloženie elektródovej dvojvrstvy sa môže zmeniť týmito vonkajšími vplyvmi:

- a) energetickými zmenami v kove a úpravou povrchu kovu,
- b) pridaním povrchove aktívnych, alebo molekulárne rozpustených látok do elektrolytu,
- c) pridaním látok, ktoré chemicky reagujú s kovem alebo s elektrolytom,
- d) vnútením nového potenciálu z vonkajšieho prúdového zdroja (katódová ochrana).

V tejto časti práce sa budeme zaoberať predovšetkým vplyvom organických, molekulárne alebo koloidne rozpustených látok na elektrolytický potenciál kovu a na rýchlosť rozpúšťania kovu v kyselinách.

#### Experimentálna časť

Sledovala sa rýchlosť rozpúšťania kovov železa a zinku v kyselinách v závislosti na čase, jednak bez prítomnosti a jednak za prítomnosti niektorých molekulárne, resp. koloidne rozpustených organických látok, pri čom sa súčasne sledoval elektrolytický potenciál skúmaného kovu. Rýchlosť rozpúšťania sa merala stanovením objemu vylúčeného vodíka v kalibrovanej byrete, ktorej dno tvoril skúmaný kov, pripevnený pomocou prstencov z umelej hmoty k plochému zábrusu aparatury (obr. 1). Pri takomto usporiadaní sa vylúčil vplyv hrán a rohov na rozpúšťanie.



Obr. 1. Aparatúra na meranie objemu vylúčeného vodíka s kovom, pripevneným k plochému zábrusu aparatury (časť a). Vyrovnávacia nádobka s kalomelovou elektródou (časť b).

Potenciál kovu sa meral oproti nasýtenej kalomelovej elektróde, umiestenej vo vyrovnávacej nádobke (obr. 1b). Meranie sa prevádzalo vo vzdušnom termostate pri teplote  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Kovy zvolené k pokusom boli technickej čistoty o zložení:

Zloženie zinku v percentách:	Zn	...	99,154 %
	Cu	...	0,562 %
	Pb	...	0,170 %
	Cd	...	0,114 %
Zloženie železa v percentách:	Fe	...	99,565 %
	C	...	0,035 %
	Mn	...	0,30 %
	Si	...	0,05 %
	P	...	0,02 %
	S	...	0,03 %

Celková styčná plocha kovu s elektrolytom bola vždy asi  $20\text{ cm}^2$ . Zinok sa pred meraním zrkadlove vyleštil a odmastil. Železo sa vyčistilo smirkom č. 1 a odmastilo. Ku každému pokusu sa použil vždy nový vzorok kovu. Za korózne prostredie sa použila

kyselina solná a kyselina sírová p. a. a to pre zinok o koncentrácii 1n a pre železo, kde je rýchlosť rozpúšťania asi  $10 \times$  menšia, o koncentrácii 10n. Množstvo elektrolytu, použitého k pokusu bolo 200 ml.

Za inhibitory sa zvolili po viacerých orientačných meraniach rôzne typy organických látok a to: glykokol, mol. váha 75,06, kyselina glutamová m. v. 147,13, sudan III., m. v. 352,38, brucín, m. v. 394,45, želatina a komerčný inhibitor S-9.

Pri každom meraní na tom istom kove sa použila rovnaká koncentrácia inhibitora. Koncentrácie použitých inhibitorov boli: glykokol a kyselina glutamová 10 milimolárna, sudan III. v nasýtenom roztoku, čo odpovedá koncentrácii asi 1 milimól, brucín o koncentrácii 1 milimól, 10 milimól. a 20 milimól., Inhibitor S-9 a želatina o koncentrácii 0,01, 0,1 a 1%-nej.

Ochranný účinok je vyjadrený v percentách, vypočítaných podľa vzťahu:

$$Z = \frac{r_0 - r}{r_0} 100,$$

kde  $Z$  znamená ochranný účinok v %,  $r_0$  rýchlosť rozpúšťania kovu v čistej kyseline a  $r$  rýchlosť rozpúšťania kovu v kyseline s inhibitorom.

## Výsledky

V grafoch na obr. 2–10 sú znázornené všetky základné typy časového priebehu korózie zinku a železa v kyselinách za prítomnosti inhibitorov a bez inhibitorov. Množstvo rozpusteného kovu je uvedené v mililitroch uvoľneného vodíka za normálneho tlaku (1 ml vodíka pri tlaku 1 atm a pri teplote  $20^\circ\text{C}$  odpovedá 2,71 mg rozpusteného zinku, príp. 2,317 mg rozpusteného železa). Účinok inhibitorov je sledovaný iba v prvom štádiu rozpúšťania (u zinku v prvých 40–45 min., u železa po dobu 90 min.), čo odpovedá praktickému použitiu pri odhrdzovaní, morení a pod. Výsledky uvedené v grafoch sú priemerom štyroch meraní.

### 1. Zinok v 1 n $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

Inhibitory glykokol a kyselina glutamová spomalili rozpúšťanie pomerne málo: glykokol na 19,4 %, kyselina glutamová na 58,6 %. Značné účinky prejavil sudan III, ktorý spomalil rýchlosť rozpúšťania na 80,4 %. Popísaným účinkom odpovedá zhruba aj zmena elektrolytického potenciálu: po pridaní glykokolu sa pôvodný potenciál v čistej kyseline podstatne nezmenil, po pridaní kyseliny glutamovej sa posunul maximálne o 20 mV na pozitívnu stranu a po pridaní sudanu III sa potenciál stal maximálne až o 40 mV pozitívnejší.

Inhibičné účinky brucínu.

Brucín prejavil veľké inhibičné účinky. Už 1 milimolárny roztok znížil rozpúšťanie zinku v kyseline sírovej o 73,3 %, 10 milimolárny roztok o 77,2 % a 20 milimolárny roztok o 88,2 %. Inhibičným účinkom brucínu odpovedá aj zreteľný posun pôvodného potenciálu zinku v čistej kyseline ku kladnejším hodnotám: v 1 milimolárnom roztoku maximálne 66 mV, v 10 milimolárnom roztoku o 101 mV a v 20 milimolárnom približne o tú istú hodnotu s klesajúcou tendenciou.

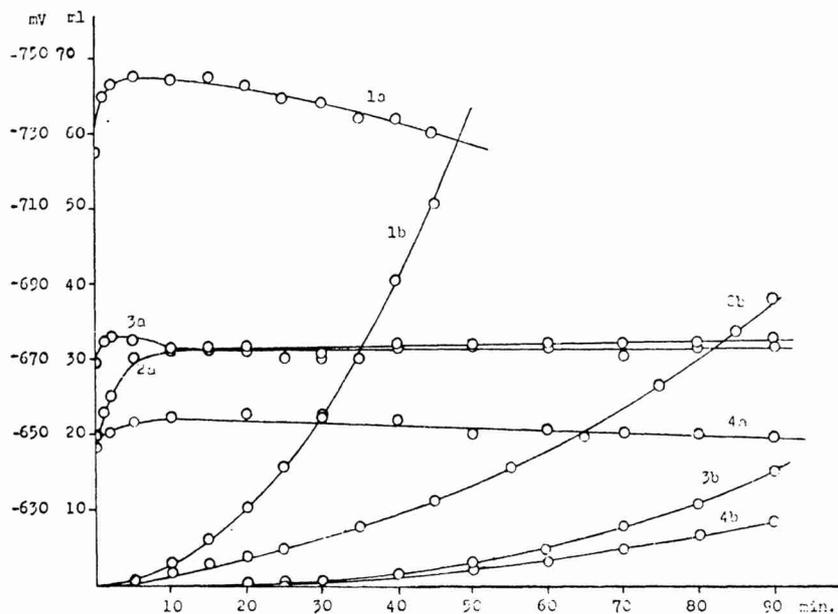
Inhibičné účinky želatiny (grafické znázornenie na obr. 2).

Želatina je známa inhibičnými účinkami: 0,01 % roztok želatiny znížil pôvodnú rýchlosť korózie v čistej kyseline o 77,8 %, 0,1 % roztok o 95,5 % a 1 % roztok o 96,2 %. Maximálny posun pôvodného potenciálu v čistej kys-

line k pozitívnejším hodnotám je nasledovný: v 0,01 % roztoku želatiny o 72 mV, v 0,1% roztoku prakticky o tú istú hodnotu a v 1% o 90 mV.

## 2. Zinok v 1 n HCl:

Glykokol, kyselina glutamová a sudan III mali takmer stimulačné účinky (grafické znázornenie na obr. 3). Rýchlosť rozpúšťania za prítomnosti týchto látok sa oproti rýchlosti v čistom elektrolyte ešte o niečo zvýšila. Na posun potenciálu nemajú tieto látky takmer žiadny vplyv.



Obr. 2. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania zinku:

1. v 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. v 0,01%-nom roztoku želatiny v 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. v 0,1%-nom roztoku želatiny v 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. v 1%-nom roztoku želatiny v 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu zinku (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania zinku.

Inhibičné účinky brucínu (grafické znázornenie na obr. 4).

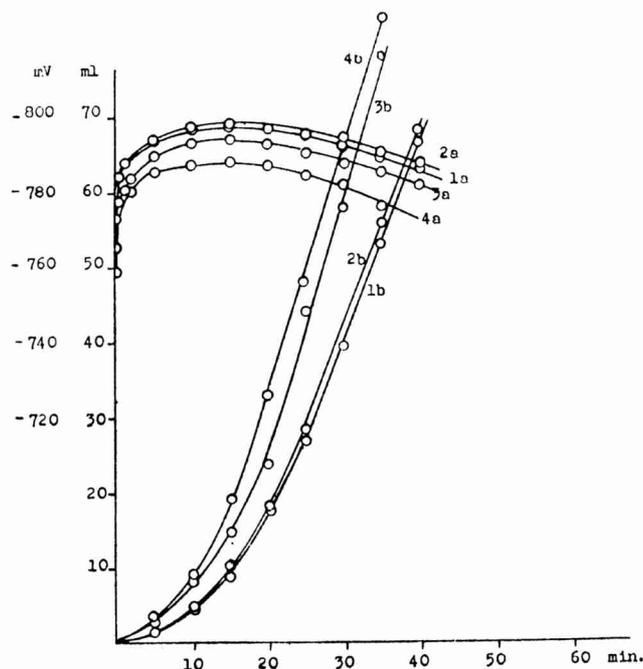
Brucín v 1 milimolárnej koncentrácii nemal takmer inhibičné účinky. V 10 milimolárnej koncentrácii znížil rozpúšťanie o 61,2% a v 20 milimolárnom roztoku sa korózia takmer zastavila avšak až po 40 min. kedy sa pokryl povrch zinku drobnými kryštálkami.

Potenciál sa posuňoval vo všetkých prípadoch maximálne len o 35 mV k pozitívnym hodnotám. Je zaujímavé, že po pridaní brucínu sa rýchlosť rozpúšťania zo začiatku o niečo zvýšila oproti rýchlosti rozpúšťania v čistej kyseline.

Inhibičné účinky želatiny (grafické znázornenie na obr. 5):

želatina v HCl má slabšie účinky ako brucín. Roztok 0,01 % želatiny v kyseline chráni zinok nepatrne, 0,1 % a 1 % roztok chráni zinok na 82 % so stúpajúcou tendenciou.

Maximálny posun potenciálu zinku k pozitívnejším hodnotám oproti potenciálu v čistej kyseline je 50--60 mV. Je zaujímavé, že 0,1 % roztok želatiny posuňoval reprodukovateľne potenciál k pozitívnejším hodnotám ako roztok 1 %-ný.



Obr. 3. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania zinku:

1. v 1n HCl
2. v roztoku 10 milimol. glykokolu v 1n HCl
3. v roztoku 10 milimol. kyseliny glutamovej v 1n HCl
4. v roztoku 1 milimol. sudanu v 1n HCl

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu zinku (oproti NKE pri 20° C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania zinku.

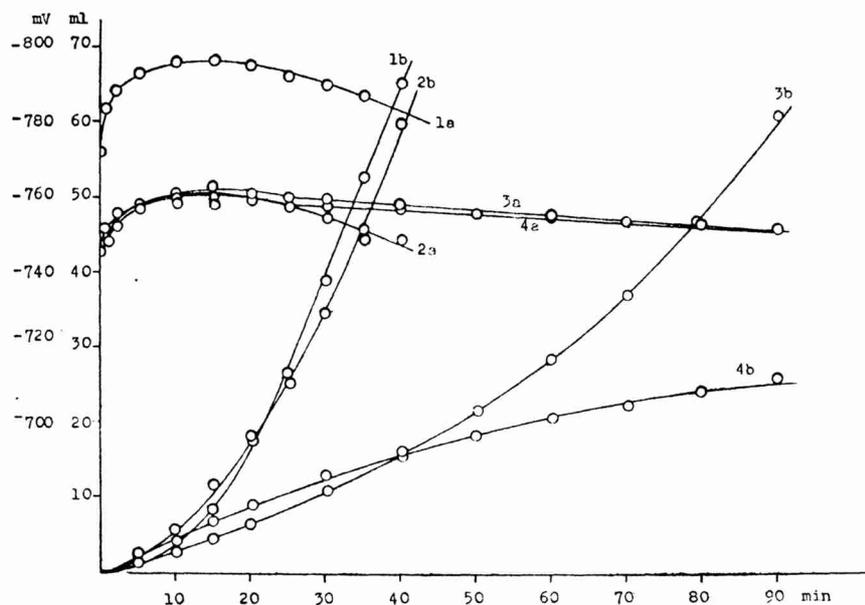
Inhibičné účinky komerčného inhibítora S-9:

Tento inhibítor nemal prakticky vplyv na zmenu rýchlosti rozpúšťania zinku ani na zmenu jeho potenciálu.

3. Železo v 10 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Glykokol takmer neovplyvňuje rýchlosť rozpúšťania železa, ochranný účinok kyseliny glutamovej je 58,2 % a sudanu III 40,5 %.

Potenciál sa za prítomnosti glykokolu oproti potenciálu železa v čistom elektrolyte takmer nezmenil, po pridaní kyseliny glutamovej a sudanu III sa zmenil asi o 40 mV k zápornejším hodnotám.



Obr. 4. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania zinku:

1. v In HCl
2. v roztoku 1 milimol. brucínu v In HCl
3. v roztoku 10 milimol. brucínu v In HCl
4. v roztoku 20 milimol. brucínu v In HCl

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu zinku (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania zinku.

Inhibičné účinky brucínu (grafické znázornenie na obr. 6):

Brucín silne znížil rýchlosť rozpúšťania železa v kyseline sírovej. 1 milimolárny roztok má ochranný účinok 54,5 %, 10 milimolárny 78,5 % a 20 milimolárny 80,9 %.

Potenciál železa sa v prvom prípade posunul o 20 mV k zápornejším hodnotám, v druhom a v treťom prípade bol málo kladnejší ako v základnom elektrolyte.

Inhibičné účinky želatíny (grafické znázornenie na obr. 7):

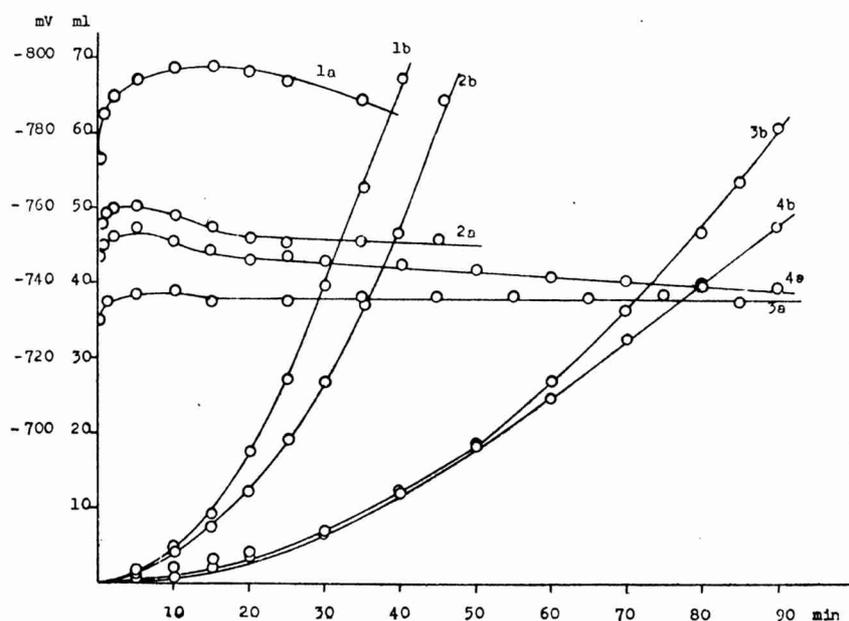
Želatína má značný vplyv na spomalenie rýchlosti rozpúšťania železa v kyseline sírovej 0,01 % roztok želatíny znížil rýchlosť rozpúšťania o 48 % a 1 % až o 93,3 %.

Vo všetkých prípadoch sa potenciál posunul ku kladnejším hodnotám oproti potenciálu železa v čistej kyseline a to maximálne o 80 mV.

Inhibičné účinky komerčného inhibítora S-9 (grafické znázornenie na obr. 8):

Inhibičný účinok je zhruba úmerný koncentrácii inhibítora S-9 a u 1 % roztoku dosahuje maxima ochranného účinku 86 %.

Posun potenciálu ku kladnejším hodnotám je pomerne malý, dosahuje maximálne 37 mV oproti potenciálu v čistom elektrolyte, je však tiež zhruba úmerný koncentrácii inhibítora.



Obr. 5. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania zinku:

1. v 1n HCl
2. v 0,01%-nom roztoku želatíny v 1n HCl
3. v 0,1%-nom roztoku želatíny v 1n HCl
4. v 1%-nom roztoku želatíny v 1n HCl.

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu zinku (oproti NKE pri 20°C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania zinku.

#### 4. Železo v 10 n HCl:

Inhibičné účinky brucínu.

Brucín má v kyseline solnej pomerne slabý ochranný účinok. V 1 milimolárnej koncentrácii pôsobil dokonca takmer stimulatívne, 20 milimolárny roztok znížil rýchlosť rozpúšťania najviac o 35,1%.

Tento inhibítor napriek svojim malým ochranným účinkom spôsoboval zreteľný posun potenciálu železa ku kladným hodnotám, pri čom bol zhruba úmerný koncentrácii pridaného inhibítora.

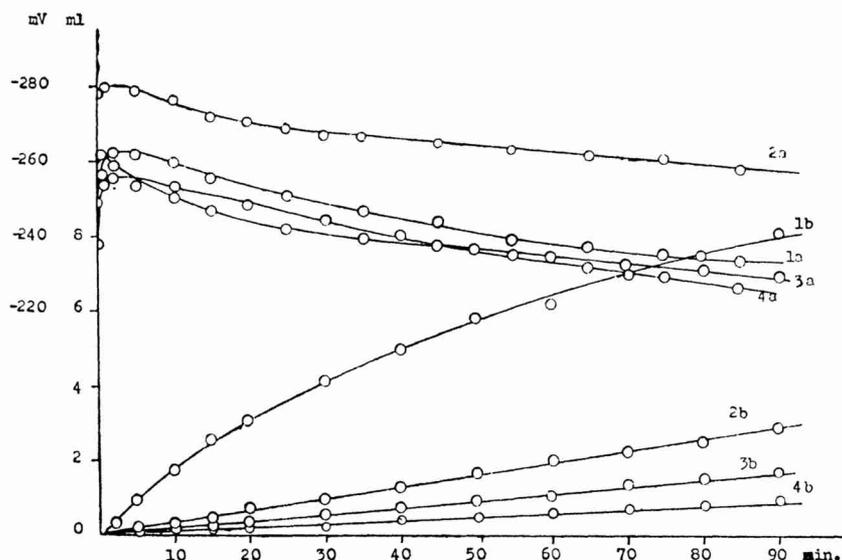
Inhibičné účinky želatíny (grafické znázornenie na obr. 9):

0,01% roztok želatíny už značne znižuje rýchlosť rozpúšťania. Maximálne zníženie rýchlosti spôsobuje 1% roztok a to o 83,8%.

Potenciál sa posunuje zreteľne k pozitívnejším hodnotám, jeho posun je však pri tom väčší v roztoku 0,1%-nom ako v roztoku 1%-nom.

Inhibičné účinky komerčného inhibitora S-9 (grafické znázornenie na obr. 10):

0,01% roztok inhibitora S-9, podobne aj 0,1%-ný roztok majú pomerne malé inhibičné účinky. Ochranný účinok sa stupňuje s koncentráciou inhibitora. 1%-ný roztok prejavil už značný ochranný účinok a to na 89,2%. V priebehu rozpúšťania pokryla sa plocha železa ihličkovitými kryštalkami.



Obr. 6. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania železa:

1. v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. v 1 milimol. roztoku brucínu v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. v 10 milimol. roztoku brucínu v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. v 20 milimol. roztoku brucínu v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu železa (oproti NKE pri 20 °C).

Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania železa.

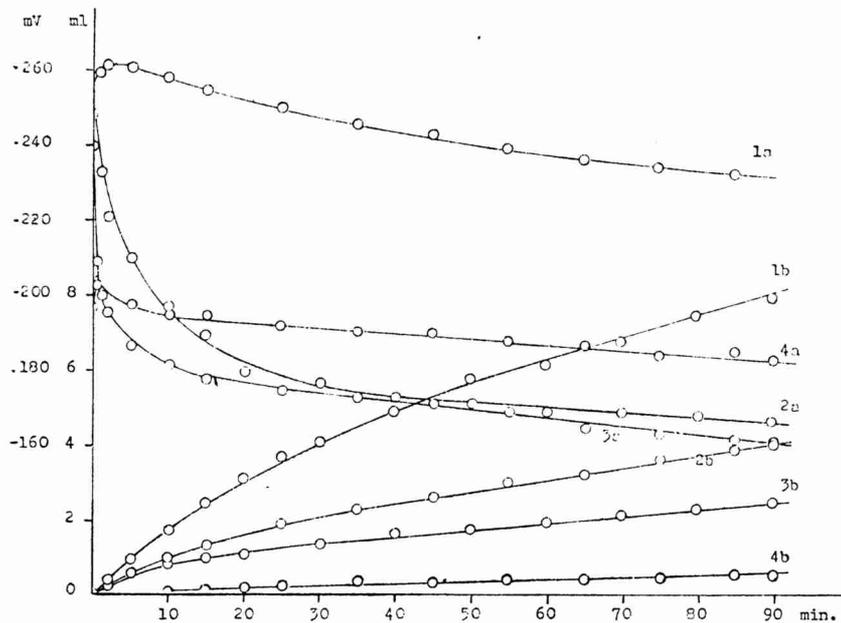
Tabuľka 1

Porovnanie ochranného účinku inhibitorov v % a maximálnej zmeny potenciálu v mV u zinku.

Inhibitor	Konc.	Ochranný účinok		Zmena potenciálu	
		ln H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ln HCl	ln H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ln HCl
Glykokol	10 mmol.	19,4	—	— 4	—
Kys. glutamová	10 mmol.	58,6	—	— 14	—
Sudan III	1 mmol.	80,4	—	8	—
Brucín	20 mmol.	88,2	61	73	33
Želatína	1%	96,2	82	81	46
Inh. S-9	1%	—	—	—	—

Potenciál sa posuval ku kladnejším hodnotám a to v prvých dvoch prípadoch o 13 mV a v poslednom iba o 10 mV, pravdepodobne v dôsledku pokrytia plochy železa kryštalkami.

V tabuľke 1 a 2 sa prehľadne uvádzajú ochranné účinky skúmaných inhibitorov v % a maximálny posun elektrolytického potenciálu, ktoré spôsobili oproti čistému elektrolytu.



Obr. 7. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania železa:

1. v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. v 0,01%-nom roztoku želatiny v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. v 0,1%-nom roztoku želatiny v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. v 1%-nom roztoku želatiny v 10n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu železa (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania železa.

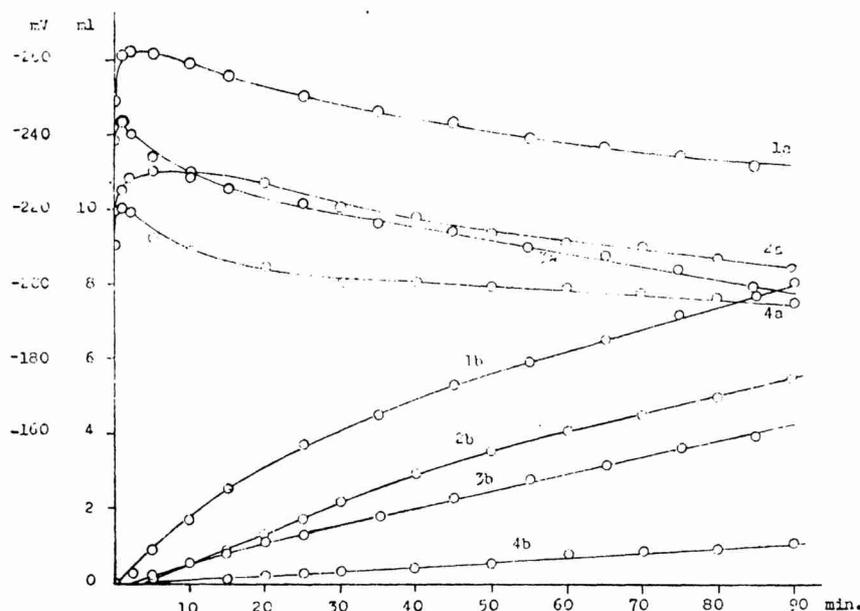
Tabuľka 2

Porovnanie ochranného účinku inhibitorov v % a maximálnej zmeny potenciálu v mV u železa.

Inhibitor	Kone.	Ochranný účinok		Zmena potenciálu	
		1n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1n HCl	1n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1n HCl
Glykokol	10 mmol.	—	31,6	11	12
Kys. glutamová	10 mmol.	58,2	27,0	-47	7
Sudan III	1 mmol.	40,5	52,4	-38	28
Brucín	20 mmol.	80,8	35,1	6	56
Želatína	1 %	93,3	83,3	49	24
Inh. S-9	1 %	86,0	89,2	37	-10

## Diskusia

V literatúre sme našli málo prác venovaných štúdiu zmeny potenciálu kovu vplyvom inhibitorov (5), takže sme nemali možnosť porovnať naše výsledky s inými experimentálnymi údajmi. Výsledky tejto práce v celku potvrdzujú náš predpoklad o súvislosti inhibičného účinku a zmeny elektrolytického



Obr. 8. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania železa:

1. v 10n  $H_2SO_4$
2. v 0,01%-nom. roztoku inhibitora S-9 v 10n  $H_2SO_4$
3. v 0,1%-nom roztoku inhibitora S-9 v 10n  $H_2SO_4$
4. v 1%-nom roztoku inhibitora S-9 v 10n  $H_2SO_4$

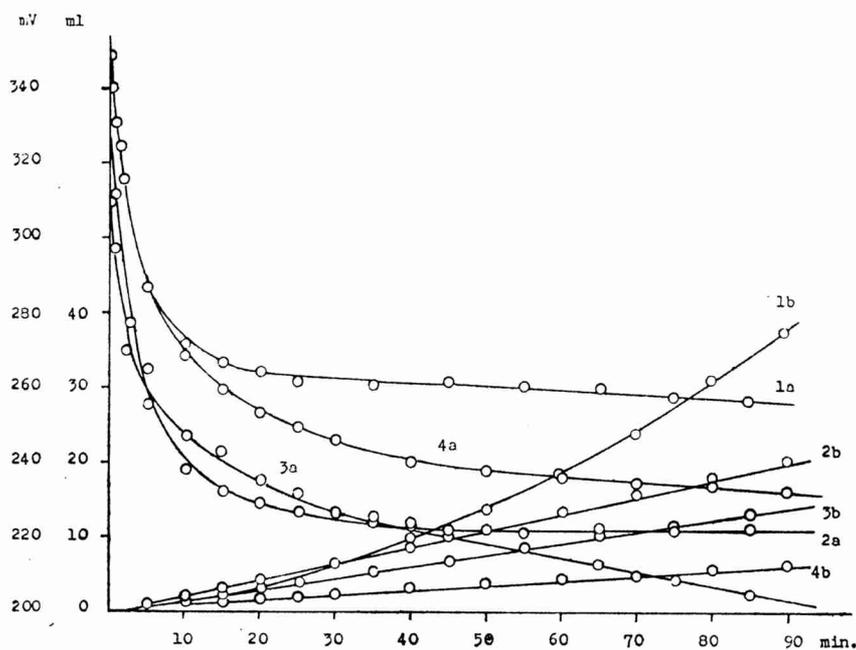
Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu železa (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania železa.

potenciálu: molekuly inhibitora sa adsorbujú na povrch kovu, stávajú sa súčasťou elektródovej dvojvrstvy a tým jednak vytesňujú reaktívne anióny z bezprostrednej blízkosti povrchu a súčasne menia elektrolytický potenciál kovu.

Predpokladajme k vôli jednoduchosti, že adsorbované molekuly, resp. koloidné častice inhibitora nemajú vlastnú elektródovú dvojvrstvu t. j. nemajú vlastný elektrolytický potenciál. Ich adsorpcia musí v zmysle známeho termodynamického pravidla Wo. Ostvalda (8) znižovať potenciálový skok medzi zinkom a elektrolytom. Podľa doterajších experimentálnych výsledkov (9) je zinok vo vodných roztokoch elektrolytov absolútne negatívne nabitý, v dôsledku toho by sa mal posunovať pôsobením inhibitora potenciál k pozitívnym hodnotám. Pri našich meraniach sa vo väčšine prípadov menil

potenciál, u zinku aj u železa k pozitívnym hodnotám; v dvoch prípadoch u zinku a v troch prípadoch u železa posunul sa za prítomnosti inhibitora potenciál aj k pozitívnejším hodnotám vzhľadom k potenciálu v čistej kyselíne.

Z grafov a z tabuliek je vidieť, že vo väčšine prípadov existuje zreteľná paralelita medzi inhibičnými účinkami adsorbovanej látky a zmenou elektro-



Obr. 9.

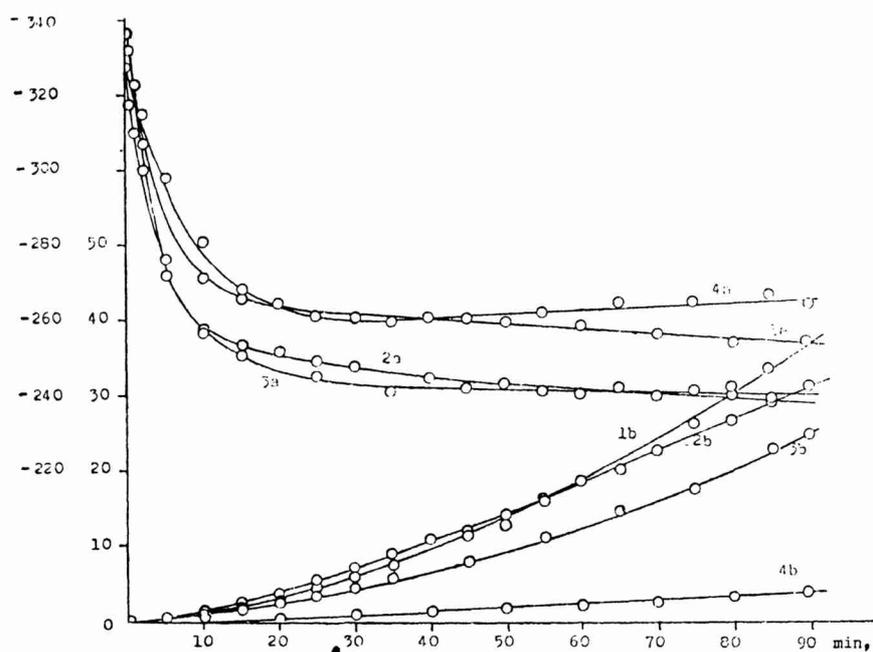
1. v 10n HCl
2. v 0,01%-nom roztoku želatiny v 10n HCl
3. v 0,1%-nom roztoku želatiny v 10n HCl
4. v 1%-nom roztoku želatiny v 10n HCl

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu železa (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania železa.

lytického potenciálu kovu. Je treba však upozorniť na skutočnosť, že adsorpcia určitých molekulárne rozpustených alebo koloidne rozptýlených látok spôsobuje značnú zmenu elektrolytického potenciálu, pri čom však sa korózia značne zrýchľuje. Typickým príkladom tohoto druhu je napr. adsorpcia nitrobenzénu, resp. iných látok s nitro-skupinou v čistej vode na zinku, kedy sa posunuje potenciál o niekoľko desiatok mV ku kladným hodnotám, pri čom adsorbovaná látka má značný korozívny účinok. Tieto prípady možno vysvetliť tak, že adsorbovaná látka je sama schopná reagovať s kovy a že sa teda jedná o chemisorpciu ako sa ešte podrobnejšie vysvetlí v ďalšej práci.

## Súhrn

V práci sa sledovala súvislosť medzi ochranným účinkom niektorých organických inhibitorov pri rozpúšťaní zinku a železa v kyseline sírovej a solnej a zmenou elektrolytického potenciálu týchto kovov po pridaní inhibitora. Ukázalo sa pri tom, že v dôsledku adsorpcie inhibitorov posunuje sa potenciál týchto kovov vo väčšine prípadov k pozitívnejším hodnotám. Zmena po-



Obr. 10. Časový priebeh potenciálu a rozpúšťania železa:

1. v 10n HCl
2. v 0,01%-nom roztoku inhibitora S-9 v 10n HCl
3. v 0,1%-nom roztoku inhibitora S-9 v 10n HCl
4. v 1%-nom roztoku inhibitora S-9 v 10n HCl

Krivky a znázorňujú priebeh potenciálu železa (oproti NKE pri 20 °C).  
Krivky b znázorňujú priebeh rozpúšťania železa.

tenciálu je vo väčšine prípadov úmerná koncentrácii inhibitora. Naše výsledky potvrdzujú tiež zhruba pravidlo, že čím väčší je ochranný účinok inhibitora, tým väčšia je aj zmena potenciálu kovu oproti potenciálu tohože kovu v korozívnom prostredí bez inhibitora. V niektorých prípadoch, najmä u železa sa však vyskytli výnimky. Ochranný účinok skúmaných inhibitorov je vysvetlený tak, že sa tieto adsorbujú na povrch kovu, stávajú sa súčasťou Helmholtzovej elektrickej dvojvrstvy, pri čom vytesňujú agresívne anióny z bezprostrednej blízkosti povrchu kovu a tým spôsobujú zmenu jeho elektrolytického potenciálu.

#### Literatúra

1. Hackerman N., Sudbury J. D.: J. Elektrochem. Soc., 93, 191 (1948).
2. Hoar T. P.: Pittsburgh's International Conference on Surface Reactions, str. 127, Pittsburgh, Corrosion Publishing Co., 1948; Machu W.: Trans. Elektrochem. Soc., 72, 333 (1947).
3. Maxted E. B.: J. Chem. Soc., 1939 (1939).
4. Matyáš Z.: Pokroky fyziky pevných látek I., str. 103, Praha 1954.
5. Rozenfeld I. L.: Zamedliteli korozii v nejčt. sredach, str. 24 a 42, Moskva 1953.
6. Milička L.: ACTA F. R. N. U. COMEN X—XI, 441 (1958); Miadoková M.: ACTA F. R. N. U. COMEN X—XI, 395 (1958)
7. Frumkin A. N.: Z. phys. Chem., 164, 121 (1933).
8. Ostwald Wo.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 10. vyd., str. 121, Dráždany 1927.
9. Frumkin A. N., Bagoekij V. S., Jofa Z. A., Kabanov B. N.: Kinetika elektrodnych processov, str. 31, Moskva 1952.

Do redakcie dodané 7. 8. 1957.

### Дополнение к вопросу о действии ингибиторов при коррозии металлов

Л. Миличка, О. Немчек

#### Выводы

В работе исследовалась связь между предохраняющим действием некоторых органических ингибиторов с помощью растворения цинка и железа в соляной и серной кислотах и изменение электролитического потенциала в этих металлах после прибавления ингибитора. При этом выяснилось, что вследствие адсорбции ингибиторов потенциал этих металлов перемещается в большинстве случаев к положительным величинам. В большинстве случаев изменение потенциала пропорционально концентрации ингибитора. Наши результаты в грубых чертах подтверждают правила, что чем больше предохраняющее действие ингибитора, тем больше изменение потенциала металла по сравнению с потенциалом того же металла в коррозионной среде без ингибитора. В некоторых случаях, а именно, у железа, встретились исключения. Предохраняющее действие наблюдаемых ингибиторов объясняется тем, что ингибиторы адсорбируясь на поверхности металла, становятся частью Гельмгольцева электрического двойного слоя, причем вытесняют агрессивные ионы с непосредственно к ним близкой поверхности металла чем способствуют изменению его электролитического потенциала.

### Beitrag zur Frage der Inhibitorenwirkung bei der Korrosion der Metalle

L. Milička—O. Nemček

#### Zusammenfassung

In der Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen der Inhibitorenwirkung bei der Auflösung von Zink und Eisen in der verdünnten Salz- und Schwefelsäure und zwischen der Veränderung des elektrolytischen Potentials dieser Metalle nach der Zugabe des Inhibitors untersucht. Es zeigte sich dabei, daß infolge der Adsorption der Inhibitoren sich das Potential dieser Metalle in den meisten Fällen zu den positiveren Werten verschiebt. Die Potentialveränderung ist in den meisten Fällen der Konzentration des Inhibitors proportional. Unsere Ergebnisse bestätigen auch im Großen die Regel, daß je größer die Schutzwirkung des Inhibitors ist, um so größer ist auch die Potentialverschiebung gegen das Potential desselben Metalls in dem Korrosionsmittel ohne den Inhibitor. Die Schutzwirkung der untersuchten Inhibitoren wurde so erklärt, daß der Inhibitor sich an die Metalloberfläche adsorbiert, und wird dabei zum Bestandteil der Helmholtzischen elektrischen Doppelschicht, und dichtet dabei die aggressiven Anionen aus der unmittelbaren Nähe der Metalloberfläche ab, was als Folge die Veränderung seines elektrolytischen Potentials hat.



## Maximá na pevných elektródach I

E. MILIČKA

Anomálie na krivkách  $i-E$ , vznikajúce pri elektrolýze s kvapkovou elektródou, známe ako polarografické maximá, sú už po štvrté desaťročie predmetom vedeckého záujmu predovšetkým preto, že ich vznik je sprevádzaný mnohými zaujímavými problémami ako z oboru elektrochémie tak aj z oboru povrchových zjavov.

Doteraz však bolo venované málo pozornosti štúdiu anomálií, vznikajúcich v prípade, že kvapkovú elektródu nahradíme vhodnou elektródou pevnou za analogických podmienok. Štúdium maxim na pevných elektródach naráža na známe experimentálne ťažkosti, ktoré súvisia s nevýhodami pevnej elektródy oproti elektróde kvapkovej a z ktorých najväčšia je reprodukovateľnosť dejov na pevnej elektróde. Napriek tomu je však možno na pevných elektródach pripraviť reprodukovateľne veľký počet anomálií, ktoré majú niektoré podobné vlastnosti ako maximá na kvapkovej elektróde, ako ukázal E. M. Skobec a spolupracovníci (1), (2), (3), (4). Uvedení autori študovali maximá na pevných elektródach predovšetkým z hľadiska použiteľnosti pevných elektród k polarografickej analýze.

V nasledujúcej práci sú sledované niektoré doteraz nepopísané vlastnosti maxim na pevných elektródach, predovšetkým z hľadiska ich súvislosti s maximami na kvapkovej elektróde.

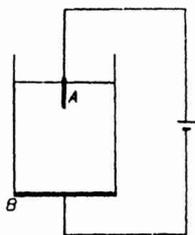
## Experimentálna časť

K pokusom sa použila elektrolytická nádobka, s jednou veľkou nepolarizovateľnou elektródou (B), ktorú tvorila alebo vrstva čistej ortuti, alebo medená platnička o ploche asi  $4\text{ cm}^2$ , zatmelená ako dno nádobky, za katódu (A) slúžil  $2-4\text{ mm}$  dlhý a  $0,5\text{ mm}$  silný hladký platinový alebo medený drôtik. Platinový drôtik bol zatavený do sklenenej trubičky, medený bol voľne ponorený pod hladinu elektrolytu ako je schématicky znázornené na obr. č. 1. (Vhodnú medenú elektródu možno získať napr. z cievkového smaltovaného drôtu, ktorý zbavíme v dĺžke  $2-4\text{ mm}$  izolácie ponorením do horúcej kyseliny mravčej; k pokusom sa nehodia drôtičky s mechanicky poškodeným povrchom.) K registrácii  $i-E$  kriviek sa použil polarograf (Heyrovský typ V 301). Vo všetkých prípadoch sa použili soli o čistote p. a.

## Najdôležitejšie výsledky

1. Maximá na pevných elektródach sú pri opakovanej elektrolýze pomerne dobre reprodukovateľné, ako ukazuje katodické maximim medzi z amoniakálneho roztoku na platinovej elektróde (obr. č. 2), avšak len za podmienky,

že pred každou novou elektrolyzou katódu zbavíme vylúčennej látky, napr. v uvedenom prípade opláchnutím v zriedenej kyseline dusičnej, alebo anodickým rozpustením povlaku tak, že elektródy po elektrolyze spojíme nakrátko (účinnok galvanického článku). Pri mechanickom poškodení alebo i malej zmene povrchu elektródy zmení sa niekedy značne tvar maxima, alebo sa niekedy maximum vôbec neobjaví. Ak pri opakovaní elektrolyzy vylúčený kov neodstránime, tvar maxima sa tiež zmení. Obr. č. 3 predstavuje katodické maximum medi ako v predchádzajúcom prípade a to jednak na čistej platínovej elektróde (krivka a) a na tej istej elektróde pokrytej tenkou vrstvou elektrolyticky vylúčenej medi (krivka b).

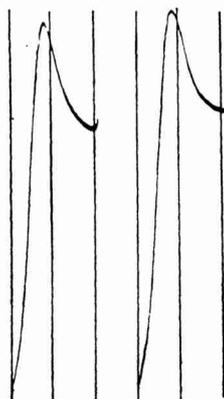


Obr. 1. Usporiadanie elektród pri elektrolyze s pevnou elektródou.

2. Maximá na pevných elektródach sú nezvratné, t. j. neobjavujú sa pri odvetvovaní napätia od vyšších hodnôt k nižším. Nezvratnosť kyslíkového maxima v roztoku KCl na platínovej elektróde je znázornená

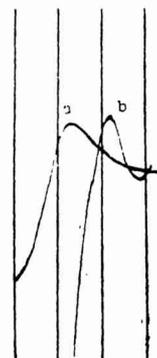
na obr. č. 4. Maximum na kvapkovej elektróde je v uvedenom prípade alebo nezmenené alebo javí iba menšiu zmenu tvaru (hysteréziu) (5).

3. Maximá na pevných elektródach možno potlačiť za podobných podmienok ako maximá na kvapkovej elektróde.



Obr. 2. Katodické maximum medi na pevnej elektróde.

Elektrody: Pt (kat.) — Hg (anóda)  
 Elektrolyt: 5 ml 0,1n  $\text{CuSO}_4$  + 5 ml 0,1n  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  konc. doplnené do 100 ml vodou.  
 200 mV/abs., citl. 1/70, pol. od 0,0 V na vzduchu.

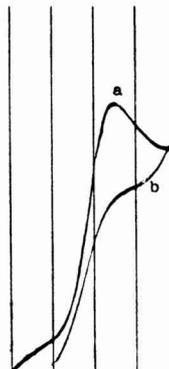


Obr. 3. Katodické maximum medi na pevnej elektróde.

Elektrody: a) Pt (kat.) — Hg (anóda).  
 b) Pt (pomedená) — Hg (anóda).  
 Elektrolyt: 5 ml 0,1n  $\text{CuSO}_4$  + 5 ml 0,1n  $\text{NH}_4\text{OH}$  doplnené do 100 ml vodou  
 200 mV/abs., citl. 1/150, pol. od 0,0 V na vzduchu.

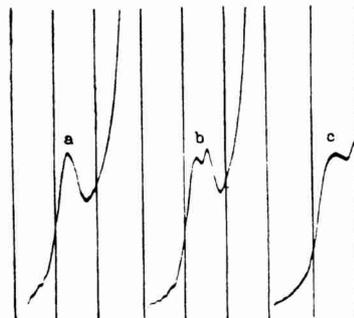
#### a) Potlačovanie maxím adsorpciou molekúl

Prísadou vysokomolekulárnych alebo povrchovo aktívnych látok, špecifických pre dané maximum sa toto znižuje, potlačuje a niekedy sa zmenšuje aj difúzny prúd. Pozoruhodnejší prípad potlačenia maxima je uvedený na



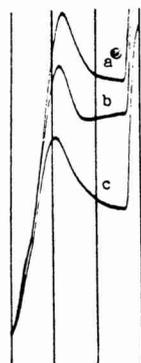
Obr. 4. Nereverzibilnosť kyslíkového maxima na pevnej elektróde.

Elektródy: Pt (kat.) — Hg (anóda).  
 Elektrolyt: 0,005n KCl 200 mV/abs., citl. 1/30, pol. od 0,0 V na vzduchu,  
 a) odvetvované od nižších napätí k vyšším, b) odvetvované od vyšších napätí k nižším.



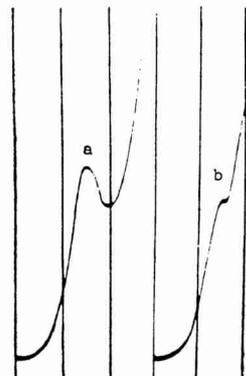
Obr. 5. Potlačenie katodického maxima zinku acetonom.

Elektródy: Cu (kat.) — Cu (anóda).  
 Elektrolyt: 5 ml 0,005n  $ZnSO_4$  + 5 ml 0,1n KCl doplnené do 100 ml vodou.  
 200 mV/abs., citl. 1/100, pol. od 1,2 V v dusíkovej atmosfére.  
 a) maximum pred pridaním acetonu, b) maximum po pridaní 5 kvapiek acetonu, c) maximum po pridaní 10 kvapiek acetonu.



Obr. 6. Potlačenie katodického maxima medi želatínou.

Elektródy: Pt (kat.) — Hg (anóda)  
 Elektrolyt: ako v prípade, popísanom pri obr. 3 200 mV/abs., citl. 1/100, pol. od 0,0 V na vzduchu.  
 a) bez želatíny, b) maximum po pridaní 0,5 ml roztoku želatíny, do 10 ml roztoku, c) maximum po pridaní 1 ml roztoku želatíny do 10 ml roztoku.



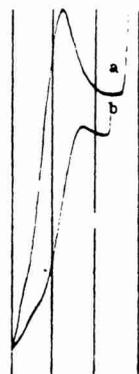
Obr. 7. Potlačenie katodického maxima zinku zvýšenou koncentráciou základného elektrolytu.

Elektrolyt: 5 ml 0,005n  $ZnSO_4$  doplnené 0,1n KCl do 100 ml. Ostatné podmienky ako v prípade obr. 5.  
 a) maximum ako v prípade 5a b) maximum v roztoku: 5 ml 0,005n  $ZnSO_4$  doplnené do 100 ml 1n KCl.

obr. č. 5, kde je znázornené potlačenie katodického maxima zinku v roztoku síranu zinočnatého na medenej katóde acetonom. Maximum, získané v čistom roztoku síranu zinočnatého, po pridaní niekoľkých kvapiek acetonu (krivka *a*) sa zmení v dvojmaximum (krivka *b*) a po ďalšom pridaní acetonu zanikne (krivka *c*). Pri potlačovaní sa však neznižuje vrchol maxima, ale sa zvyšuje pokles prúdu. V iných prípadoch sa však potlačuje vrchol maxima, pri čom nastáva súčasne aj deformácia a znižovanie difúzneho prúdu. Na obr. č. 6 (a, b, c) je znázornené potlačenie maxima medi z amoniakálneho roztoku na platínovej katóde, želatinou. Krivka *b* bola získaná pridaním 1/2 ml a krivka *c* pridaním 1 ml 2% roztoku želatiny k desiatim ml amoniakálneho roztoku, pri čom sa dbalo na to, aby roztok želatiny mal rovnakú koncentráciu amoniakálnej medi. Všeobecne možno povedať, že vo väčšine prípadov je treba k potlačeniu maxim na pevnej elektróde väčšie množstvo povrchovo aktívnych látok ako na elektróde kvapkovej.

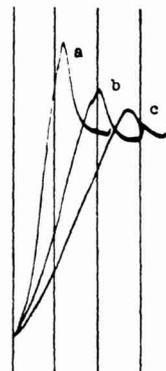
#### b) Potlačovanie zvýšenou koncentráciou cudzích iónov

Maximá na pevných elektródach sa objavujú bežne ešte pri 0,1n koncentrácii základného elektrolytu. Pri vyšších koncentráciách nastáva často



Obr. 8. Potlačovanie katodického maxima medi povrchovo aktívnymi iónmi.

Elektródy: Pt (kat.) – Hg (anóda)  
 Elektrolyt: ako v prípade obr. 3  
 200 mV/abs., citl. 1/70, pol. od 0,0 V  
 a) maximum v čistom elektrolyte, b) po pridaní jednej kvapky konc. NaOH k 10 ml roztoku.



Obr. 9. Potlačovanie katodického maxima vonkajším odporom.

Elektródy, elektrolyt a ostatné podmienky ako v prípade obr. 8.  
 a) bez zvýšenia vonkajšieho odporu,  
 b) vonkajší odpor zvýšený o 6000 ohmov,  
 c) vonkajší odpor zvýšený o 10 000 ohmov.

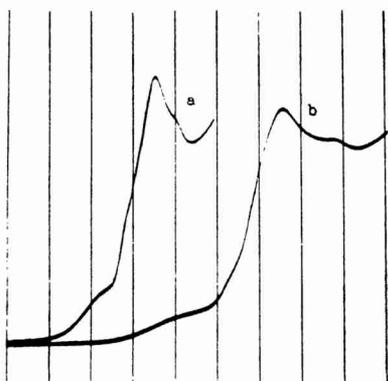
potlačenie. Na obr. č. 7 je znázornené potlačenie katodického maxima zinku zvýšením koncentrácie roztoku KCl. Za prítomnosti vhodných povrchovo aktívnych iónov (ktoré nemajú depolarizačný účinok) nastáva často okrem potlačovania aj zníženie difúzneho prúdu, ako napr. v prípade potlačovania maxima medi z amoniakálneho roztoku na platínovej elektróde jednou kvapkou koncentrovaného NaOH, pridaného k 10 ml roztoku (obr. č. 8).

c) Potlačenie zvýšením vonkajšieho odporu

Pri zvyšovaní vonkajšieho odporu potlačujú sa všetky maximá na pevných elektródach podobne ako maximá na kvapkovej elektróde. Na obr. č. 9 je znázornené potlačovanie katodického maxima medi z amoniakálneho roztoku bez odporu (krivka *a*), odporom 6000 ohmov (krivka *b*) a odporom 10 000 ohmov (krivka *c*). Úplné potlačenie nastane v uvedenom prípade až pri odpore 50 000 ohmov.

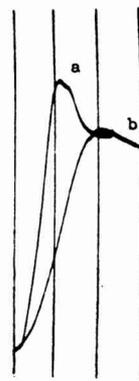
d) Potlačovanie spomalením depolarizačného štádia

Na rozdiel od maxim na elektróde kvapkovej objavuje sa nová možnosť potlačenia maxima na pevnej elektróde a to spomalením depolarizačného štádia, ktoré prakticky uskutočníme alebo spomalením odvetvovania vonkajšieho napätia alebo — pri použití polarografu — znížením napätia, pripadajúceho na jednu otáčku potenciometrického bubna. Na obr. č. 10 je znázornené zníženie vrcholu katodického maxima medi z roztoku síranu meďnatého na platínovej elektróde. Krivka *a* predstavuje maximum pri odvetvovanom napätí 200 mV na otáčku a krivka *b* pri napätí 100 mV na otáčku za tých istých podmienok.



Obr. 10. Potlačovanie katodického maxima medi spomaleným odvetvovaním napätia.

Elektródy: Pt (kat.) — Hg (anóda)  
Elektrolyt: 0,01n CuSO<sub>4</sub>  
a) 200 mV/abs., citl. 1/100,  
b) 100 mV/abs., citl. 1/100,  
pol. od 0,0 V na vzduchu.



Obr. 11. Potlačovanie katodického maxima medi spomaleným odvetvovaním napätia.

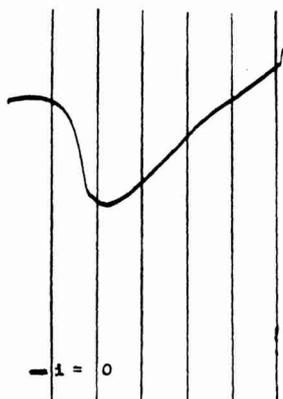
Elektródy a elektrolyt ako v prípade obr. 3.  
a) 200 mV/abs., citl. 1/100,  
b) 100 mV/abs., citl. 1/100.

U katodického maxima medi z amoniakálneho roztoku (obr. č. 11) nastáva za podobných podmienok úplné potlačenie.

4. Anodické maximá: Na pevnej elektróde sa dajú pripraviť aj anodické anomálie, vznikajúce za analogických podmienok ako na kvapkovej elektróde. Na obr. č. 12 je uvedené anodické zníženie prúdu, ktoré vzniká na anóde, tvorenej meďným drôtičkom, elektrolyticky pokrytým veľmi tenkou vrstvičkou

zinku. Ako katóda sa v tomto prípade použila nasýtená kalomelová elektróda. Uvedená anomália odpovedá zníženiu prúdu, pozorovanému za vhodných podmienok aj na kvapkovej elektróde (6).

5. U maxim na pevných elektródach nebolo v žiadnom prípade pozorované vírenie elektrolytu v okolí elektródy.



Obr. 12. Anodická anomália zinku na pevnej elektróde.  
Elektródy: Cu, pozinkovaná (kat.) — Kalomelová el. nas. (anóda).  
Elektrolyt: 0,01n KCl  
200 mV/abs., citl. 1/200, pol. od 0,0 V na vzduchu.

### Zhodnotenie výsledkov

Maximá na pevných elektródach sa líšia od maxim na kvapkovej elektróde predovšetkým v tom, že nie sú spôsobené vírením elektrolytu. Katodické zvýšenie prúdu je umožnené depolarizačným účinkom iónov, nachádzajúcich sa v bezprostrednej blízkosti elektródy pred vytvorením difúznej vrstvy, ako už bolo ukázané v citovaných prácach E. M. Skobeca a spolupracovníkov. Predovšetkým táto okolnosť spôsobuje, že maximá na pevných elektródach sa v niektorých prípadoch (nereverzibilnosť, závislosť na rýchlosti odvetvovaneho prúdu) líšia od maxim na kvapkovej elektróde. Na druhej strane však obidva druhy maxim vykazujú niektoré spoločné vlastnosti. Podrobnejšie vysvetlenie vlastností maxim na pevných elektródach bude podané v nasledujúcej práci.

### Súhrn

Boli pripravené maximá na  $i-E$  krivkách pri použití pevných elektród za rôznych podmienok a ďalej bolo skúmané potlačovanie týchto maxim účinkom povrchove aktívnych látok, spomalením odvetvovania prúdu a zvýšením vonkajšieho odporu.

#### Literatúra

1. Skobec E. M., Kačerova S. A.: Zav. lab. 13, 133 (1947).
2. Skobec E. M., Berenbljum L. C., Atamanenko N. N.: Zav. lab. 14, 131 (1948).
3. Skobec E. M., Turov P. P., Rjabokoň V. D.: Zav. lab. 14, 772 (1948).
4. Skobec E. M., Paňenko I. D., Rjabokoň V. D.: Zav. lab. 14, 1307 (1948).
5. Vavruch I.: Polarografická maxima v theorii i v praxi, Spolek posluchačů inž. chem., Praha 1949.
6. Heyrovský J., Trifonov A.: Chem. listy 49, 763 (1955).

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

### Максимумы на твердых электродах I

Л. Миличка

#### Выводы

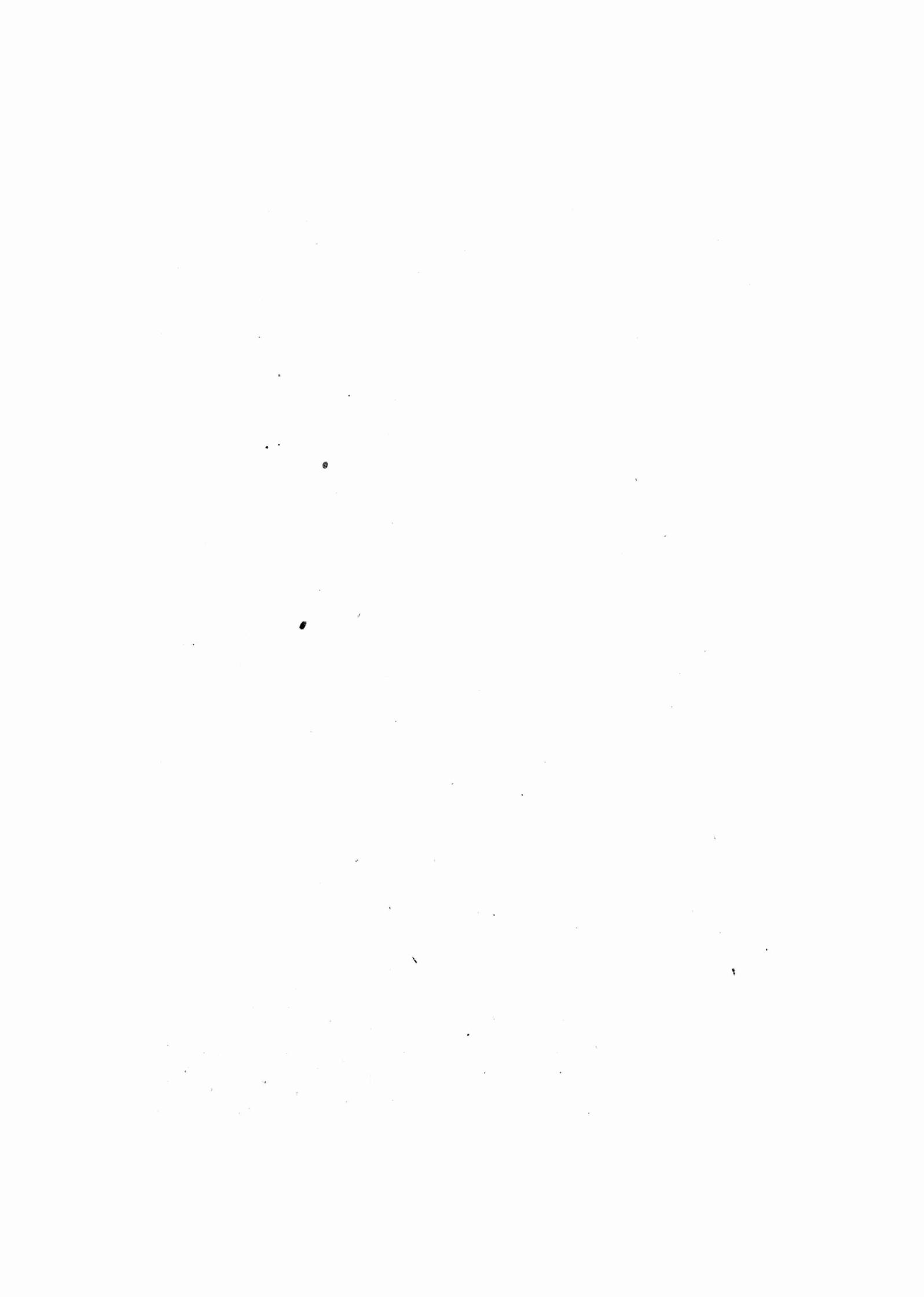
Были выведены максимумы на  $i-E$  кривых при использовании твердых электродов в различных условиях. Дальше наблюдалось перемещение этих максимумов под действием поверхностно-активных веществ с замедленным ответвлением тока и с повышением внешнего сопротивления.

### Maxima an den festen Elektroden I

L. Milička

#### Zusammenfassung

Es wurden die Maxima an den  $i-E$  Kurven bei der Verwendung der festen Elektroden bei verschiedenen Bedingungen untersucht und ferner wurde die Unterdrückung dieser Maxima durch oberflächenaktive Stoffe, durch das Verlangsamen des Spannungsabzweigen und durch die Erhöhung des äußeren Widerstandes untersucht.



## Maxima na pevných elektródach II

L. MILIČKA

V predchádzajúcej práci (1) sa ukázalo, že na pevných elektródach sa dá pripraviť veľký počet anomálií, ktoré sa v mnohom podobajú známym polarografickým maximám na kvapkovej elektróde. Maxima na pevných elektródach nie sú však v nijakom prípade zapríčinené vírením elektrolytu v okolí elektródy, a preto príčinu náhleho zvýšenia prúdu nad prúd limitný (difúzny) treba hľadať inde. Maxima na pevných elektródach skúmal E. M. Skobec a spoluprac. (2 až 5) predovšetkým z hľadiska použiteľnosti pevnej elektródy v polarografii k analytickým účelom. Najdôležitejšie výsledky uvedených autorov sa dajú zhrnúť asi takto:

1. Maxima na pevných elektródach sú iného pôvodu, ako maxima na kvapkovej elektróde. Náhle zvýšenie prúdu nad hodnotu prúdu difúzneho je u týchto maxím spôsobené odčerpávaním depolarizátoru z okolia elektródy v prvej fáze tvorby difúznej vrstvy. Intenzitu vo vrchole maxima nazývajú autori „maximálnym prúdom“. V priebehu tvorby difúznej vrstvy klesá maximálny prúd až na hodnotu prúdu difúzneho, ktorý je daný v obecnom prípade vzťahom:

$$i = \frac{A \cdot D}{d} \cdot nFc,$$

kde  $A$  je plocha polarizovanej elektródy,  $D$  je difúzny koeficient depolarizátora,  $d$  je hrúbka difúznej vrstvy,  $n$  počet elektrónov, zúčastnených na príslušnom elektródovom pochode,  $F$  Faradayov náboj a  $c$  koncentrácia depolarizátora mimo difúznej vrstvy (vo vnútri elektrolytu), pri čom koncentrácia depolarizátora vo vnútri difúznej vrstvy je v tomto krajnom prípade nulová.

2. Na kvapkovej elektróde je v dôsledku jej neustáleho pohybu minimálna difúzna vrstva minimálnej hrúbky a preto kvapková elektróda pracuje vždy v oblasti maximálneho prúdu, t. j. difúzny prúd na kvapkovej elektróde je vždy rovný maximálnemu prúdu. Podobne možno pracovať aj na pevnej elektróde za podmienky, že sa táto pohybuje pri elektrolýze dostatočnou rýchlosťou.

3. K polarografickej elektrolýze možno s výhodou použiť vhodné rotujúce pevné elektródy, ktoré tým, že pracujú v oblasti maximálneho prúdu zvyšujú značne citlivosť polarografickej metódy a vylučujú vznik maxím, spôsobených tvorbou difúznej vrstvy. Za elektródu, ktorá sa svojimi vlastnosťami najviac približuje rtuťovej kvapkovej elektróde (najmä vysokým prepätím vodíku), navrhujú autori amalgamovanú striebornú elektródu.

Úkolom predloženej práce je doplniť doterajšie poznatky o vzniku maxim na pevných elektródach niektorými ďalšími experimentálnymi údajmi.

### A. Naddifúzny prúd

Náhle zvýšenie prúdu v maxime na pevnej elektróde sa neriadi difúznymi zákonmi a preto sa bude prúd, prevyšujúci difúzny prúd na nepohyblivej pevnej elektróde, nazývať prúdom naddifúznym.

Naddifúzny prúd môže byť zapríčinený obecnou dvoma okolnosťami:

1. Redukciou jemnej vrstvy kyslíčnika na povrchu elektródy v prvom štádiu elektrolyzy. Tak vysvetľuje F. Tödt (6) zvýšenie prúdu pri elektrolytickej redukcii kyslíku na pevných elektródach a nazýva toto štádium elektrolyzy „odznívaním prúdu“ („Abklingen“).

2. Vyčerpaním depolarizátoru z bezprostrednej blízkosti povrchu elektródy (v dostatočne zriedených elektrolytoch), pri čom sa na rozhraní elektródy a elektrolytu tvorí difúzna vrstva. Vzhľadom k tomu, že naddifúzny prúd sa objavuje za vhodných okolností v roztokoch všetkých depolarizátorov i v inertnej atmosfére a pri opakovanej elektrolyze, ďalej napr. aj na rtuťovej nepohyblivej elektróde, teda za okolností, pri ktorých je ťažko predpokladať tvorbu oxydu, je vznik naddifúzneho prúdu podľa Tödtovho výkladu sporný, alebo je obmedzený iba na niektoré špeciálne prípady.

Najvyššia hodnota naddifúzneho prúdu vo vrchole maxima

Najvyššia, teoreticky možná hodnota vo vrchole maxima je daná Ohmovým zákonom:

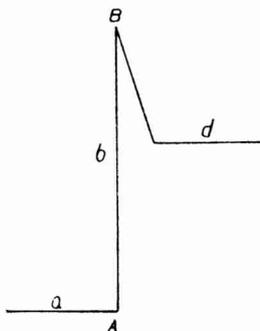
$$i = \frac{E - P}{R}$$

Meraním intenzity vo vrchole maxima ľahko zistíme, že prúd v žiadnom prípade nedosahuje hodnotu, danú Ohmovým zákonom, ale že je oveľa nižší. Okolnosti, ktoré môžu obmedzovať výšku naddifúzneho prúdu sa vyšetrí nasledujúcou úvahou:

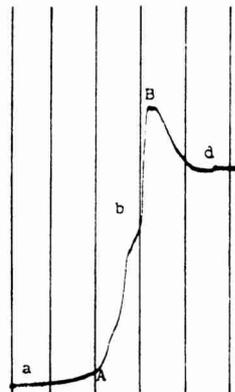
Vzhľadom k tomu, že výška maxima závisí — ako sa ukázalo — na rýchlosti odvetvovania prúdu, je výhodné sledovať v určitých prípadoch vrchol maxima nie na  $i-E$  krivkách, ale na krivkách  $i-t$ . Ak vložíme okamžite na elektródy (v polarografickom usporiadaní, t. j. jedna z nich je veľká nepolarizovateľná a druhá malá dokonale polarizovateľná) v roztoku zriedeného depolarizátoru konštantné napätie a registrujeme napr. pomocou polarografu príslušnú závislosť intenzity na čase, dostaneme krivku, schématicky znázornenú na obr. 1, ktorá súčasne predstavuje určitý krajný prípad maxima na  $i-E$  krivke (porovnaj s týmto skutočné maximum medi na  $i-E$  krivke z roztoku  $\text{CuSO}_4$  na platinovej elektróde, obr. 2). Vetva  $a$  na obr. 1 odpovedá štádiu chemickej polarizácie na  $i-E$  krivke, bod  $A$  predstavuje okamih vloženia konštantného napätia na  $i-t$  krivke, vetva  $b$  predstavuje štádium depolarizácie, bod  $B$  predstavuje vrchol maxima a vetva  $d$  difúzny prúd, ktorý má rovnakú hodnotu na krivkách  $i-t$  aj  $i-E$  za rovnakých podmienok.

Ak sledujeme závislosť maxima naddifúzneho prúdu na  $i-t$  krivke na

výške vloženého napätia, pozorujeme, že nerastie lineárne, ale dosahuje maxima. Ako ukázal Skobec, Turoň a Rjabokoň (3) má výška maxima na nepohyblivej elektróde v závislosti na vloženom napätí podobu polarografickej vlny, t. j. vrchol maxima na  $i-t$  krivke pri okamžitom vložení napätia dosahuje najvyššiu a konštantnú hodnotu, ktorá je úmerná koncentrácii de-



Obr. 1. Časová závislosť intenzity na pevnej elektróde pri konštantnom napätí.  $a$  štádium bez napätia,  $A$  okamih vloženia konštantného napätia,  $b$  štádium depolarizácie,  $B$  vrchol maxima,  $d$  difúzny prúd.



Obr. 2. Maximum medi na  $i-E$  krivke v  $0,01n$   $CuSO_4$  na platínovej katóde (anóda Hg).

$a$  štádium chem. polarizácie,  $A$  rozkladné napätie,  $b$  štádium depolarizácie,  $B$  vrchol maxima,  $d$  difúzny prúd.

polarizátoru, podobne ako výška difúzneho prúdu na rovnakej elektróde. Podľa toho je teda maximálna možná hodnota naddifúzneho prúdu závislá predovšetkým na množstve depolarizátoru, ktorý sa nachádza v bezprostrednej blízkosti elektródy.

Druhou príčinou, ktorá by mohla mať vplyv na maximálnu výšku naddifúzneho prúdu, je prepätie, ktoré sa často objavuje, najmä pri vyšších prúdových hustotách. Vzhľadom k tomu však, že vo väčšine prípadov je závislosť maximálnej výšky naddifúzneho prúdu na koncentrácii depolarizátoru lineárna môžeme usudzovať, že hlavným činiteľom, ktorý rozhoduje o maximálnej výške naddifúzneho prúdu je koncentrácia iónov depolarizátoru v bezprostrednej blízkosti elektródy. Maximálna intenzita naddifúzneho prúdu v prípade dostatočne rýchleho elektródového deja musí byť teda daná vzťahom:

$$i_{\max} = nFm, \quad (1)$$

kde  $m$  je maximálne množstvo gramiónov, prípadne grammolekúl depolarizátora v bezprostrednej blízkosti nepohyblivej elektródy ktoré sa môžu vylúčiť na elektróde za sekundu.

Za určitú dobu, ktorá predstavuje štádium koncentračnej polarizácie, t. j. dobu tvorby difúznej vrstvy o hrúbke  $d$  poklesne hodnota naddifúzneho prúdu z hodnoty  $i_{\max}$  na hodnotu difúzneho prúdu  $i_{\text{dif}}$ , danú podľa Fickovho zákona:

$$i_{\text{dif}} = \frac{AD}{d} \cdot nFa, \quad (2)$$

kde  $a$  je aktivita depolarizátora v bezprostrednej blízkosti elektródy. Hodnota  $i_{\max}$  závisí na viacerých činiteľoch, z ktorých najdôležitejší sú koncentrácia depolarizátora, veľkosť plochy elektródy, energetický stav povrchu elektródy, prítomnosť povrchove aktívnych iónov a molekúl (ktoré nemajú depolarizačné účinky).

Tabuľka 1

Závislosť maximálnej intenzity na  $1 \text{ mm}^2$  na koncentrácii katiónu a na akosti aniónu.

Elektrolyt	$i_{\max}$ / $\text{mm}^2$ v $\mu\text{A}$			
	$10^{-4} \text{ n}$	$10^{-3} \text{ n}$	$10^{-2} \text{ n}$	$10^{-1} \text{ n}$
$\text{CuSO}_4$	0,4	4,1	42,5	430
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,5	4,9	50,1	520
$\text{CuCl}_2$	0,6	5,6	58,7	580

V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty  $i_{\max}$ , pripadajúce na plochu jedného štvorcového milimetra platinovej katódy (anódu tvorila vrstva rtuti), pri rôznych koncentráciách toho istého depolarizátora. Roztoky sa pripravili z reagentii čistoty p. a., porovnávané roztoky mednatých iónov s rôznymi aniónmi boli presne rovnako koncentrované (koncentrácie kontrolované gravimetricky). Hodnoty  $i_{\max}$  sa zistili tak, že na platinovú katódu tvorenú, platinovým drôtikom s hladkým lesklým povrchom o priemere 0,5 mm, dĺžke 5 mm a celkovom vypočítanom povrchu  $8,05 \text{ mm}^2$  sa vkladalo pri  $20^\circ\text{C}$  v dusíkovej atmosfére postupne sa zvyšujúce napätie. Prúdová výchylka po vložení napätia sa merała galvanometrom s krátkou dobou kyvu. Pred vloženíím napätia zakaždým sa musel dokonale obnoviť stav povrchu katódy pred polarizáciou, najlepšie tak, že katóda sa spojila po prerušení prúdu nakrátko s anódou, pri čom pôsobením galvanického článku opačného smeru sa v krátkej dobe rozpustil povlak vylúčeného kovu. Pre každú koncentráciu depolarizátora sa zostrojovala závislosť počiatočnej intenzity na vložení napätia a ustálená hodnota intenzity, ktorá sa už ďalším zvyšovaním napätia nemenila sa považovala za  $i_{\max}$ . Delením tejto hodnoty plochou katódy sa obdržali hodnoty  $i_{\max}$ , pripadajúce na  $1 \text{ mm}^2$ . Hodnoty sú dobre reprodukovateľné len pri použití tej istej elektródy.

Z tabuľky 1 je zrejmé, že hodnoty  $i_{\max}$  sú úmerné koncentrácii depolarizátora (aspoň v oblasti uvedených nízkych koncentrácií) a ďalej, že hodnoty  $i_{\max}$  v roztokoch rovnakých katiónov s rôznymi aniónmi, inak za rovnakých podmienok, sa od seba zreteľne líšia. Najvyššie hodnoty  $i_{\max}$  sú za inak rovnakých podmienok v roztoku chloridu mednatého, nižšie v roztoku octanu a najnižšie v roztoku síranu mednatého. Podľa toho množstvo  $m$  zo vzťahu (1) nezávisí iba na analytickej koncentrácii depolarizátora v roztoku, ale predovšetkým na koncentrácii depolarizátora v bezprostrednej blízkosti elektródy, ktorá je určená špecifickými adsorpčnými silami a závisí aj na akosti druhého iónu. prípadne — ako sa ukáže v ďalšom — aj na akosti molekúl a iných povrchove aktívnych katiónov, pridaných do roztoku.

#### Potlačovanie maximálna pevných elektródach

Ako sme ukázali v predchádzajúcej citovanej práci, dajú sa maximá na pevných elektródach odstrániť alebo potlačiť týmito spôsobmi:

1. Odstránením depolarizátora, spôsobujúceho maximum.

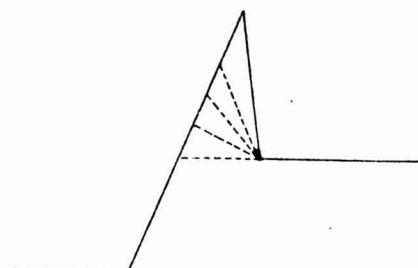
2. Adsorpciou molekúl.
3. Adsorpciou iónov.
4. Spomalením depolarizačného štádia.
5. Vysokým vonkajším odporom.

V ďalšom podrobnejšie rozoberieme mechanizmus jednotlivých spôsobov potlačovania maxim.

### Potlačovanie maxim adsorpciou

Ak pridáme do elektrolytu povrchove aktívnu látku, ktorá sama nepôsobí ako depolarizátor, adsorbujeme sa konkurečne na povrchu elektródy a vytesňujeme ióny depolarizátora z bezprostrednej blízkosti elektródy. Tým sa znižuje hodnota  $m$  zo vzťahu (1), maximálna hodnota naddifúzneho prúdu sa znižuje,

až pri určitom množstve adsorbovanej látky sa naddifúzny prúd neobjaví. V niektorých prípadoch sa adsorbujú povrchove aktívne látky tak silne, že sa zmenší aj difúzny prúd. K potlačeniu maxima na pevnej elektróde je často treba oveľa väčšie množstvo povrchov aktívnej látky, ako pri potlačovaní vírivého maxima na kvapkovej elektróde. Potlačovaniu vrcholu maxima je tiež výhodné sledovať na  $i-t$  krivkách. Na obr. 3 je schématicky znázornené potlačovanie maxima naddifúzneho prúdu na  $i-t$  krivke. Na obr. 4a, b, c, d sú skutočné  $i-t$  krivky, registrované polarograficky pri použití pevnej platínovej elektródy v roztoku 0,001 n KCl,



Obr. 3. Potlačovanie maxima naddifúzneho prúdu adsorpciou molekúl alebo iónov.

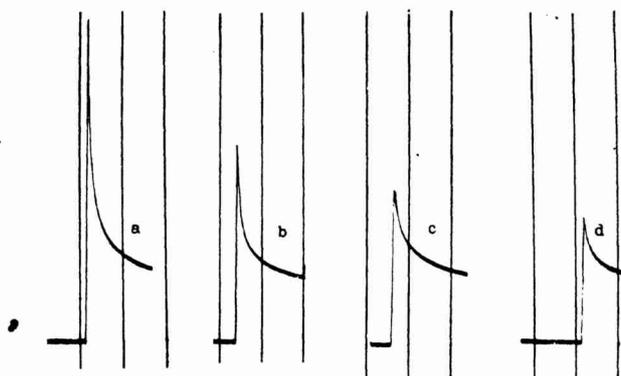
kde depolarizátorom je rozpustený vzdušný kyslík. Ak pridávame do roztoku po 0,5 ml 3%-ného roztoku želatiny znižuje sa maximálna hodnota naddifúzneho prúdu pri rovnakom vložení napätia (obr. 4b, c, d). Hodnota difúzneho prúdu zostáva rovnaká, pretože sa analytická koncentrácia kyslíka pridaním želatiny nemení. Pridaním veľkého nadbytku želatiny maximum zmizne, pri čom sa súčasne znižuje aj difúzny prúd. Skutočnosť, že k potlačeniu maxim na pevných elektródach je treba použiť všeobecne väčšie množstvo povrchov aktívnej látky ako pri potlačovaní vírivých maxim na kvapkovej elektróde možno vysvetliť tým, že na pevnej elektróde sa silne adsorbujú vrstvy depolarizátora, k vytesneniu ktorej je treba veľké množstvo povrchov aktívnej látky.

Zníženie difúzneho prúdu účinkom adsorpcie povrchov aktívnych látok na pevných elektródach je zrejme spôsobené tým, že adsorbovaná látka zväčší v niektorých prípadoch hrúbku difúznej vrstvy, pri čom vytesní ióny depolarizátora do väčšej vzdialenosti od elektródy.

Celkom podobne ako adsorpcia molekúl organických látok pôsobí na potlačovanie maxim na pevných elektródach aj adsorpcia iónov. Cudzie, prednostne sa adsorbujúce ióny, ktoré v použitom rozmedzí vloženia napätia sami nemajú depolarizačné účinky, vytesnia ióny depolarizátora z bezprostrednej blízkosti elektródy a tým zmenšia naddifúzny prúd a dokonca aj difúzny prúd, ako sa ukázalo na  $i-E$  krivkách v predchádzajúcej práci (1).

S touto skutočnosťou sa dobre zhoduje známe pravidlo z polarografie, že ióny, potlačujúce maximum iných iónov, dávajú sami na kvapkovej elektróde veľké maximá (7).

Možno predpokladať, že maximá na pevných elektródach sa dajú potlačovať aj adsorpciou koloidných častíc v roztoku a ďalej, že pri adsorpcii potlačujúcich iónov, molekúl ako aj koloidov platia pravidlá o vplyve mocnenstva iónov a elektrického náboja koloidov podobne ako vo všetkých iných prípadoch.



Obr. 4. Znižovanie maximálnej hodnoty naddifúzneho prúdu na  $i-t$  krivkách adsorpciou: krivka *a* v roztoku 0,01n KCl na vzduchu na platinovej katóde, krivka *b* v roztoku 0,01n KCl + 1/2 ml 3%-ného rozt. želatíny v 0,01n rozt. KCl, krivka *c* ako u krivky *b* + ďalší 1/2 ml rozt. želatíny, krivka *d* ako u krivky *b* + ďalší 1 ml rozt. želatíny, Citlivosť 1/70, vzdialenosť medzi absc. 35 sèk.

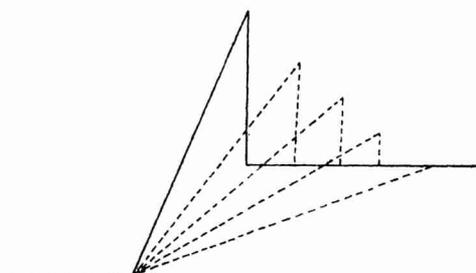
#### Potlačovanie maxim spomalením depolarizačného štádia a zvyšovaním vonkajšieho odporu:

Rýchlosť odvetvovania napätia pri elektrolýze na pevnej nepohyblivej elektróde má vo všetkých prípadoch značný vplyv na výšku maxima a v niektorých prípadoch aj na tvar maxima. Podobný vplyv má aj zaradenie vysokého vonkajšieho odporu do elektrolytického okruhu. Potlačenie maxima spomaľovaním depolarizačného štádia, resp. pri rovnakej rýchlosti odvetvovania zaradením zvyšujúceho sa vonkajšieho odporu je schématicky znázornené na  $i-t$  krivke na obr. 5. Pri spomaľovaní rýchlosti odvetvovania napätia spotrebováva sa postupne depolarizátor adsorbovaný na elektróde, takže výška naddifúzneho prúdu je úmerná dobe odvetvovania napätia ako ukazuje polarograficky registrovaná závislosť na obr. 6a, b, c, d. V prvom prípade (a) sa vložilo napätie 0,5 V na platinovú katódu v roztoku KCl okamžite, v druhom prípade (b) sa odvetvilo to isté napätie plynule za 35 sekúnd, v treťom (c) za 70 sekúnd a v štvrtom (d) za 105 sekúnd.

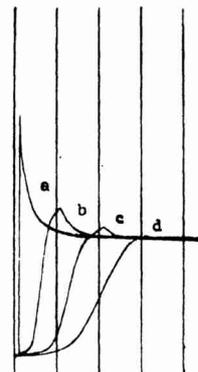
Celkom podobne pôsobí aj zvyšovanie vonkajšieho odporu, kedy sa pri rovnakom odvetvenom napätí znižuje intenzita prúdu v elektrolytickom okruhu, čo má ten istý účinok ako spomaľované odvetvovanie. Zníženie naddifúzneho prúdu je úmerné veľkosti zaradeného vonkajšieho odporu.

## Súhrn

V práci sa podáva vysvetlenie vzniku nadlimitného, resp. naddifúzneho prúdu, vznikajúceho na  $i-t$  krivkách, prípadne na  $i-E$  krivkách pri polarografii na pevných elektródach. Maximálna hodnota naddifúzneho prúdu nezávisí na vloženom napätí, je však úmerná koncentrácii depolarizátora a je daná množstvom depolarizátora, adsorbovaného v elektródovej dvojvrstve pevnej elektródy. Množstvo depolarizátora, adsorbované v jednotkovej ploche dvojvrstvy závisí ako na akosti katiónu tak aj na akosti aniónu depolarizátora a okrem toho závisí aj na akosti a stave povrchu pevnej elektródy a konečne



Obr. 5. Potlačovanie maxima spomalením depolarizačného štádia, resp. zvýšením vonkajšieho odporu.



Obr. 6. Potlačovanie kyslíkového maxima na  $i-t$ , resp. na  $i-E$  krivkách v roztoku 0,01n KCl na Pt katóde:

krivka *a* konštantné napätie 0,5 V vložené okamžite, krivka *b* napätie 0,5 V postupne odvetvené v dobe 35 sek., krivka *c* napätie 0,5 V postupne odvetvené v dobe 70 sek., krivka *d* napätie 0,5 V postupne odvetvené v dobe 105 sek. citlivosť 1/100, vzdialenosť medzi absce. 35 sek.

závisí tiež na prítomnosti povrchové aktívnych molekúl a iónov v roztoku. Je podané vysvetlenie rôznych spôsobov potlačovania maxim na pevných elektródach a to: adsorpciou povrchové aktívnych molekúl a iónov, ďalej spomalením odvetvovania napätia a konečne zvýšením vonkajšieho odporu.

## Literatúra

1. Milička L.: ACTA F. R. N. U. COMEN., X—XI., 425 (1958).
2. Skobec E. M., Kačerova S. A.: Zav. lab. 13,133 (1947).
3. Skobec E. M., Berembljum L. C., Atamanenko N. N.: Zav. lab. 14,131 (1948).
4. Skobec E. M., Turov P. P., Rjabokoň V. D.: Zav. lab. 14,772 (1948).
5. Skobec E. M., Pančenko I. D., Rjabokoň V. D.: Zav. lab. 14, 1307 (1948).
6. Tödt F.: Angew. Chem. 67,266 (1955).
7. Tokstein A.: Theoretická polarografie, str. 242, Praha 1952.

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

## Максимумы на твердых электродах II

Л. Миличка

### Выводы

В работе приводится объяснение возникновения сверхлимитного (или же сверхдиффузионного) тока, образующегося на  $i-t$  кривых или же на  $i-E$  кривых при полярографии на твердых электродах. Максимальная величина сверхлимитного тока не зависит от напряжения, но прямо пропорциональна концентрации деполаризатора и определяется количеством его адсорбированного двойным слоем твердого электрода. Количество деполаризатора адсорбированного на единице поверхности двойного слоя, зависит как от качества катиона, так и от качества аниона деполаризатора, а кроме того зависит от качества твердого электрода и зависит от состояния его поверхности. Далее в работе дано объяснение различных способов перемещения максимумов на твердых электродах адсорбцией активных молекул и ионов, замедленным понижением напряжения и, наконец, увеличением внешнего сопротивления.

## Maxima an den festen Elektroden II

L. Milička

### Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Entstehung des Überdiffusionsstromes an den  $i-t$ , bzw. an den  $i-E$  Kurven bei der Polarographie an den festen Elektroden untersucht. Der maximale Wert des Überdiffusionsstromes ist von der an die Elektroden angelegten Spannung unabhängig, ist aber der Konzentration des Depolarisators proportional und wird durch die Adsorption des Depolarisators in die Elektrodendoppelschicht der festen Elektrode bedingt. Die Menge des in der Einheitsfläche der Elektrode adsorbierten Depolarisators hängt wie von der Qualität des Kations, also auch des Anions und außerdem von der Qualität und dem Oberflächenzustand der festen Elektrode und endlich auch von der Anwesenheit der oberflächenaktiven Molekeln und Ionen in der Lösung ab. Es werden verschiedene Unterdrückungsarten der Maxima an den festen Elektroden erklärt, und zwar: durch Adsorption von oberflächenaktiven Molekeln und Ionen, weiter durch das Verlangsamen des Spannungsabzweigens und endlich durch die Erhöhung des äußeren Widerstandes.

## Príspevok k štúdiu nevírivých maxím na kvapkovej elektróde

L. MILIČKA

Doteraz sa venovala pozornosť výskumu nevírivých maxím, vznikajúcich na  $i-E$  krivkách predovšetkým v dôsledku katalytického zníženia prepätia vodíka, či už látkami anorganickými (1) alebo látkami organickej povahy (2). Úlohou predloženej práce je ukázať, že určitý druh nevírivých maxím sa objavuje za vhodných okolností aj v roztokoch iných depolarizátorov. Tento druh maxím je rovnakého pôvodu ako maxímá objavujúce sa na  $i-E$  krivkách pri použití pevných elektród (3, 4, 5).

### Pokusná časť

Polarograficky sa registrovali jednak  $i-t$  závislosti<sup>1)</sup> pri konštantnom vložnom napätí, ktoré sa volilo tak, aby prevyšovalo rozkladné napätie skúmaného elektrolytu medzi Hg elektródami a aby pri tom nenastal súčasne elektrolytický rozklad depolarizátora o vyššom rozkladnom napätí a ďalej sa registrovali  $i-E$  závislosti na kvapkovej elektróde. K zostrojeniu príslušných závislostí na pevných elektródach sa použila pevná elektróda, tvorená platinovým drôtkom o dĺžke 3 mm a hrúbke 0,3 mm, zatavená do sklenenej trubice. Anódou bola vo všetkých prípadoch čistá ortuť. K registrácii kriviek sa použil polarograf Heyrovský typ V 301 s časovou vzdialenosťou medzi abscisami presne 35 sekúnd. Všetky použité chemikálie sú čistoty p. a. Presnosť udaných koncentrácií sa v nutných prípadoch kontrolovala gravimetrickým stanovením katiónov.

### Výsledky a diskusia

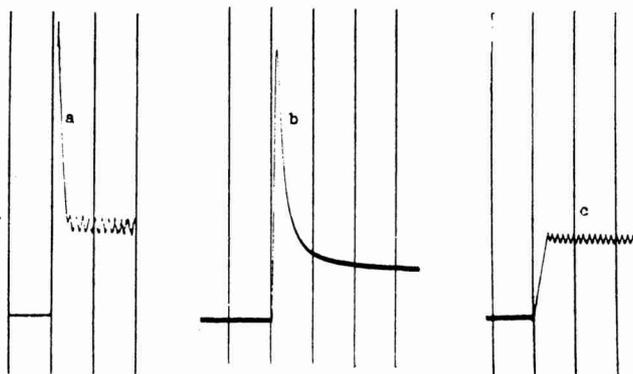
#### A. Štúdium $i-t$ závislostí na kvapkovej elektróde.

Pri vložení konštantného napätia na kvapkovú elektródu v roztokoch dostatočne zriedených depolarizátorov má  $i-t$  závislosť dvojaký základný priebeh:

1. Intenzita v okamžiku vloženia konštantného napätia vzrastie k maximu a v zlomku sekundy, niekedy však aj v niekoľkých sekundách poklesne na hodnotu limitného (difúzneho) prúdu. Dostaneme  $i-t$  krivku s maximom (obr. 1a).
2. Intenzita pomaly vzrastá a ustáli sa na hodnote prúdu limitného (difúzneho). Dostaneme  $i-t$  krivku bez maxima (obr. 1c).

<sup>1)</sup> Nie sú totožné s bežne v polarografii označovanými  $i-t$  závislosťami na jednej kvapke.

Prvý typ  $i-t$  krivky je charakteristický pre ľubovlnú pevnú elektródu v každom dostatočne zriedenom depolarizátore (obr. 1b). Na kvapkovej elektróde pri katodickej polarizácii kvapky v anorganických elektrolytoch dostaneme tento typ  $i-t$  krivky pomerne zriedka a to predovšetkým v elektrolytoch s povrchovo aktívnymi aniónami ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  a pod.). V roztokoch



Obr. 1. Závislosť intenzity na čase:

- typ a) pri katodickej polarizácii na kvapkovej elektróde, tvorenej 0,005%-nou amalgamou medi v amóniakálnom roztoku síranu meďnatého,  
 typ b) na ortuťovej nepohyblivej elektróde v tom istom roztoku,  
 typ c) na ortuťovej kvapkovej elektróde v 0,01n KCl (depolarizátor vzdušný kyslík).  
 Konštantné vložené napätie vo všetkých prípadoch,  $E = 0,8 \text{ V}$ .

s povrchovo inaktívnymi aniónami dostaneme tento typ krivky v niektorých prípadoch iba pod podmienkou, že miesto ortuťovej kvapkovej elektródy použijeme kvapkovú elektródu, tvorenú zriedenou amalgamou (0,002% až 0,01%-nú), ktorej súčasťou je kov. chemicky totožný s iónami depolarizátora.

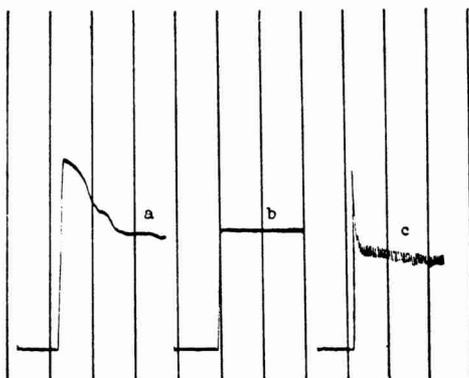
Druhý typ  $i-t$  krivky bez maxima sa objavuje v elektrolytoch s povrchovo inaktívnymi aniónami ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  a pod.) za neprítomnosti povrchovo aktívnych aniónov.

Na obr. 2a, b, c sú znázornené  $i-t$  závislosti na ortuťovej kvapkovej elektróde v roztoku čistého chloridu meďnatého, síranu meďnatého a síranu meďnatého v 0,01n KCl. Koncentrácia kationov medi je vo všetkých prípadoch presne 0,01 n.

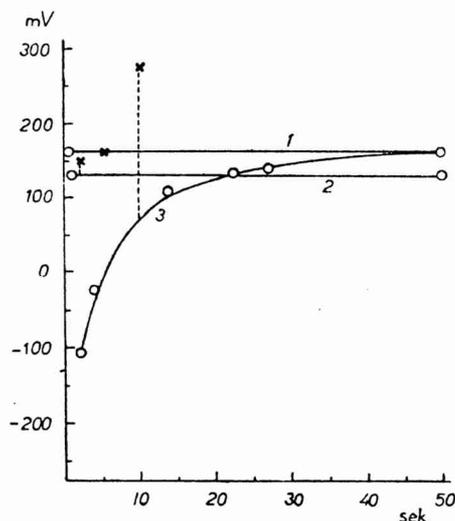
Z popísaného pokusu je zrejmé, že chloridové ióny usnadňujú vznik  $i-t$  krivky s maximom. Príčinou vymiznutia maxima na  $i-t$  krivke nemôže byť spomalenie príslušnej elektródovej reakcie, pretože ustálenie maxima na  $i-t$  krivke za tých istých podmienok na pevnej ortuti prebehne v dobe značne kratšej, ako je doba trvania jednej kvapky. Sama elektródová reakcia je dostatočne rýchla. Príčinu vymiznutia maxima na kvapkovej elektróde je treba zrejme hľadať v rôznej rýchlosti adsorpcie iónov depolarizátora na kľudnú a kvapkovú elektródu.

Zdrojom prúdu v maxime  $i-t$  krivky môžu byť, podobne ako na nepohyblivých pevných elektródach ióny depolarizátorov, nachádzajúce sa v bezprostrednej blízkosti povrchu kvapkovej elektródy pred vytvorením difúznej

vrstvy. Zatiaľ čo na pevnej elektróde (včítane nepohyblivú Hg elektródu) je dosť času na vytvorenie adsorbovanej vrstvy depolarizátora a dostaneme vždy  $i-t$  krivku s ostrým maximom, u kvapkovej elektródy rozhoduje o zložení k povrchu priliehajúcej vrstvy depolarizátora rýchlosť príslušného adsorpčného



Obr. 2. Závislosť intenzity na čase na ortuťovej kvapkovej elektróde:  
a) v roztoku 0,01n CuCl<sub>2</sub>, b) v roztoku 0,01n CuSO<sub>4</sub>, c) v roztoku 0,01n CuSO<sub>4</sub> v 0,1n KCl  
Konštantné vložené napätie vo všetkých prípadoch,  $E = 0,8 \text{ V}$ , citl. 1/1000, v dusíkovej atm.



Obr. 3. Závislosť elektrolytického potenciálu nepolarizovanej ortuťovej kvapkovej elektródy na dobe kvapky (pri súčasnom znižovaní prietokovej rýchlosti):

1. v roztoku 0,01n CuCl<sub>2</sub>
2. v roztoku 0,01n CuSO<sub>4</sub> v 0,1n KCl
3. v roztoku 0,01n CuSO<sub>4</sub>

\* Elektrolytické potenciály nepolarizovanej ortuťovej elektródy.  
Potenciály merané oproti NKE pri 20 °C.

procesu, podmienená predovšetkým zložením elektrolytu a dobou trvania kvapky. Ak predpokladáme, že adsorbované katióny v bezprostrednej blízkosti povrchu elektródy sú súčasťou Helmholtzovej dvojvrstvy, môžeme adsorpčný proces sledovať potenciometricky tak, že meráme elektrolytický potenciál kvapkovej elektródy v závislosti na dobe kvapky. Ako je zrejmé z grafického znázornenia tejto závislosti na obr. 3 v roztoku 0,01n CuSO<sub>4</sub> vzrastá potenciál so zväčšujúcou sa dobou kvapky, avšak ani pri najväčšej dosiahnuteľnej dobe kvapky nedosiahne potenciálu kludnej ortuti. K ustáleniu dvojvrstvy na ortuti v roztoku síranu meďnatého je treba čas, prevyšujúci dobu trvania jednej kvapky na bežne používaných polarografických kapilárach. V roztoku chloridu meďnatého nezávisí potenciál na dobe kvapky<sup>1)</sup> (obr. 3). (Meranie elektrolytických potenciálov sa previedlo elektronkovým voltmetrom s citlivosťou 1 mV oproti NKE pri 20 °C. V grafe sú uvedené najvyššie hodnoty potenciálov, dosiahnuté tesne pred utrnutím kvapky.)

U oboch roztokov ide zreteľne o rôzne rýchle prípady chemisorpcie: ortuť i vo veľmi zriedených roztokoch chloridu meďnatého vstupuje do chemickej reakcie, ktorej konečnými splodinami sú chlorid meďný a kalomel. V roztoku síranu meďnatého prebieha analogická reakcia veľmi neochotne; iba v najkoncentrovanejších roztokoch síranu meďnatého pokryje sa povrch ortuti vrstvičkou síranu ortuťnatého a reakcia sa zastaví.

Z týchto výsledkov je zrejmé, že vymiznutie maxima na  $i-t$  krivke na ortuťovej elektróde v roztoku síranu meďnatého je spôsobené veľmi pomalou adsorpciou katiónu meďi na povrch kvapky a ďalej, že povrchove aktívne anióny môžu mať vplyv na rýchlosť adsorpcie katiónov.

Na amalgamovej kvapkovej elektróde je adsorpcia iónu, chemicky totožného s kovom amalgámy v niektorých prípadoch dostatočne rýchla aj za prítomnosti povrchove aktívnych aniónov. Rýchla adsorpcia je v tomto prípade spôsobená známou ľahkou adsorbovatelnosťou iónov na vlastný kovový povrch. Analogicky možno vysvetliť aj prechodné prevýšenie prúdu nad maximum pri náhlom vložení napätia na ortuťovú kvapkovú elektródu v roztokoch dusičnanu ortuťnatého, pozorované M. Dillingerom (6), kde inakšie vzniká na  $i-E$  krivkách maximum vírivé.

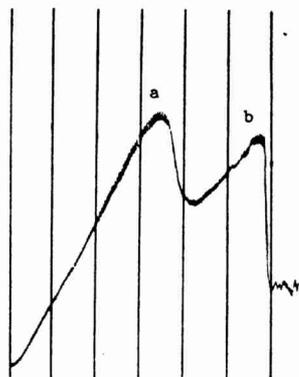
#### B. Maximá na $i-E$ krivkách.

V každom depolarizátore, v ktorom možno pripraviť na kvapkovej elektróde  $i-t$  krivku s maximum, objavujú sa za vhodných podmienok maxima aj na  $i-E$  krivkách. Vznik a výška tohoto typu maxima závisí predovšetkým na rýchlosti odvetvovania napätia: pri značnej rýchlosti odvetvovania môžu dávať adsorbované ióny depolarizátora po určitú dobu vyšší prúd ako je prúd difúzny; pri dosť pomalom odvetvovaní napätia tvorí sa difúzna vrstva pozvoľným odčerpávaním depolarizátora z bezprostrednej blízkosti kvapky a maximum nevzniká, alebo je podstatne znížené.

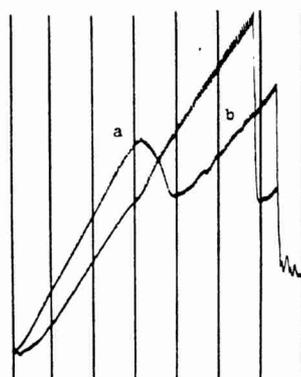
Na obr. 4a je zobrazené nevírivé maximum, objavujúce sa na  $i-E$  krivke v roztoku 0,01 n CuCl<sub>2</sub> len pri značných, v klasickej polarografii neobvyklých rýchlostiach odvetvovania napätia (0,7 V na ot.). Maximum je tvarom olišné od vírivého maxima na teže krivke (obr. 4b).

<sup>1)</sup> Doba kvapky je riadená zmenou výšky rezervoáru, je teda doprevádzaná súčasne zmenou prietokovej rýchlosti ortuti.

Na obr. 5a a 5b sú znázornené  $i-E$  krivky v roztoku  $0,01n \text{ CuCl}_2$  a  $0,01n \text{ CuSO}_4$  za rovnakých podmienok: na  $i-E$  krivke v roztoku síranu mednatého nevírivé maximum nevzniká.



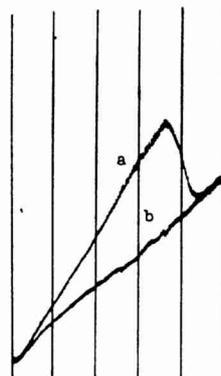
Obr. 4. Anomálie na krivke  $i-E$  pri katodickej polarizácii na kvapkovej elektróde v roztoku  $0,01n \text{ CuCl}_2$ : a) nevírivé maximum, b) vírivé maximum. V oboch prípadoch polarografované pri  $0,7V$  na ot., citl.  $1/1000$ , v dusíkovej atm.



Obr. 5. Porovnanie  $i-E$  závislosti pri katodickej polarizácii na ortuťovej kvapkovej elektróde v roztoku  $0,01n \text{ CuCl}_2$  (krivka a s nevírivým maximom) a v roztoku  $0,01n \text{ CuSO}_4$  (krivka b bez nevírivého maxima). V oboch prípadoch polarografované pri  $0,7V$  na ot., citl.  $1/1000$ , v dusíkovej atm.

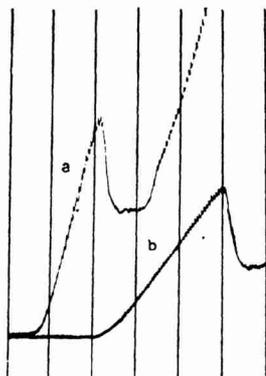
Nevírivé maximum na kvapkovej elektróde sa neobjavuje pri odvetvovaní napätia od vyšších hodnôt k nižším, podobne ako na pevných elektródach (obr. 6a, 6b), v dôsledku vyčerpania adsorbovaných iónov depolarizátora. Nevírivé maximá sa ďalej líšia od vírivých tým, že nie sú čo do tvaru dokonale reprodukovateľné a ďalej, že sa nedajú potlačovať stopami povrchovo aktívnych látok, zrejme v dôsledku pevnej väzby adsorbovaného depolarizátora na povrch kvapky, resp. pevnej elektródy.

V niektorých elektrolytoch sa nevírivé maximá objavujú už pri rýchlostiach odvetvovania napätia, bežných v klasickej polarografii. Na obr. 7a je znázornené maximum v roztoku  $0,01n \text{ PbCl}_2$  pri napätí  $0,2V$  na ot. Maximum má charakteristickú známku nevírivého maxima: jeho výška sa so zvyšovaním napätia na otáčku potenciometra zvyšuje práve tak ako u maxima na pevnej elektróde (obr. 8a, 8b). Známe vírivé maximá sa chovajú v tomto smere opačne, t. j. pri zvyšovaní rýchlosti odvetvovania napätia sa zreteľne znižujú.

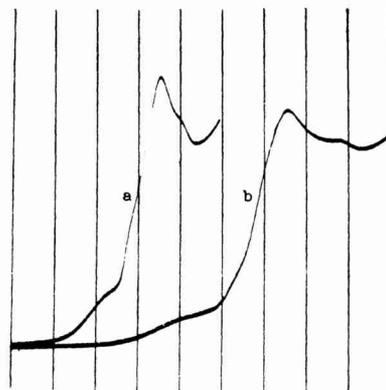


Obr. 6. Vymiznutie nevírivého maxima (a) pri spätnej polarizácii (b) na kvapkovej ortuťovej elektróde v roztoku  $0,01n \text{ CuCl}_2$  pri  $0,7V$  na ot., citl.  $1/1000$ , v dusíkovej atm.

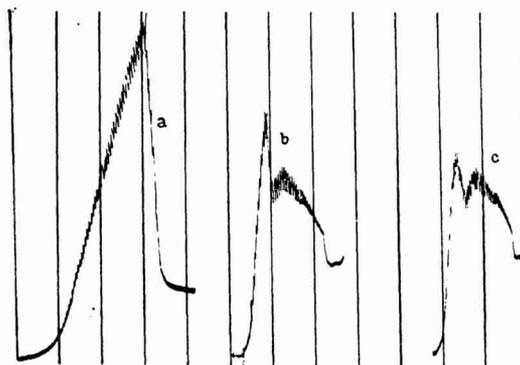
Na obr. 9a je znázornené jednak klasické kyslíkové maximum pri bežných rýchlostiach odvetvovania (0,2 V na ot.), na obr. 9b je to isté maximum pri veľkej rýchlosti odvetvovania (0,7 V na ot.). Ešte viac vynikne zníženie pri polarizácii pri odvetvovaní napätia od vyšších hodnôt k nižším (obr. 9c).



Obr. 7. Nevírivé maximá na  $i-E$  krivkách:  
a) Na ortuovej kvapkovej elektróde pri katodickej polarizácii v roztoku 0,01n  $PbCl_2$  pri 0,7 V na ot., citl. 1/2000, v dusíkovej atm., b) za rovnakých podmienok pri 0,2 V na ot.



Obr. 8. Nevírivé maximá na  $i-E$  krivkách:  
a) na pevnej platínovej elektróde v roztoku 0,01n  $CuSO_4$  pri 0,2 V na ot., citl. 1/100, na vzduchu, b) za rovnakých podmienok pri 0,1 V na ot.



Obr. 9. Znižovanie vírivých maxím na  $i-E$  krivkách pri veľmi rýchlom odvetvovaní napätia:  
a) normálne kyslíkové maximum na ortuovej kvapkovej elektróde pri katodickej polarizácii, pri 0,2 V na ot., citl. 1/50, b) maximum kyslíku pri 0,7 V na ot., citl. 1/50, c) maximum kyslíku pri 0,7 V na ot., pri odvetvovaní napätia od vyšších hodnôt k nižším, citl. 1/50)

## Súhrn

Na polarografických  $i-E$  krivkách je možno za vhodných okolností pripraviť nevírivé maximá, ktoré majú podobné vlastnosti ako maximá, objavujúce sa na  $i-E$  krivkách pri použití pevných elektród: ich výška závisí na rýchlosti odvetvovania napätia, neobjavujú sa pri spätnej polarizácii a ťažko sa potlačujú povrchove aktívnymi látkami. Ich vznik je podmienený dostatočne rýchlou adsorpciou depolarizátora na povrch kvapkovej elektródy a závisí pre ten istý kation predovšetkým na akosti aniónu.

Charakteristickým rozlišovacím znakom medzi vírivými a nevírivými maximami je ich závislosť na rýchlosti odvetvovania polarizujúceho napätia: zatiaľ čo vírivé maximá sa pri zvyšovaní rýchlosti odvetvovania zväčšujú, maximá nevírivé javia pokles.

## Literatúra

1. Herasymenko P., Šlendryk I.: Collection 5, 479 (1933).
2. Brdička R.: Coll. Czech. Chem. Comm. 5, 112 (1933).
3. Skobec E. M., Berembiĭum L. S., Atamanenko N. N.: Zav. lab. 14, 131 (1948).
4. Skobec E. M., Atamanenko N. N.: Zab. lab. 15, 1291 (1949).
5. Sommer L., Beníšek L.: Chem, listy 50, 1215 (1956).
6. Dillinger M.: Chem. Zvesti 10, 483 (1956).

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

## Дополнения к изучению неподвижных максимумов на капальных электродах

Л. Миличка

### Выводы

На полярографических  $i-E$  кривых при благоприятных условиях есть возможность приготовить неподвижные максимумы, имеющие свойства подобные максимумам, появляющимся на  $i-E$  кривых при использовании твердых электродов. Высота их вершин зависит от скорости ответвления напряжения, не появляются при обратной поляризации и трудно перемещаются с помощью поверхностно активных веществ. Их возникновение обуславливается достаточно быстрой адсорбцией диполяризатора на поверхности капального электрода, при одинаковом катионе их возникновение, прежде всего зависит от качества аниона диполяризатора. Характерным различающим признаком между подвижными и неподвижными максимумами является зависимость скорости ответвления поляризационного напряжения, в то время как подвижные максимумы при увеличении скорости ответвления увеличиваются, то неподвижные максимумы уменьшаются.

## Beitrag zum Studium der nichtströmenden Maxima an der Tropfenelektrode

L. Milička

### Zusammenfassung

An den polarographischen  $i-E$  Kurven können unter geeigneten Bedingungen nichtströmende Maxima hergestellt werden, die dieselben Eigenschaften haben, wie die, die an den  $i-E$  Kurven bei der Benutzung von festen Elektroden erscheinen:

ihre Höhe hängt von der Geschwindigkeit der abgezweigten Spannung ab, sie verschwinden bei der Zurückpolarisation und werden nur schwierig durch oberflächenaktive Stoffe unterdrückt. Ihre Entstehung wird durch die genügend schnelle Adsorption des Depolarisators an die Tropfelektrode bedingt und hängt bei demselben Kation vor allem von der Qualität des Anions ab.

Als charakterisches unterscheidendes Zeichen zwischen den strömenden und nichtströmenden Maxima ist ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Spannungsabzweigens: während die nichtströmenden Maxima bei der Erhöhung der Abzweigengeschwindigkeit sich vergrößern, nehmen die strömenden Maxima ab.

## O medzielektródach I

L. MILIČKA

Ak ponoríme do elektrolytu medzi dve elektródy, ktorými prechádza jednosmerný alebo striedavý prúd o dostatočne vysokom napätí vhodný kovový vodič tak, aby nebol spojený so žiadnou z elektród, prechádza ním časť celkového prúdu ako sa môžeme presvedčiť vhodným meraním. Takýto vodič býva v elektrochemickej literatúre často nazývaný „stredným vodičom“. V okruhu jednosmerného prúdu nastáva na časti stredného vodiča, obrátenej ku anóde vylučovanie kationov a na strane obrátenej ku katóde vylučovanie anionov, o čom sa môžeme presvedčiť napr. ponorením platinového pliašku medzi medené elektródy v roztoku  $\text{CuSO}_4$ , ktorým prechádza jednosmerný prúd (obr. 1).

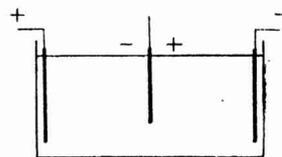
V elektrochemickej literatúre je problémom stredného vodiča venovaná malá pozornosť. Problémami stredného vodiča sa podrobnejšie zaoberali A. Brochet a C. L. Barillet (1), ktorí nazvali stredný vodič v okruhu jednosmerného prúdu „medzielektródou“ alebo „obojpólovou elektródou“ a tú jeho časť, na ktorej sa vylučujú kationy „medzikatódou“, časť na ktorej sa vylučujú anióny „medzianódou“. Uvedení autori sa snažili predovšetkým zistiť, na čom závisí veľkosť prúdovej intenzity, prechádzajúcej medzielektródou. Intenzitu na medzielektróde sledovali jednak pomocou zloženia medzielektródy medenej ponorenej do roztoku  $\text{CuSO}_4$ , pozostávajúcej zo dvoch oddeliteľných, navzájom vodivo spojených častí — medzianódy a medzikatódy — u ktorých sa po skončení elektrolýzy zisťovalo množstvo prešlého prúdu vážením medzikatódy a jednak pomocou nezloženej platinovej medzielektródy v roztoku  $\text{CuSO}_4$  takisto vážením katodicky vylúčenej medi. Najdôležitejšie výsledky ich pokusov sa dajú formulovať asi takto:

1. Vylučovanie iónov na obojpolových medzielektródach sa riadi Faradayovými zákonmi.

2. Intenzita, prechádzajúca medzielektródou, je spravidla zlomkom celkovej intenzity, prechádzajúcej elektrolytom.

3. Veľkosť intenzity, pretekajúcej medzielektródou je závislá na veľkosti napätia, vloženého na elektródy a je značne ovplyvňovaná polarizovateľnosťou príslušnej medzielektródy v danom elektrolyte.

4. Pomer intenzity na medzielektróde k celkovej intenzite rastie so vzrastom celkovej intenzity.



Obr. 1. Obojpolová elektróda podľa Brocheta a Barilleta.

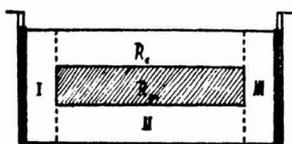
5. Pomer plôch medzikatódy a medzianódy závisí na polohe medzielektródy vzhľadom ku vonkajším elektródam: ak je táto bližšie ku anóde, je jej katódický pokrývaná časť značne menšia ako časť pokrývaná anodicky.

Uvedení autori nepodali vysvetlenie dejov na medzielektródach ani ich exaktnejšiu a obecnú charakteristiku.

Vzhľadom k tomu, že medzielektróda patrí svojim významom k základným prvkom klasického elektrolytického systému a vzhľadom k významu medzielektródy pre štúdium mnohých problémov elektrolýzy (napr. dejov na membránach, elektroosmózy, elektroforézy a i.) podávame v ďalšom výsledky podrobnejšieho výzkumu dejov na medzielektródach.

#### Vplyv nepolarizovateľnej medzielektródy na celkovú intenzitu v homogennom elektrickom poli

Ponorením medzielektródy do elektrolytu môžeme za inak rovnakých podmienok značne ovplyvniť celkovú intenzitu a to v prípade, že medzielektróda má dostatočne veľké rozmery vzhľadom k objemu elektrolytu. a ďalej, že jej odpor je hodne odlišný od elektrického odporu elektrolytu. Vplyv medzi elektródy na celkovú intenzitu v elektrolyte, v ktorom bola pred zložením medzielektródy homogenná prúdová intenzita, odvodíme nasledujúcou úvahou: predstavme si elektrolyt rozdelený na tri časti, ako je znázornené na obr. 2. I. Objemová časť systému o celkovom odpore  $R_1$  zahŕňa prvú elektródu a elektrolyt až po medzielektródu. Objemová časť II. o celkovom odpore  $R_2$  je tvorená medzielektródou a elektrolytom pozdĺž medzielektródy a časť III. zahŕňa zbývajúci objem elektrolytu až po druhú elektródu o celkovom odpore  $R_3$ .



Obr. 2. Rozloženie odporov v elektrolyte s medzielektródou.

Pri nepolarizovateľnej medzielektróde a nepolarizovateľných vonkajších elektródach je celková intenzita, pretekajúca uvedenou sústavou daná podľa Ohmovho zákona:

$$I = \frac{E}{R},$$

kde  $E$  je napätie vložené na elektródy a  $R$  je celkový odpor sústavy, daný súčtom odporov troch častí sústavy spojených za sebou:

$$R = R_1 + R_2 + R_3$$

odpor  $R_2$  je zložený z dvoch odporov spojených vedľa seba a to odporu medzielektródy v smere prúdu  $R_m$  a odporu elektrolytu pozdĺž medzielektródy v smere prúdu,  $R_e$ .

Pre odpor zloženého vodiča a teda pre odpor  $R_2$  podľa Kirchhoffových zákonov platí:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_e} = \frac{R_e + R_m}{R_m \cdot R_e}, \text{ z čoho } R_2 = \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e}.$$

Celková intenzita pretekajúca elektrolytom s medzielektródou je teda daná vzťahom:

$$I = \frac{E}{R_2 + \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e} + R_3} \quad (1),$$

Pre polarizovateľné vonkajšie elektródy (pri nepolarizovateľnej medzielektróde) platí analogicky:

$$I = \frac{E - P}{R_1 + \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e} + R_3} \quad (2),$$

kde  $P$  je polarizácia vonkajších elektród.

Z uvedeného je zrejmé, že medzielektróda môže celkovú intenzitu v elektrolytickom okruhu alebo značne zvyšovať, ak je jej odpor značne vyšší ako odpor rovnakého objemu elektrolytu a naopak. Okrem toho závisí tiež na polohe medzielektródy vzhľadom k vonkajším elektródam (napr. medzielektróda na obr. 2 pri pozdĺžnej a priečnej polohe v smere prúdu môže veľmi podstatne meniť odpory  $R_1$  a  $R_3$ : tenká kovová medzielektróda, dosahujúca blízko k elektródam vo veľmi málo vodivom elektrolyte mnohonásobne zvyšuje jeho vodivosť, pri čom ňou prechádza najväčšia časť celkového prúdu).

#### Veľkosť intenzity na nepolarizovateľnej medzielektróde

Celková intenzita  $I$ , prechádzajúca systémom (obr. 2) rozdelí sa zrejme v druhej časti uvažovaného systému medzi medzielektródy a zbývajúci elektrolyt pozdĺž medzielektródy v pomere:

$$i : I = \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e} : R_m,$$

kde  $i$  je intenzita na medzielektróde. Pre pomer  $\frac{i}{I}$  teda platí:

$$\frac{i}{I} = \frac{R_e}{R_m + R_e}, \quad (3),$$

t. j. vzrastá tým viac, čím menší je odpor medzielektródy voči odporu ju obklopujúceho stĺpca elektrolytu a naopak.

Pre veľkosť intenzity na nepolarizovateľnej medzielektróde teda platí:

$$i = \frac{IR_e}{R_m + R_e}. \quad (4).$$

Intenzita na medzielektróde je teda priamo úmerná veľkosti celkovej intenzity a nepriamo úmerná veľkosti odporu medzielektródy vzhľadom k stĺpcu elektrolytu, ktorý ju obklopuje.

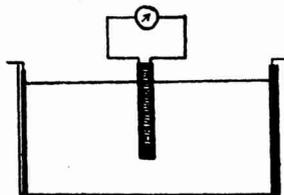
Rovnica (1) a (4) platí pre elektrolyty ľubovoľného zloženia a koncentrácie a tiež pre medzielektródy ľubovoľného zloženia, skupenstva a tvaru. Musí

zrejme platí aj pre bublinky plynov, kvapky kvapalín málo rozpustných v elektrolyte i pre nekovové pevné medzielektrody, tvorené „nevodičmi“ (väčšina nevodičov najmä po ďalšom nabítení vykazuje tzv. povrchovú vodivosť, ktorá v mnohých prípadoch značne prevyšuje vodivosť veľmi zriedených vodných a zvlášť nevodných elektrolytov (2)). Musí tiež platíť pre membrány, prepažujúce elektrolyt, tvorené kapilárnymi alebo koloidnými systémami.

### Experimentálna časť

V ďalšom uvádzame najdôležitejšie experimentálne výsledky, potvrdzujúce platnosť rovníc (1), (3) a (4).

K zisťovaniu intenzity na medzielektrode sme použili — podobne ako citovaní autori Brochet a Barillet — medzielektrodu, rozdelenú na medzikatódu a medzianódu, na rozdiel od nich sme však



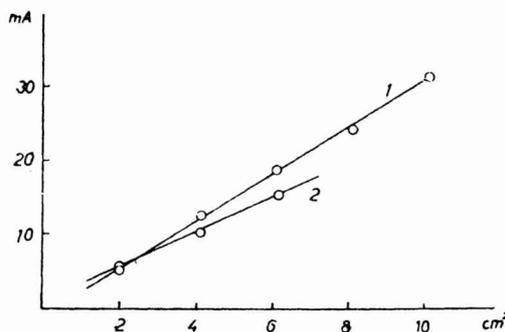
Obr. 3. Priame meranie intenzity na zloženej medzielektrode.

získovali intenzitu na medzielektrode priamym meraním (obr. 3). Medzielektrody tvorili dva strieborné, resp. medené pliesky (7 × 1 cm). Na ich hornú časť, ohnutú do pravého uhlu boli upevnené svorky. Obidve elektrody boli spojené vrstvou nevodivého tmelu, (zmes najčistejšieho parafínu a kalafúny v pomere 3 : 1). Plošná veľkosť vonkajších elektrod bola rovná prierezu použitého elektrolytu, obvykle asi 25 × väčšia ako plocha ponorenej medzielektrody. Na vonkajšie elektrody bol privádzaný prúd zo špeciálneho zdroja o frekvencii 500 c/sek. a bolo merané jeho napätie

a intenzita. Použité chemikálie sú najväčšej dostupnej čistoty (Merck p. a.), použitá voda pripravená spôsobom obvyklým pre vodivostné merania.

a) Závislosť intenzity na medzielektrode od veľkosti plochy medzielektrody.

Ako ukazuje graf na obr. 4 pre striebornú a medenú medzielektrodu v roztokoch 1 n . KCl a 1 n . CuSO<sub>4</sub> je táto závislosť lineárna, ako sa dá očakávať podľa vzorca (4).



Obr. 4. Závislosť intenzity na medzielektrode ( $i$ ) od veľkosti plochy medzielektrody (1 — med, 2 — striebro).

b) Závislosť pomeru  $\frac{i}{I}$  na odpore elektrolytu.

Závislosť bola meraná na striebornej medzielektróde v rozt. 0,0001 n KCl, 0,001n KCl, 0,01n KCl a 0,1n KCl a 1n KCl v ultratermostate pri 18 °C. Špecifický odpor elektrolytu bol meraný za rovnakých podmienok. Ako ukazuje tabuľka 1, rastie pomer  $i/I$  (pri stálej vonkajšej intenzite  $I$  a za inak rovnakých podmienok) úmerne s odporom elektrolytu.

Tabuľka 1

Závislosť intenzity na nepolarizovateľnej medzielektróde ( $i$ ) a pomeru  $i/I$  ( $I$  je celková intenzita) na špecifickom odpore ( $\rho$ ) roztokov KCl.

Konc. roztoku KCl	$\rho$	$I$	$i$	$i/I$
0,0001n	78 230,5	150 mA	33,0 mA	0,226 000
0,001n	7 855,0	150 mA	3,300 mA	0,022 000
0,01n	816,5	150 mA	0,340 mA	0,002 260
0,1n	89,6	150 mA	0,038 mA	0,000 253
1,0n	10,2	150 mA	0,005 mA	0,000 033

c) Platnosť vzťahu (1) bola presne overená nasledujúcim pokusom: Na dve vzdialenejšie protiahle steny kyvety o vnútorných rozmeroch  $3 \times 3 \times 7$  cm

Tabuľka 2

Zrovnanie hodnôt intenzity a odporu, nameraných a vypočítaných v elektrolyte s nepolarizovateľnou medzielektródou.

Celková intenzita prúdu, pretékajúceho systémom bez medzielektródy	nameraná	0,670 mA
	vypočítaná	0,659 mA
Špecifický odpor elektrolytu	tab. hodnota	7855,995 $\Omega \cdot \text{cm}$
	namerané	7855,0 $\Omega \cdot \text{cm}$
Celkový odpor elektrolytu bez medzielektródy	nameraný	6005,0 $\Omega$
	vypočítaný	6110,25 $\Omega$
Špecifický odpor medzielektródy (18 °C)	tab. hodnota	0,0626 $\Omega \cdot \text{cm}$
Celkový odpor medzielektródy	vypočítaný	0,4785 $\Omega$
Celková intenzita prúdu, pretékajúceho systémom s medzielektródou	nameraná	4,89 mA
	vypočítaná	4,583 mA
Intenzita, pretékajúca medzielektródou	nameraný	4,220 mA
	vypočítaný	3,924 mA

boli prítmelené (roztokom plexiskla) dve veľmi tenké počernené platinové fólie, opatrené privodom pre el. prúd. Nádoba bola až po okraj naplnená elektrolytom 0,001n KCl a zmeraná celková intenzita pri použití striedavého prúdu 500 c/sek. v ultratermostate pri 18 °C. Potom bola na dno nádobky uprostred medzi elektródy vložená strieborná medzielektroda (válec z rýdzeho striebra o priemere 1 cm a dĺžke 6 cm) presne opracovaný, zrkadlove vyčistený a odmastený), pri čom vyteklo z nádoby množstvo elektrolytu, rovnajúce sa objemu medzielektrody a bola zmeraná celková intenzita za inak rovnakých podmienok ako v predchádzajúcom prípade. Namierané hodnoty (tab. 2) sa dobre zhodujú s hodnotami teoreticky vypočítanými podľa vzorca (1).

(Hodnoty celkovej intenzity sú o niečo vyššie, ako hodnoty vypočítané, čo je zrejme spôsobené povrchovou vodivosťou sklenenej nádoby.)

### Súhrn

Je popísaný vplyv nepolarizovateľnej medzielektrody na celkovú intenzitu v elektrolytickom okruhu a je odvodený vzorec pre veľkosť intenzity na nepolarizovateľnej medzielektrode v homogennom elektrickom poli, ktorý platí pre medzielektrody ľubovoľného zloženia, skupenstva a tvaru.

### Literatúra

1. Brochet A., Barillet C. L.: Comt. rend. **135**, 854 a 1049 (1902/2).
2. MacBain J. W., Peaker Ch. R. a King A. M.: Journ. Amer. Chem. Soc. **51** 3294 (1929).
- 2a) MacBain J. W., Peaker Ch. R.: Journ. Phys. Chem. **43**, 1033 (1930).

Do redakcie dodané 7. 8. 1957.

### О межэлектродях I

Л. Миличка

#### Выводы

Описывается влияние межэлектрода на общую интенсивность в электролитическом круге (области) и выведена формула для определения величины интенсивности на непolarизационном межэлектроде в гомогенном электрическом поле, которая действительна для межэлектрода любой проводимости, состава группы и формы.

### Über die Zwischenelektroden I

L. Milička

#### Zusammenfassung

In der Arbeit wird der Einfluß der Zwischenelektrode auf die Gesamtintensität in dem Elektrolytkreis beschrieben und es wird die Formel für die Größe der Intensität an der unpolarisierbaren Zwischenelektrode in dem homogenen elektrischen Feld geleitet, die für die Zwischenelektroden von beliebiger Leitfähigkeit, Zusammensetzung, Aggregatzustand und Form gültig ist.

## O medzielektródach II

L. MILIČKA

Pomery na nepolarizovateľných medzielektródach boli popísané v predchádzajúcej práci (1). Pomery na polarizovateľných medzielektródach sú v mnohom zložitejšie a budú popísané v predloženej práci.

### A. Rozkladné napätie na polarizovateľnej medzielektróde

Skúmalo sa rozkladné napätie na platinovej medzielektróde v roztokoch solí niektorých kovov. Rozkladné napätie sa meralo tak, že platinová medzielektróda v podobe dostičky 2 cm dlhej a 1 cm širokej sa vložila do elektrolytickej nádoby uprostred medzi vonkajšie nepolarizovateľné elektródy, tvorené asi 12%-nou amalgamou kadmia v roztoku nasýteného  $\text{CdSO}_4$ , ktoré sa oddelili od meracej nádoby solným mostikom, naplneným meraným elektrolytom. Na vonkajšie elektródy sa postupne vkladalo jednosmerné napätie od 0 vždy po 0,1 V a po každom ďalšom vložení napätia sa elektrolyzovalo 20 min. Po skončení elektrolýzy sa na katodickej časti medzielektródy sledovali prvé stopy vylúčeného kovu a to alebo slobodným okom alebo pomocou 20krát zväčšujúcej lupy. Najnižšie napätie, pri ktorom nastalo po prvý raz vylúčovanie kovu na medzielektróde sa považovalo za rozkladné napätie. V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty rozkladného napätia na medzielektróde v porovnaní s hodnotami rozkladného napätia, meraného bežným spôsobom na vonkajších elektródach z toho istého kovu a za tých istých podmienok. Z tabuľky je zrejmé, že rozkladné napätie na medzielektróde je prakticky rovnaké ako na normálnych elektródach z toho istého kovu za

Tabuľka 1  
 Rozkladné napätie na platinovej medzielektróde  
 pri nepolarizovateľných vonkajších elektródach.

Elektrolyt	Rozkladné napätie na medzielektróde	Rozkladné napätie na Pt elektródach
In $\text{AgNO}_3$	0,70 V	• 0,70 V
In $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,55 V	1,52 V
In $\text{CuSO}_4$	1,50 V	1,49 V
In $\text{NiSO}_4$	1,90 V	1,85 V
In $\text{ZnSO}_4$	2,60 V	2,55 V

rovnakých podmienok. Okrem toho sa zistilo, že hodnoty rozkladného napätia sa nemenia ak sa medzielektroda nachádza v strede medzi vonkajšími elektrodami alebo ak je bližšie k jednej z elektrod.

V ďalšom sa skúmala závislosť rozkladného napätia na dĺžke medzielektrody v smere prúdu. Ako je vidieť z tabuľky 2 rozkladné napätie nezávisí na dĺžke medzielektrody aj keď intenzita pretekajúca medzielektrodami o rôznej dĺžke sa značne líši.

Tabuľka 2

Závislosť rozkladného napätia 1n CuSO<sub>4</sub> na dĺžke medzielektrody v smere prúdu pri nepolarizovateľných vonkajších elektrodách.

Dĺžka medzielektrody	Rozkladné napätie	Čas, po ktorom sa objavil prvý povlak
0,5 mm	1,50 V	310 sek.
2 mm	1,50 V	120 sek.
4 mm	1,50 V	80 sek.
10 mm	1,50 V	50 sek.
20 mm	1,50 V	30 sek.
30 mm	1,50 V	10 sek.
50 mm	1,50 V	3 sek.

V ostatnom prípade sa skúmala závislosť rozkladného napätia na medzielektrode na polarizovateľnosti vonkajších elektrod.

V pokusnom usporiadaní, popísanom v prvom prípade, sa použili k výskumu rozkladného napätia miesto nepolarizovateľných vonkajších elektrod platinové elektrody polarizovateľné. Z tabuľky 3 je vidieť, že rozkladné napätie na medzielektrode je v tomto prípade dvojnásobné. Všeobecne teda možno súdiť, že rozkladné napätie na medzielektrode ( $E_r$ ) sa číselne rovná súčtu polarizačného napätia na medzielektrode ( $P_m$ ) a na vonkajších elektrodách ( $P_e$ ):

$$E_r = P_m + P_e. \quad (1)$$

Tabuľka 3

Rozkladné napätie na Pt medzielektrode pri použití vonkajších platinových elektrod.

Elektrolyt	Rozkladné napätie na medzielektrode
1 n AgNO <sub>3</sub>	1,40 V
1 n CuSO <sub>4</sub>	3,00 V
1 n Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,10 V
1 n NiSO <sub>4</sub>	3,70 V
1 n ZnSO <sub>4</sub>	5,20 V

Súhrnom teda možno povedať, že rozkladné napätie na medzielektrode je za rovnakých podmienok totožné s rozkladným napätím na vonkajších elektrodách z toho istého kovu a nezávisí na rozmeroch ani na polohe medzielektrody. V prípade polarizovateľných vonkajších elektrod je dané súčtom

polarizácie na vonkajších elektródach a na medzielektróde. Vo všetkých prípadoch išlo o polarizáciu chemickú a nie o polarizáciu koncentračnú, ktorá závisí na rozmeroch vonkajších elektród a medzielektródy a na prúdovej hustote a ktorá sa v popísaných prípadoch pomerne koncentrovaných elektrolytov prakticky neuplatnila.

### B. Veľkosť intenzity pretekajúcej polarizovateľnou medzielektródou

V prípade, že sa medzielektróda v okruhu jednosmerného prúdu polarizuje odvodíme veľkosť intenzity, ňou pretekajúcej, nasledujúcou úvahou:

Veľkosť intenzity, pretekajúcej nepolarizovateľnou medzielektródou v homogennom elektrickom poli je daná vzťahom, odvodeným v predchádzajúcej práci (1):

$$i = \frac{IR_a}{R_m + R_e}, \quad (2)$$

kde  $I$  je celková intenzita, pretekajúca elektrolytickým okruhom,  $R_a$  je odpor elektrolytu pozdĺž medzielektródy v smere prúdu a  $R_m$  je odpor medzielektródy.

Oproti tejto intenzite pôsobí však opačným smerom intenzita, pretekajúca medzi katodickou a anodickou časťou medzielektródy, daná podľa Ohmovho zákona:

$$i = \frac{P_m}{R_{me}}, \quad (3)$$

kde  $P_m$  je polarizačné napätie na medzielektróde a  $R_{me}$  je celkový odpor medzi katodickou a anodickou časťou medzielektródy. Pre veľkosť intenzity, pretekajúcej polarizovateľnou medzielektródou musí teda platiť vzťah:

$$i = \frac{IR_a}{R_m + R_e} - \frac{P_m}{R_{me}}. \quad (4)$$

Podobne platí pre celkovú intenzitu, pretekajúcu elektrolytickým okruhom, v ktorom sa nachádza polarizovateľná medzielektróda pri nepolarizovateľných vonkajších elektródach:

$$I = \frac{E}{R_1 + \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e} + R_3} - \frac{P_m}{R_{me}}. \quad (5)$$

Analogický vzťah platí pri polarizovateľných vonkajších elektródach:

$$I = \frac{E - P}{R_1 + \frac{R_m \cdot R_e}{R_m + R_e} + R_3} - \frac{P_m}{R_{me}}. \quad (6)$$

$R_1$  a  $R_3$  znamenajú odpor stĺpca elektrolytu pred a za medzielektródou,  $E$  je napätie vložené na vonkajšie elektródy a  $P$  je polarizačné napätie na von-

kajších elektródach. Polarizačné napätie  $P_m$  na medzielektróde predstavuje hodnotu elektromotorickej sily článku, ktorého elektródami sú katodicky a anodicky polarizovaná časť medzielektródy, závisí teda na zložení elektrolytu a elektródy, prípadne tiež na prúdovej hustote medzielektródy. Minimálna hodnota napätia, potrebná k trvalému uskutočneniu daného elektrolytického pochodu na medzielektróde predstavuje rozkladné napätie, ktorého veľkosť a závislosť na vonkajších faktoroach sa skúmala v prvej časti.

Treba vziať do úvahy dôležitú okolnosť, že rozkladné napätie na medzielektróde sa podstatne zmení ak použijeme medzielektródu, pokrytú pred začiatkom elektrolýzy, hoci len z časti iným kovom, ktorý umožní elektrolytický pochod o menšom rozkladnom napätí. Ak je napr. platinová medzielektróda v roztoku  $\text{CuSO}_4$  pokrytá zčasti medou, nastáva v prvom rade elektrolýza len na medenom povlaku a to tak, že časť povlaku, obrátená ku vonkajšej katóde sa rozpúšťa a na časti povlaku, obrátenej k vonkajšej anóde, nastáva katodické vylučovanie medi.

Hodnotu výrazu  $P_m/R_{me}$  zo vzťahu (3), resp. (4) a (5) môžeme pri ľubovoľnej medzielektróde ľahko experimentálne stanoviť tak, že zmeráme najprv celkovú intenzitu  $I$ , prechádzajúcu elektrolytom s polarizovateľnou medzielektródou v okruhu striedavého prúdu o dostatočne vysokej frekvencii (1000 c/sek.) a v ďalšom zmeráme celkovú intenzitu pri presne rovnakom napätí, vloženom na vonkajšie elektródy ako v prvom prípade. V okruhu jednosmerného prúdu nastane pokles intenzity o hodnotu  $P_m/R_{me}$ . Odpor  $R_{me}$  je možno s dostatočnou presnosťou merať len na medzielektróde zloženej.

Vyššie uvedené vzťahy pre intenzitu na polarizovateľnej medzielektróde platia nie len pre medzielektródy kovové, ale aj pre ľubovoľné medzielektródy nekovové, napr. pre membrány, prepažujúce katodický a anodický priestor pri elektrolýze. Na takýchto membránach je možno vylúčiť na strane obrátenej k vonkajšej katóde anióny a na strane obrátenej k vonkajšej anóde kationy, napr. vodík alebo kovy (2). O platnosti vzťahu (4) aj pre nekovové elektródy presvedčili sme sa nasledujúcim pokusom:

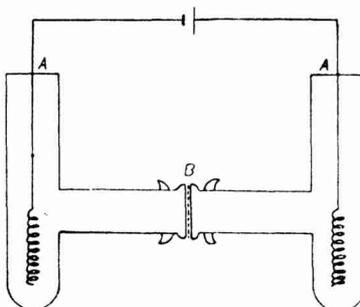
V sklenenej aparátúre, schematicky znázornenej na obr. 1 sa previedla elektrolýza dusičnanu strieborného medzi nepolarizovateľnými argentchloridovými elektródami pri použití kolódiovej membrány. Kolódiová membrána sa zostrojila ponorením filtračného papiera do 3%-ného alkoholického roztoku kolódia pri 100 °C vysušená a upevnená medzi ploché zábrusy aparátúry. Elektrolýza sa prevádzala v roztokoch:  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ n  $\text{AgNO}_3$ , čistoty p. a. v redestilovanej vode a to vo všetkých troch prípadoch pri rovnakom prúde 50 mA, po dobu jednej hodiny. Elektrolýza sa prevádzala v ultratermostate pri 20 °C. V priebehu pokusu sa merala intenzita a množstvo prúdu po

Tabuľka 4

Podiel celkového prúdu v %, pretekajúceho kolódiovou membránou pri elektrolýze v rôzne vodivých roztokoch  $\text{AgNO}_3$ .

Elektrolyt	Špec. vodivosť	Podiel celkového prúdu pretekajúceho medzielektródou v %
$10^{-3}$ $\text{AgNO}_3$	$1,120 \cdot 10^{-4}$	74,5 %
$10^{-2}$ $\text{AgNO}_3$	$1,082 \cdot 10^{-3}$	8,2 %
$10^{-1}$ $\text{AgNO}_3$	$0,942 \cdot 10^{-2}$	0,78 %

skončení elektrolýzy sa stanovilo pomocou strieborného coulometra. Súčasne sa zmerala špecifická vodivosť roztokov, použitých pri elektrolýze, pri 20 °C. Elektrolyticky vylúčené striebro na strane membrány, obrátenej k vonkajšej anóde, sa po elektrolýze premylo vodou, rozpustilo v zriedenej kyseline dusičnej a stanovilo sa potenciometricky. Z uvedených údajov bola vypočítaná časť celkového prúdu v %, pretekajúca membránou. Výsledky sú uvedené v tab. č. 4. Je zrejme, že podiel celkového prúdu, ktorý preteká pri elektrolýze membránou, je nepriamo úmerný špecifickej vodivosti elektrolytu, ako sa dá očakávať zo vzťahu (4).



Obr. 1. Aparatúra na sledovanie množstva vylúčeného striebra na kolódiovej medzielektróde:

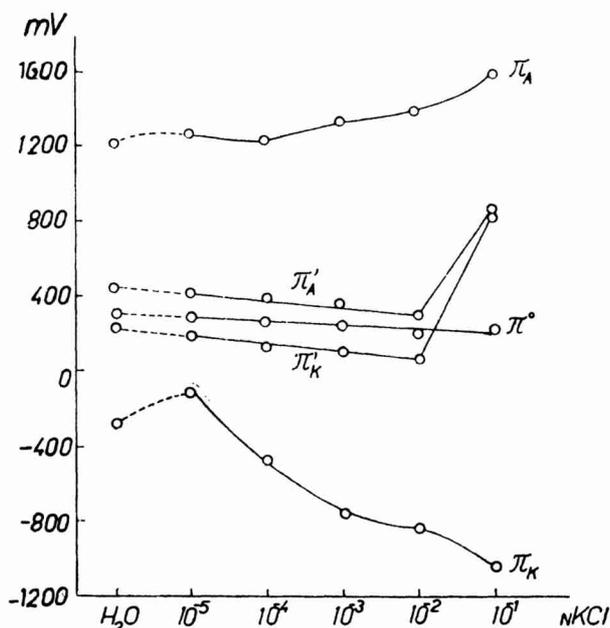
A nepolarizovateľné argenchloridové elektródy,  
B plochý zábrus s membránou.

### C. Polarizačné potenciály na medzielektródach

Štúdium polarizácie na medzielektródach má — ako sa poukáže v inej práci — rozhodujúci význam pre vysvetlenie pohybov kvapalných a pevných medzielektród. Zatiaľ čo na jednoduchej elektróde vzniká pri elektrolýze polarizácia len jedného druhu, t. j. katodická alebo anodická, na medzielektróde možno dokázať najčastejšie katodickú i anodickú polarizáciu súčasne. Medzielektróda, polarizovaná súčasne katodicky i anodicky v okruhu jednosmerného prúdu musí sa chovať ako nakrátko spojený galvanický článok, resp. ako zložená elektróda a nie je preto bez zaujímavosti sledovať a porovnávať za pokiaľ možno rovnakých podmienok hodnoty polarizačných potenciálov na medzielektróde a na vonkajších elektródach. Polarizačné potenciály na medzielektróde možno potenciometricky merať podobne ako na normálnej pracujúcej elektróde. Ku katodicky, resp. ku anodicky polarizovanej časti medzielektródy priblížime Lugginovu kapiláru, naplnenú roztokom meraného elektrolytu, vodive elektrolyticky spojenou s vhodnou zrovnávacou elektródou. Vo všetkých meraných prípadoch ukazuje porovnanie polarizačných potenciálov na medzielektróde a vonkajších elektródach z toho istého kovu zreteľnú zákonitosť, že totiž polarizačné potenciály na medzielektróde sú podstatne menšie ako im odpovedajúce potenciály na vonkajších elektródach a v roztokoch silných elektrolytov v oblasti koncentrácií  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  medzielektróda nadobúda jednotný, t. z. celkový potenciál, hoci na nej nastáva súčasné vylučovanie kationov i aniónov. Typický priebeh polarizačných potenciálov na zinkovej medzielektróde a na zinkových vonkajších elektródach v roztoku KCl, pri približne rovnakej prúdovej hustote je graficky znázornený

na obr. 2. Tento úkaz možno vysvetliť na základe zákonitosti zloženej elektródy: súčasne katodicky a anodicky vonkajším prúdom polarizovaná medzielektróda stáva sa nakrátko spojeným článkom o napätí  $E$ , ktoré je dané rozdielom jej polarizačných potenciálov  $\pi_k$  a  $\pi_a$ :

$$E = \pi_k - \pi_a. \quad (7)$$



Obr. 2. Závislosť polarizačných potenciálov zinkových vonkajších elektród a zinkovej medzielektródy na koncentrácii roztokov KCl (merané oproti NKE pri 20 °C):

- $\Pi_A$  polarizačné potenciály zinkovej anódy,
- $\Pi_K$  polarizačné potenciály zinkovej katódy,
- $\Pi'_A$  polarizačné potenciály anódy na medzielektróde,
- $\Pi'_K$  polarizačné potenciály katódy na medzielektróde,
- $\Pi_C$  celkový potenciál medzielektródy,
- $\Pi^0$  elektrolytický potenciál medzielektródy v bezprúdom stave.

Prúd, tohoto nakrátko spojeného článku sa však snaží jednotlivé polarizačné potenciály zmenšiť podľa nasledujúcich, zjednodušených vzťahov:

$$\begin{aligned} \pi_k &= \pi_k^0 - P_k \cdot i \\ \pi_a &= \pi_a^0 + P_a \cdot i. \end{aligned} \quad (8)$$

kde  $\pi_k$  je potenciál katódy galvanického článku a  $\pi_a$  je potenciál anódy nakrátko spojeného galvanického článku,  $i$  je hustota galvanického prúdu na medzielektróde a  $P_k$ , resp.  $P_a$  je katodická, resp. anodická špecifická polarizácia

(t. j. zmena polarizačného potenciálu na jednotku prúdovej hustoty),  $\pi_k^0$  a  $\pi_a^0$  sú polarizačné potenciály aké by mala katodická, resp. anodická časť medzielektródy pred spojením nakrátko. Pre napätie na medzielektróde teda platí:

$$E = \pi_k^0 - \pi_a^0 - i(P_k + P_a),$$

prípadne:

$$E = EMS - i(P_k + P_a), \quad (9)$$

kde  $EMS$  by bola elektromotorická sila článku na medzielektróde pred spojením nakrátko.

So stúpajúcou koncentráciou elektrolytu, stúpa teda na jednej strane elektrický prúd, pretekajúci medzielektródou, pri čom hodnoty polarizačných potenciálov blížia sa pri určitej hodnote prúdu k maximu. Na druhej strane stúpa so zvyšovaním vodivosti elektrolytu galvanický prúd nakrátko spojeného článku, ktorý pri prevýšení koncentrácie elektrolytu nad  $10^{-2}n$  prakticky vyrovná rozdielne katodické a anodické polarizačné potenciály na rovnakú hodnotu a napätie na medzielektróde dosiahne nulovej hodnoty.

### Súhrn

Stanovili sa pravidlá pre rozkladné napätie na polarizovateľných medzielektródach za rôznych podmienok. Rozkladné napätie na medzielektródach nezávisí na ich rozmeroch.

Odvodil sa vzorec pre intenzitu na polarizovateľnej medzielektróde v homogennom elektrickom poli.

Sledovala sa závislosť elektrochemickej polarizácie na medzielektróde za rôznych podmienok. Zistilo sa, že polarizačné potenciály katodickej a anodickej časti medzielektródy sú podstatne odlišné od polarizačných potenciálov na normálnej anóde a katóde za rovnakých podmienok. Pri dostatočnej vodivosti elektrolytu sa potenciály na medzielektróde vyrovnávajú a medzielektróda nadobudne t. zv. celkový potenciál podľa zákonitostí zložených elektród.

### Literatúra

1. Milička L.: ACTA F. R. N. U. COMEN., X: XI, 449.
2. Bethe A., Toporoff Th.: Z. phys. Chem. 89, 597 (1915).

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

### О межэлектродях II

Л. Миличка

#### Выводы

Были установлены правила для распределяющегося напряжения на поляризационных межэлектродях при различных условиях. Распределяющееся напряжение на межэлектродях не зависит от их размеров.

Исследовалась зависимость электрохимической поляризации при различных условиях на металлических, межэлектродных. Было определено, что поляризационные потенциалы катодной и анодной частей межэлектродного пространства значительно отличаются от поляризационных потенциалов на нормальном катоде и аноде при одинаковых условиях. При достаточной проводимости электролита потенциалы на межэлектродном пространстве выравниваются, межэлектродное пространство приобретает при благоприятных условиях так называемый единый потенциал по закону соединенных электродов.

Была выведена формула для интенсивности на поляризационном электроде в однородном электрическом поле.

## Über die Zwischenelektroden II

L. Milička

### Zusammenfassung

Es wurden die Regeln für die Zersetzungsspannung an den polarisierbaren Zwischenelektroden unter verschiedenen Bedingungen festgestellt. Die Zersetzungsspannung an den Zwischenelektroden hängt nicht von ihrer Ausdehnung ab.

Es wurde die Abhängigkeit der elektrochemischen Polarisation an der Zwischenelektrode unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Polarisationspotentiale der kathodischen und anodischen Seite der Zwischenelektrode wesentlich verschieden sind, als die Polarisationspotentiale an der normalen Kathode und Anode bei denselben Bedingungen. Bei genügender Leitfähigkeit des Elektrolyten gleichen sich die Potentiale an der Zwischenelektrode aus und die Zwischenelektrode erlangt das einheitliche Potential (Gesamtpotential) nach der Gesetzmäßigkeit der zusammengesetzten Elektroden.

## Výskum prepätia pri vylučovaní elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších

M. MIADOKOVÁ, L. MILIČKA

Elektrolytické vylučovanie elektropozitívnejších kovov na katódach, tvorených kovmi elektronegatívnejšími z kyslých roztokov nemá veľký praktický význam, predovšetkým preto, že elektronegatívnejšie kovy vytesňujú s väčšou alebo menšou rýchlosťou pozitívnejšie kovy z ich roztokov, čo spôsobuje, že elektrolyticky vylúčený pozitívnejší kov nevrastá intermolekulárne do povrchu elektronegatívnejšieho kovu a povlak nie je prakticky upotrebitelný. V praxi sa používajú iba povlaky medi, elektrolyticky vylúčené z kyslých roztokov na hliníku a nehrdzavejúcej oceli (1). Vo všetkých ostatných prípadoch vylučujú sa negatívnejšie kovy z komplexných roztokov kde neplatia vytesňovacie pravidlá radu normálnych potenciálov.

Výskum vylučovacích potenciálov elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších má však význam teoretický a to v súvislosti s celkovou problematikou prepätia. Tento problém sa doteraz neskúmal a v nasledujúcej práci sú podané niektoré nové experimentálne a teoretické výsledky.

### Experimentálna časť

#### A. Výskum vylučovacích potenciálov.

Experimentálne možnosti výskumu vylučovacích potenciálov elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších sú v kyslých roztokoch pomerne obmedzené; treba k tomu použiť také negatívnejšie kovy, ktoré z rôznych príčin nevytesňujú dostatočne rýchle skúmaný pozitívnejší kov z jeho roztoku a dajú sa elektrolyticky pokryť dostatočne kompaktnou vrstvou tohoto kovu. K pokusom sa zvolili kovy: hliník, nikel, chróm a olovo. Tieto kovy — ako je známe — sa ľahko pasívujú, t. zn. že sa pokrývajú vrstvičkou svojich kyslíčnikov, prípadne iných látok, ktoré spôsobujú jednak posunutie ich potenciálov k pozitívnejším hodnotám (oproti normálnym potenciálom nepasivovaných kovov), jednak zabraňujú substitučným reakciám s roztokmi solí elektropozitívnejších kovov a súčasne sú príčinou nedostatočnej prilnavosti elektrolyticky vylúčených povlakov pre praktickú potrebu.

1. Hliník: k pokusom sa použila valcovitá tyčinka z hliníku čistoty p. a., ktorá sa 24 hodín pred pokusom mechanicky nečistila ani nepoškodila. Za

účelom odstránenia energeticky nehomogenných okrajových miest sa spodná hrana pokryla parafínom. Sulfátový anión spôsobuje pasiváciu hliníka, takže tento nechotne vytesňuje meď zo síranu meďnatého, prípadne nikel zo síranu nikelnatého. Meral sa vylučovací potenciál medi a niklu z ich jedno normálnych a decinormálnych solí.

2. Nikel: k pokusom sa použila platnička z niklu čistoty p. a., zrkadlovo vyleštená, odmastená a pred pokusom vyvarená v redestilovanej vode. Skúmal sa vylučovací potenciál medi z jedno- a decinormálneho síranu meďnatého a ortuti z decinormálneho dusičnanu ortuťného a ortuťnatého.

3. Chróm: k pokusom sa použil povlak chrómu, elektrolyticky vylúčený v silnej vrstve na platinovej katóde, vyleštený, odmastený a vyvarený v redestilovanej vode. Meral sa vylučovací potenciál medi z jedno- a decinormálneho síranu meďnatého a ortuti z decinormálneho dusičnanu ortuťného a ortuťnatého.

4. Olovo: k pokusom sa použila valcovitá olovená elektróda s hladkým povrchom, odmastená a vyvarená v redestilovanej vode. Meral sa vylučovací potenciál medi z jednonormálnych roztokov síranu meďnatého a chloridu meďnatého.

V tabuľke 1 sú uvedené potenciály príslušných kovov bezprostredne po ponorení do roztoku danej soli pred začiatkom elektrolýzy, ďalej vylučovacie potenciály elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších, merané v ultratermostate pri 20 °C vo vodíkovej stupnici a súčasne sú porovnané s hodnotami teoretickými, t. j. s potenciálmi, pri ktorých sa vylučuje príslušný kov v reverzibilnom systéme pri danej koncentrácii použitého

Tabuľka 1

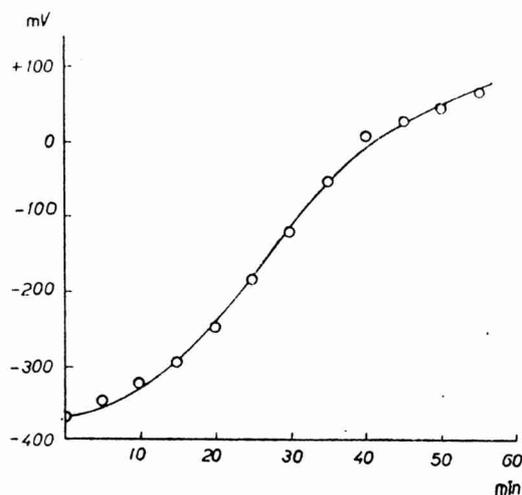
Porovnanie potenciálov elektronegatívnejších kovov ( $\pi_{Me-}$ ), vylučovacích potenciálov elektropozitívnejších kovov ( $\pi_v$ ) na elektronegatívnejších a zvrtných potenciálov elektropozitívnejších kovov ( $\pi_{Me+}^0$ ). Potenciály sa vzťahujú na norm. vodíkovú elektródu pri 20 °C.

Kov	Elektrolyt	$\pi_{Me-}$	$\pi_v$	$\pi_{Me+}^0$
Al	In CuSO <sub>4</sub>	-393 mV	-371 mV	+340 mV
	0,1n CuSO <sub>4</sub>	-450 mV	-430 mV	+311 mV
	In NiSO <sub>4</sub>	-423 mV	-415 mV	+250 mV
	0,1n NiSO <sub>4</sub>	-402 mV	-395 mV	279 mV
Cr	In CuSO <sub>4</sub>	-380 mV	-370 mV	+340 mV
	0,1n CuSO <sub>4</sub>	-325 mV	-320 mV	+311 mV
	0,1n Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-320 mV	-320 mV	+831 mV
	0,1n HgNO <sub>3</sub>	-285 mV	-280 mV	+732 mV
Ni	In CuSO <sub>4</sub>	-146 mV	-140 mV	+340 mV
	0,1n CuSO <sub>4</sub>	-176 mV	-169 mV	+311 mV
	0,1n Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-142 mV	-134 mV	+831 mV
	0,1n HgNO <sub>3</sub>	-154 mV	-147 mV	+732 mV
Pb	In CuSO <sub>4</sub>	-42 mV	-12 mV	+340 mV
	In CuCl <sub>2</sub>	-63 mV	-35 mV	+340 mV

elektrolytu. Za vylučovací potenciál sa považoval potenciál pracujúcej elektródy, ktorý vykazoval katodicky polarizovaný kov v okamihu rozkladného napätia skúmanej soli.

Z tabuľky 1 je vidieť, že hodnoty vylučovacích potenciálov elektropozitívnejších kovov na kovochoch elektronegatívnejších sa vo väčšine prípadov zreteľne líšia od hodnôt vylučovacích potenciálov v reverzibilných systémoch. Tieto rozdiely medzi hodnotami vylučovacích potenciálov v reverzibilných systémoch a hodnotami na elektronegatívnejších katódach by mali byť na základe Caspariho definície prepätia (2) považované, analogicky ako u vodíka, za prepätie.

Na obr. 1 je graficky znázornený časový priebeh potenciálu elektronegatívnejšieho kovu, pokrývaného elektropozitívnejším kovom. Z grafu je vidieť, že pri vzrastajúcom pokrývaní elektródy pozitívnejším kovom sa potenciál posúva k pozitívnejším hodnotám a blíži sa k reverzibilnému vylučovaciemu potenciálu príslušného pozitívnejšieho kovu.

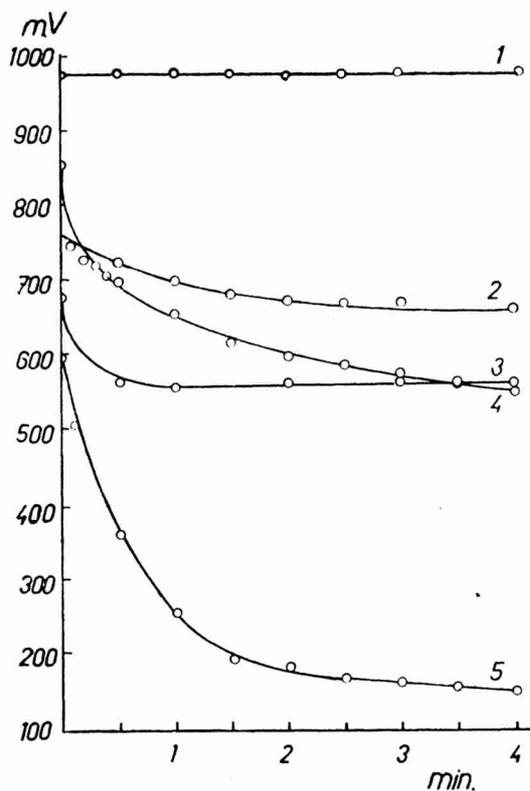


Obr. 1. Časový priebeh potenciálu hliníka v roztoku In CuSO<sub>4</sub> pri katodickom pokrývaní meďou, hustota prúdu asi 1 mA na 1 cm<sup>2</sup>.

#### B. Výskum potenciálov pri vytesňovaní elektropozitívnejších kovov z ich roztokov elektronegatívnejšími kovmi.

Od Caspariho (2) bol prevzatý tiež názor, že jedným z dôsledkov vysokého prepätia vodíka na elektronegatívnych kovochoch je skutočnosť, že tieto kovy, aj keď sú elektronegatívnejšie ako vodík, neochotne vytesňujú tento z kyselín. Celkom analogický zjav sa však môže pozorovať aj u mnohých elektronegatívnejších kovov, ponorených do roztoku solí elektropozitívnejších kovov, kde však nesúvisí s prepätím, ale skôr s pasivačnými účinkami elektrolytu. Napr. pasivovaný hliník neochotne vytesňuje meď z roztokov síranu, prípadne dusičnanu meďnatého avšak prudko reaguje v roztoku chloridu meďnatého: v prvých dvoch prípadoch je prirodzená pasivita hliníku ešte zvýšená účinkom kyslíkatých aniónov SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, v treťom prípade je hliník aktivovaný

aniónom Cl<sup>-</sup>. Ešte zreteľnejší prípad nastáva napr. u olova v roztokoch mednatých solí. Substitučná reakcia sa zastavuje v tenkej vrstve reakciou vzniklého síranu, prípadne chloridu olovnatého na povrchu olova v roztokoch síranu a chloridu mednatého. V roztokoch octanu a dusičnanu mednatého olovo prudko reaguje. Podobné zjavy možno pozorovať na železe, nikle, chróme a iných kovoch v roztokoch solí elektropozitívnejších kovov.



Obr. 2. Časový priebeh potenciálu zinkovej elektródy, v roztokoch solí elektropozitívnejších kovov:

1. v roztoku 0,1n Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
2. v roztoku 0,1n Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
3. v roztoku 0,1n Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
4. v roztoku 0,1n Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
5. v roztoku 0,1n Ag(NO<sub>3</sub>)

Potenciály merané oproti NKE pri 20 °C.

V grafe na obr. 2 je znázornený časový priebeh potenciálu zinkovej elektródy, ponorenej do roztoku solí niektorých elektropozitívnejších kovov. Z grafu je zrejmé, že počiatočný potenciál, pri ktorom nastáva vytesňovanie prvého množstva pozitívnejšieho kovu je väčšinou podstatne negatívnejší ako reverzibilný potenciál pozitívnejšieho kovu v tom istom roztoku a až pri vytvorení hrubšej vrstvy vylúčeného pozitívnejšieho kovu na zinku nastáva posun

potenciálu k pozitívnejším hodnotám. Analogický zjav popísal Caspari (2) pri vytesňovaní vodíka zinkom z kyselín a uvádza ho tiež do súvislosti s prepätím.

### Diskusia

Z výsledkov, uvedených v experimentálnej časti vyplýva, že pri vylučovaní elektropozitívnejších kovov na kovochoch elektronegatívnejších a naopak pri vytesňovaní elektropozitívnejších kovov z ich solí kovmi elektronegatívnejšími vznikajú podobné zjavy ako pri vylučovaní vodíka na elektronegatívnejších kovochoch ako je vodíková elektróda, prípadne pri vytesňovaní vodíka z kyselín a vody negatívnejšími kovmi: vylučovacie potenciály, potrebné k vylúčeniu aj najmenšieho množstva elektropozitívnejšieho kovu z jeho soli na pasivovaný elektronegatívnejší kov sú často značne negatívnejšie ako reverzibilný vylučovací potenciál pozitívnejšieho kovu a ďalej vytesňovanie pozitívnejších kovov nastáva tiež pri potenciáloch oveľa negatívnejších ako sú reverzibilné potenciály vytesňovaných kovov elektropozitívnejších. Konečne možno tiež často pozorovať zjav, že niektoré elektronegatívnejšie kovy prakticky nevytesňujú elektropozitívnejšie kovy z ich roztokov. Je treba riešiť otázku, či v spomínaných prípadoch ide o zjavy, zapríčinené prepätím, či je teda vylučovanie pozitívnejších kovov na negatívnejších nereverzibilné, alebo či ide o zjavy, zapríčinené inými okolnosťami.

#### A. Termodynamická úvaha.

Uvažujme napr. vylučovanie medi z jednonormálneho roztoku síranu mednatého na hliníku. Anódou v tomto elektrolytickom článku nech je med v roztoku síranu mednatého tej istej koncentrácie. Pre dosiahnutie trvalej elektrolýzy je treba v tomto prípade uskutočniť zrejme dva pochody:

1. kompenzáciu galvanického článku: Al // CuSO<sub>4</sub> // Cu, elektromotorická sila, ktorého je namierená proti vkládanému napätiu,
2. vlastnú elektrolýzu roztoku síranu mednatého.

Celkové rozkladné napätie  $E_r$  v tomto prípade je dané vzťahom:

$$E_r = P = P_1 + P_2,$$

kde  $P_1$  je protielektromotorická sila článku: Al // CuSO<sub>4</sub> // Cu a  $P_2$  je polarizácia, spôsobená vlastnou elektrolýzou roztoku síranu mednatého. Elektrolýzu v uvažovanom článku možno uskutočniť len za podmienky platnosti Ohmovho zákona:

$$I = \frac{E - P}{R},$$

kde  $I$  je intenzita elektrolytického prúdu,  $E$  je vložené napätie a  $R$  je celkový odpor systému.

Polarizácia  $P_1$  musí byť v prípade reverzibilného procesu daná vzťahom:

$$P_1 = EMS = \frac{\Delta G}{nF},$$

kde  $EMS$  je elektromotorická sila článku: Al // CuSO<sub>4</sub> // Cu,  $\Delta G$  zmena voľnej energie, odpovedajúca uvažovanému elektrolytickému pochodu v článku,

$n$  je počet gramekvivalentov látky, zúčastňujúcich sa príslušného elektrochemického deja a  $F$  je Faradayov náboj.

Polarizácia  $P_2$  musí byť v prípade reverzibilnosti elektrolýzy  $\text{CuSO}_4$  rovná nule.

Experimentálne nájdené celkové rozkladné napätie  $P$  sa rovná 741 mV; experimentálne nameraná elektromotorická sila článku:  $\text{Al} // \text{CuSO}_4 // \text{Cu}$  sa rovná 736 mV. Z týchto údajov vypočítaná polarizácia  $P_2$  sa rovná  $P - P_1 = 5$  mV t. zn. že je prakticky nulová.

Je teda vidieť, že celkové rozkladné napätie  $P$  sa prakticky rovná vratnej elektromotorickej sile galvanického článku:  $\text{Al} // \text{CuSO}_4 // \text{Cu}$  a polarizácia spôsobená vlastnou elektrolýzou je nulová. Vylučovanie medi na hliníku je prakticky reverzibilný proces. Vylučovací potenciál, pri ktorom nastáva vylučovanie prvých množstiev medi na hliníku sa prakticky rovná kludovému potenciálu hliníka v roztoku síranu meďnatého (zmeranému pred započatím elektrolýzy ako je vidieť z tabuľky 1). Všeobecne teda posun vylučovacieho potenciálu k negatívnym hodnotám pri elektrolytickom vylučovaní pozitívnejších kovov na negatívnejších aspoň pri malých prúdových hustotách nie je možné považovať za prepätie, ale za dôsledok proti elektromotorickej sily článku negatívnejší kov // elektrolyt // pozitívnejší kov. Podobná úvaha teda platí pre ľubovoľný elektronegatívnejší kov, na ktorom sa vylučuje kov elektropozitívnejší. Je treba ešte zdôrazniť, že táto úvaha platí len pre vylúčenie prvých stôp, prípadne veľmi malého množstva elektropozitívnejšieho kovu na elektronegatívnejšom. V prípade, že sa negatívnejší kov pokryje kompaktnou vrstvou, napr. hliník meďou, odpadá kompenzácia galvanického článku a vylučovanie prebieha prakticky pri rovnakom potenciále ako na vratnej elektróde, tvorenej vylučovaným elektropozitívnejším kovom.

Pri zvyšovaní prúdovej hustoty nadobúda aj polarizácia  $P_2$  konečnú hodnotu, podľa povahy príslušného elektrolytického deja a elektrolýza prebieha teda s prepätím. Za prepätie sa pri nepolarizovateľnej anóde môže teda považovať zvýšenie vylučovacieho potenciálu nad hodnotu kludového elektrolytického potenciálu elektronegatívnejšej elektródy, ktorý táto vykazuje pri prerušení elektrolýzy:

$$\eta = \pi_{\text{Me}} - \pi_{\text{Me}}^0$$

kde  $\eta$  je prepätie,  $\pi_{\text{Me}}$  je potenciál katódy tvorenej elektronegatívnejším kovom pri elektrolýze (pri danej prúdovej hustote) a  $\pi_{\text{Me}}^0$  je elektrolytický potenciál tej istej elektródy pri prerušení elektrolýzy alebo pred začiatkom elektrolýzy.

Súhrnne možno povedať, že vylučovanie elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších nastáva pri oveľa negatívnejších potenciáloch ako v reverzibilných systémoch, pri čom však toto vylučovanie, aspoň v oblasti veľmi malých prúdových hustôt, je reverzibilné.

B. Vytesňovanie elektropozitívnejších kovov kovmi elektronegatívnejšími z hľadiska teórie zložených elektród.

Ako sme ukázali v experimentálnej časti vytesňovanie elektropozitívnejších kovov z ich solí kovmi elektronegatívnejšími nastáva pri oveľa negatívnejšom potenciáli ako je reverzibilný potenciál vytesňovaného kovu v tom istom elektrolyte. Tento zjav možno vysvetliť na základe zákonitosti t. zv. výsled-

ného potenciálu zloženej elektródy: elektronegatívny kov, ponorený do roztoku soli elektropozitívnejšieho kovu má v prvých okamžikoch svoj vlastný potenciál, ktorý sa pri pokrývaní elektródy vytesňovaným elektropozitívnejším kovom viac alebo menej posunuje k pozitívnejším hodnotám. Rýchlosť tohoto posunu závisí na kompaktnosti povlaku vytesňovaného kovu. Vo väčšine prípadov vytesňovaný elektropozitívnejší kov je hubovitý a netvorí kompaktnú vrstvu v dôsledku čoho týmto kovom pokrývaný elektronegatívnejší kov nedosiahne prakticky v žiadnom prípade celkového potenciálu, ktorý by sa rovnal zvratnému potenciálu elektropozitívnejšieho kovu v tomže elektrolyte. Typický prípad nastáva u zinku, pokrývaného ortuťou v roztokoch ortuťných, resp. ortuťnatých solí. Vylúčená ortuť tvorí so zinkom amalgám, ktorej výsledný potenciál sa prakticky rovná potenciálu čistého zinku a iba málo sa mení v celom priebehu reakcie. Tento prípad je úplne analogický vytesňovaniu vodíka z kyselín zinkom, kedy vylúčený vodík na povrchu zinku, podobne ako ortuť, podstatne nementí pôvodný potenciál zinku v danom elektrolyte. Je zrejmé, že tieto zjavy nesúvisia priamo s prepätím.

#### C. Prípady neochotného vytesňovania elektropozitívnejších kovov kovmi elektronegatívnejšími.

Ako sme už ukázali v experimentálnej práci, prípady neochotného vytesňovania elektropozitívnejších kovov kovmi elektronegatívnejšími sú spôsobené pasivačnými účinkami elektrolytu a nesúvisia priamo s problémom prepätia.

#### Súhrn

Je skúmané prepätie pri elektrolytickom vylučovaní elektropozitívnejších kovov z kyslých roztokov na pasivovaných elektronegatívnejších katódach. Zistilo sa, že pomerne veľký rozdiel medzi vylučovacím potenciálom pozitívnejšieho kovu v reverzibilnom systéme oproti vylučovaciemu potenciálu na elektronegatívnejšom kove predstavuje iba zdanlivé prepätie. V skutočnosti ide o vplyv protielektromotorickej sily článku: elektronegatívnejší kov // elektrolyt // elektropozitívnejší kov, ktoré treba prekonať, aby sa mohlo vylúčiť prvé množstvo pozitívnejšieho kovu. Vlastná elektrolýza soli príslušného elektropozitívnejšieho kovu prebieha, aspoň pri nízkych prúdových hustotách termodynamicky reverzibilne.

Skúmali sa tiež potenciálové pomery pri vytesňovaní elektropozitívnejších kovov z ich solí kovmi elektronegatívnejšími z hľadiska zákonitosti t. zv. zložených elektród.

Neochotné vytesňovanie elektropozitívnejších kovov niektorými elektronegatívnejšími kovmi sa vysvetlilo pasivačnými účinkami elektrolytov a nesúvisí s problémami prepätia.

#### Literatúra

1. Biflinger R. a ďalší spoluprac.: Galvanotechnik (früher Pfanhauser), Band I., str. 725, 9. vyd. Leipzig 1949.
2. Caspari W. A.: Z. phys. Chem., 30, 89 (1899).

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

## Изучение перенапряжения при выделении электроположительных металлов на металлах электроотрицательных

М. Мядокова, Л. Миличка

### Выводы

Исследовалось перенапряжение при выделении электроположительных металлов в кислых растворах на неактивных электроотрицательных катодах. Было определено, что сравнительно большая разница между образовавшимся потенциалом положительного металла в реверзибельной системе по сравнению с потенциалом, образующимся на электроотрицательном металле представляет собой только относительное перенапряжение. В действительности дело во влиянии силы действующей в противоположном направлении электродвижущей силы источника тока; электроотрицательный металл (электролит) электроположительный металл, которую необходимо преодолеть, чтобы выделилось первое количество положительного металла. Электролиз соли данного электроположительного металла происходит именно при токах низкой частоты — термодинамически реверзибельно.

Исследовались также потенциальные соотношения при вытеснении электроположительных металлов из их собственных солей металлами электроотрицательными с точки зрения закона соединенных электродов.

Неактивное вытеснение электроположительных металлов некоторыми электроотрицательными металлами объясняется неактивным действием электролитов и не связано с проблемой перенапряжения.

## Die Erforschung der Überspannung bei der elektrolytischen Abscheidung der elektropositiveren Metalle an den elektronegativeren Metallen

M. Miadoková—L. Milička

### Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Überspannung bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den saueren Lösungen an den passivierten elektronegativeren Kathoden untersucht. Es wurde festgestellt, daß der verhältnismäßig große Unterschied zwischen dem Abscheidungspotential desselben Metalls an dem elektronegativeren Metall nur eine scheinbare Überspannung vorstellt: es handelt sich in der Wirklichkeit um den Einfluß der gegenelektromotorischen Kraft des Elements: elektronegativeres Metall (Elektrolyt) elektropositiveres Metall, die zur Abscheidung der ersten Mengen des positiveren Metalls überwunden werden muß. Die eigentliche Elektrolyse der betreffenden Lösung des elektropositiveren Metalls verläuft — wenigstens bei niedrigen Stromdichten — thermodynamisch vollkommen reversibel.

Es wurden auch die Potentialverhältnisse bei der Fällung der elektropositiveren Metalle aus ihren Lösungen durch die elektronegativeren Metalle von dem Standpunkt der Gesetzmäßigkeit der zusammengesetzten Elektroden untersucht.

Die ungefällige Fällung der elektropositiveren Metalle durch bestimmte elektronegativeren Metalle wurde durch Passivationswirkung bestimmter Elektrolyten erklärt, und hängt nicht mit den Problemen der Überspannung zusammen.

## Elektrochemické sledovanie tuhnutia cementu

L. MILIČKA, D. VALENTA

Akosť cementu je do značnej miery závislá na jemnosti mletia a to nie len na veľkosti jednotlivých zŕn, ale aj na pomernom množstve rôznej veľkosti. Jemnosť mletia má vplyv na celkovú rýchlosť chemizmu tuhnutia, najmä na rýchlosť hydratácie, ďalej na trvanlivosť, nepriepustnosť, pevnosť, smršťovanie a iné vlastnosti cementu, prípadne mált a betónov z neho vyrobených.

V priebehu posledných rokov vyvinuli sa početné metódy na stanovenie špecifického povrchu cementu (1). Za najspoločnejšiu sa považuje na našich pracoviskách bežne zavedená metóda permeability vzduchu, podľa ktorej možno vypočítať špecifický povrch na základe stanovenia odporu štandardnej vrstvy suchého cementu proti prenikaniu vzduchu, pri čom sa používa k stanoveniu prístroja blainometra, nazývaného podľa svojho konštruktéra Blaina.

Pri kritickom hodnotení doterajších metód merania špecifického povrchu cementov sa dá konštatovať, že každá z nich má určité nevýhody, spočívajúce alebo v malej presnosti alebo v zložitosti metódy. Pri väčšine metód sa hranica pre zásadné prekážky nedá rozšíriť na stanovenie povrchu najmenších zŕn, ktoré sú práve najdôležitejšie pre zistenie správnej hodnoty špecifického povrchu.

Za určitých okolností môžu byť pre posúdenie jemnosti cementov vhodné doteraz málo používané metódy elektrochemické, a to:

1. Metóda vodivostná, založená na stanovení zmien elektrickej vodivosti tuhnutého cementu.
2. Metóda potenciometrická, založená na stanovení zmien elektrolytického potenciálu cementových častíc v priebehu tuhnutia.
3. Metóda elektroforetická, resp. elektroosmotická, založená na stanovení zmien rýchlosti pohybu častíc cementu. Metóda je málo vhodná pre časovú zdĺhavosť a malú spoľahlivosť získaných výsledkov a nebola v našich prácach použitá.

V predloženej práci sme potenciometricky sledovali počiatočné štádium tuhnutia cementu, predovšetkým v súvislosti s veľkosťou jeho špecifického povrchu.

Na základe známych vzťahov medzi veľkosťou častíc a ich povrchovým napätím (2) a vzťahov medzi potenciálom a povrchovým napätím (3) dá sa predpokladať, že absolútny potenciálny rozdiel medzi časticou a elektrolytom bude vzrastať so zväčšujúcim sa špecifickým povrchom častíc. Na druhej strane práce W. Tomassiho (4, 5) s práškovitými elektródami ukazujú, že

existuje výrazná súvislosť medzi chemickým chovaním a elektrolytickým potenciálom u práškovitých látok.

### Experimentálna časť

Bola sledovaná závislosť relatívnych zmien elektrolytického potenciálu cementu značky Portland-Stupava 350 vo vodnom roztoku v prvom štádiu tuhnutia. Vzorky cementu so stúpajúcim špecifickým povrchom boli pripravené tak, že bežný portlandský cement uvedenej značky bol mletý v guľovom mlyne (výrobok n. p. Keramos, Blansko), z ktorého sa po určitom čase odberali vzorky cementu a ich špecifický povrch sa stanovil blainemetrom. Pre vlastné meranie sa vybrali vzorky s rozdielmi cca 1000 cm<sup>2</sup>/g. Stanovenie špecifického povrchu jednotlivých vzorkov sa previedlo blainemetrom. K výpočtu sa použil vzťah podľa (6)

$$P_s = \frac{C_4 \cdot E^3 \cdot T}{\xi \cdot (1 - E) \cdot n}$$

kde  $P_s$  je špecifický povrch skúšanej vzorky,

$C_4$  je konštanta prístroja; k jej výpočtu sa použil ako kalibračný prášok popielok „Most“.

$E^3$  – medzerovitosť (pórovitosť) zkomprimovaného lôžka prístroja.

$T$  – čas v sekundách, potrebný k poklesu menisku kvapaliny medzi meracími značkami.

$\xi$  – je špecifická váha vzorky, stanovená pyknometricky a

$n$  – viskozita vzduchu pri teplote merania.

V tabuľke 1 sú uvedené vzorky, použité k ďalšiemu meraniu, doba mletia v guľovom mlyne a vypočítané špecifické povrchy.

Tabuľka 1

Dĺžka mletia v guľovom mlyne a veľkosť špecifického povrchu vzoriek cementu, použitých k elektrochemickému meraniu.

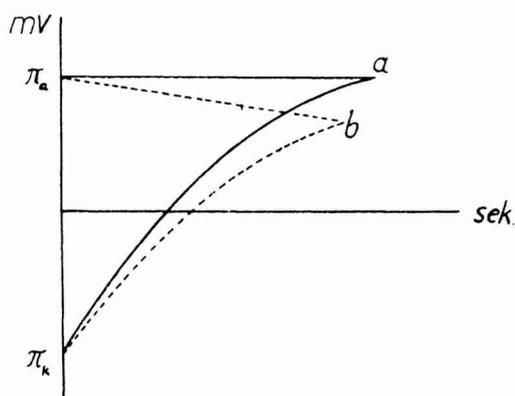
Vzorka cementu Portland-Stupava 350	Dĺžka mletia v min.	Špec. povrch cm <sup>2</sup> /g
č. 1	pôvodný výrobok nemletý	3814
č. 2	40	5154
č. 3	80	6194
č. 4	100	7137
č. 5	140	8022

### Elektrochemické meranie

Vzhľadom k tomu, že vzorky s väčším špecifickým povrchom pri styku s vodou rýchlo reagovali, nebolo možno merať elektrolytické potenciály vzoriek hneď po vnesení do vody. Ukázalo sa výhodné sledovať potenciál

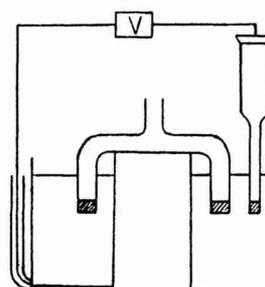
a jeho zmeny oproti štandardnej elektróde v krátkych časových intervaloch v priebehu počiatočného štádia hydratácie a chemických zmien, najmenej po dobu jednej hodiny od zmiešania cementu s vodou.

K meraniu potenciálu cementu sa použila t. zv. kontaktná metóda, popísaná jedným z nás (7). Princíp metódy spočíva v tom, že práškovitý vodič, prípadne polovodič necháme sedimentovať v elektrolyte na platinový kotúč, tvoriaci dno meracej nádoby. Práškovitá látka tvorí spolu s platinou nadržito spojený galvanický článok, prípadne t. zv. zloženú elektródu. Za predpokladu, ktorý možno pomerne ľahko experimentálne splniť, že totiž práškovitá látka je v článku dokonale nepolarizovateľnou anódou a platina dokonale polarizovateľnou katódou, nadobudnú obidve elektródy v krátkej dobe jednotný výsledný potenciál, v dôsledku polarizácie katódy, ako je schématicky znázornené v diagrame na obr. 1. Výsledný potenciál sa v tomto prípade presne rovná potenciálu anódy, t. j. potenciálu práškovitej látky a je možno ho zmerať oproti štandardnej elektróde potenciometricky.



Obr. 1. Časový priebeh polarizácie anódy a katódy nadržito spojeného galvanického článku:

- a) bez depolarizátora,
- b) za prítomnosti depolarizátora.



Obr. 2. Aparatúra na meranie potenciálu práškovitého cementu kontaktnou metódou.

Pre meranie presných hodnôt potenciálu kontaktnou metódou, je treba z elektrolytu odstrániť každý depolarizátor, teda aj vzdušný kyslík, ktorý spôsobuje čiastočnú depolarizáciu platiny a tým aj skreslenie výsledného potenciálu (obr. 1/b). V našom prípade v snahe priblížiť sa čo najviac skutočným podmienkam pri tuhnutí cementu sa muselo meranie previesť vo vzdušnej atmosfére a na priebeh tuhnutia usudzovať predovšetkým z relatívnych zmien nameraného potenciálu.

Meranie potenciálu sa prevádzalo v sklenenej nádobke s platinovým dnom o ploche asi 4 cm<sup>2</sup>, opatreným kontaktom (obr. 2). Elektrolyt meracej nádoby bol oddelený od nasýtenej kalomelovej elektródy mostom, naplneným nasýteným roztokom hydroxydu vápenatého, aby sa zabránilo prípadnému katalytickému účinku chloridových iónov na chemizmus tuhnutia cementu (8).

Zo vzorky sa navážilo 5 g, pridali sa 2 ml destilovanej vody, načo bol cement po dobu asi 3 min. dokonale premiešaný až do vzniku rovnomernej kaše, ktorá

bola vnesená do meracej nádoby. Po desiatich minútach sa previedlo prvé meranie, ktoré sa opakovalo každých ďalších desať minút po dobu jednej hodiny. Meranie sa prevádzalo elektrónkovým voltmetrom v termostate pri 20 °C.

V tabuľke 2 je uvedený príklad merania potenciálov u vzorky č. 5.

Tabuľka 2

Hodnoty potenciálu a jeho zmien u vzorky cementu č. 5 v desaťminutových intervaloch po dobu jednej hodiny oproti NKE pri 20 °C.

Meranie	Čas v min.					
	10	20	30	40	50	60
I. potenciál v mV	160	330	370	390	400	405
prírastok	0	170	210	230	240	245
II. potenciál v mV	160	345	380	395	405	410
prírastok	0	185	220	235	245	250
III. potenciál v mV	180	250	300	370	400	410
prírastok	0	70	120	190	220	230
priemerný prírastok v mV	0	141,6	183,3	218,3	235	241,6

V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty elektrolytického potenciálu u piatich vzoriek cementu na konci jednej hodiny. Hodnoty uvedené v tabuľke sú priemerom piatich meraní.

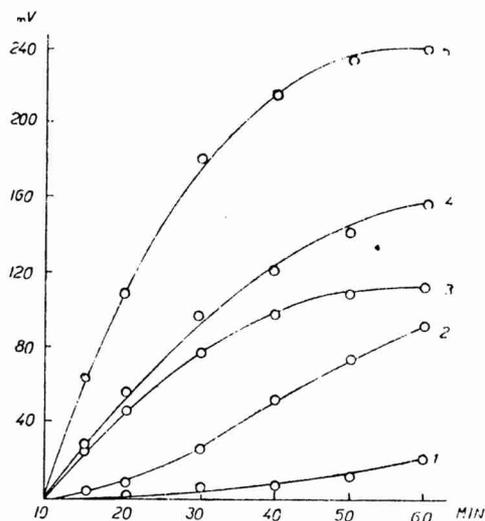
Tabuľka 3

Hodnoty potenciálov meraných vzoriek po jednej hodine od vnesenia cementu do vody.

Vzorka č.	Potenciál vzorky v mV	Zmena potenciálu po 60 min. v mV
1	157	20
2	245	93,3
3	280	113,3
4	340	149,8
5	415	243,2

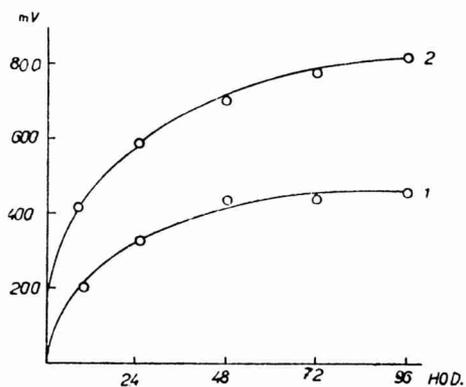
Na obr. 3 je graficky znázornený priebeh zmeny potenciálu jednotlivých vzoriek po dobu 60 minút (potenciály merané oproti NKE pri 20 °C). Za účelom získania dokonalého orientačného obrazu o priebehu tuhnutia skúmaných vzoriek cementu, u dvoch krajných vzoriek (s najmenším a najväčším špecifickým povrchom) č. 1 a 5 sa sledovali vyššie popísaným spôsobom potenciálové zmeny po dobu 96 hodín. Aby vzorka zostala po celý čas merania

dostatočne vlhká, po každých 24 hodinách sa pridalo do tuhúcej vzorky 0,5 ml destilovanej vody. Výsledky merania sú graficky znázornené na obr. 4.



Obr. 3. Časový priebeh potenciálu cementu s rôznym špecifickým povrchom v prvom štádiu tuhnutia:

1. špec. povrch = 3814 cm<sup>2</sup>/gr
2. špec. povrch = 5154 cm<sup>2</sup>/gr
3. špec. povrch = 6194 cm<sup>2</sup>/gr
4. špec. povrch = 7137 cm<sup>2</sup>/gr
5. špec. povrch = 8022 cm<sup>2</sup>/gr



Obr. 4. Časový priebeh potenciálu cementu:

1. cement o špec. povrchu 3814 cm<sup>2</sup>/gr
2. cement o špec. povrchu 8022 cm<sup>2</sup>/gr

## Diskusia a zhodnotenie výsledkov

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že so stúpajúcou jemnosťou mletia cementu vzrastá aj rýchlosť potenciálovej zmeny ako aj potenciálový rozdiel medzi časticou a roztokom.

Priebeh jednotlivých potenciálov s časom a hodnota potenciálu, dosiahnutá za určitú dobu, je pri tom istom chemickom zložení cementu priamo závislá na veľkosti špecifického povrchu. Je teda možné z určitého druhu cementu zhotoviť vzorky so stúpajúcim špecifickým povrchom a určiť na základe priemeru niekoľkých meraní (najlepšie 5–8) vzrast potenciálov jednotlivých vzoriek za určitú dobu, napr. za jednu hodinu. Z hodnôt, prislúchajúcich jednotlivým špecifickým povrchom zostrojíte kalibračnú krivku a pomocou tejto interpoláciou určiť špecifický povrch neznámeho vzorku.

V našich stanoveniach špecifického povrchu sme dosiahli pri správnom použití kontaktnej metódy presnosti jedného % oproti hodnotám, stanoveným blainemetrom.

## Súhrn

Sledoval sa elektrolytický potenciál cementu v závislosti na veľkosti špecifického povrchu v prvom štádiu tuhnutia. Zistilo sa, že elektrolytický potenciál cementu Portland-Stupava zn. 350 je oproti nasýtenej kalomelovej elektróde tým zápornejší, čím väčší je jeho špecifický povrch. Zmeny potenciálu, sledované v prvom štádiu tuhnutia môžu slúžiť k rýchlemu a prevádzkove jednoduchému orientačnému stanoveniu špecifického povrchu cementu rovnakého chemického zloženia.

## Literatúra

1. Blondian L., Du contrôle des laitiers granulés utilisés en cimenterie (1951).
2. Ostwald W., Z. phys. Chem. 34, 248 (1900).
3. Grimsehl, Lehrbuch der Physik 12. vyd. str. 218, Lipsko 1951.
4. Tomassi W., Frackiewicz A., Sandez M. Przem. Chem. 492, 11 (1955).
5. Tomassi W., Palczewska W. Roczn. Chim. 28, 263 (1954).
6. Jambor M.: Chem. rozbory v stavebníctve, str. 38, Praha 1953.
7. Milička L. Proceedings of the 7th Meeting of the International Committee for Electrochemical Thermodynamics and Kinetics str. 8 Londýn 1957.
8. Bechyně S. Betonové stavitelství I. d. Technologie betonu, str. 112, Praha 1954.

Do redakcie dodané 7. VIII. 1957.

## Электрохимические исследования затвердевания цемента

Л. Миличка и Д. Валента

### Выводы

Исследовался электролитический потенциал цемента в зависимости от величины удельной поверхности в первой стадии затвердевания. Было определено, что электролитический потенциал цемента Портланд-Ступава 350 по сравнению с насыщенным каломелевым электродом, тем отрицательнее, чем больше его удельная поверхность. Изменения потенциала, наблюдаемые в первой стадии затвердевания, могут служить в производстве для быстрого и несложного ориентировочного определения удельной поверхности цемента одинакового химического состава.

## **Elektrochemisches Verfolgen des Zementerstarrens**

L. Milička, D. Valenta

### **Zusammenfassung**

In der Arbeit wurde das elektrolytische Potential des Zements in Abhängigkeit von der Größe seiner spezifischen Oberfläche in dem ersten Stadium des Erstarrens untersucht. Es wurde festgestellt, daß elektrolytische Potential des Zements „Portland-Stupava 350“ gegen der gesättigten Kalomelektrode umso negativer wird, je größer seine spezifische Oberfläche ist. Die in dem ersten Stadium des Erstarrens verfolgte Potentialveränderungen können zur raschen und Betriebseinfachen Feststellung der spezifischen Oberfläche des Zements von einheitlichen chemischen Zusammensetzung dienen.



## ACTA FACULTATIS RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE

je fakultný sborník určený k publikáciám vedeckých prác interných a externých učiteľov našej fakulty, interných a externých ašpirantov a našich študentov. Absolventi našej fakulty môžu publikovať práce, v ktorých spracovávajú materiál získaný za dobu pobytu na našej fakulte. Redakčná rada vyhradzuje si právo z tohto pravidla urobiť výnimku.

Práce profesorov a docentov nepodliehajú recenzii. Práce ostatných učiteľov musia byť doporučené katedrou. Práce študentov musia byť doporučené študentskou vedeckou spoločnosťou a príslušnou katedrou.

Publikovať možno v jazyku slovenskom alebo českom, prípadne v ruskom alebo anglickom, francúzskom alebo nemeckom. Práce podané na publikovanie majú byť písané strojom na jednej strane papiera, ob riadok, tak aby jeden riadok tvorilo 60 úderov a na stránku pripadlo 30 riadkov. Rukopis treba podať dvojmo a upraviť tak, aby bolo čo najmenej chýb a preklepov. Nadmerný počet chýb združuje tlač a ide na účet autora.

Rukopis upravte tak, že najprv napíšete názov práce, pod to meno autora s plným titulom. Pracovisko, pokiaľ je na našej fakulte, sa neuvádza. Iba tam, kde je viac spolupracovníkov a niektorý z nich je z mimofakultného pracoviska, sa uvádzajú všetky pracoviská. Tiež tam, kde práca bola vypracovaná na dvoch pracoviskách, treba ich obidve uviesť.

Fotografie načím podať na čiernom lesklom papieri a uviesť zmenšenie a text pod obrázok. Kresby treba previesť tušom na priehladnom papieri (pauzák) alebo na rysovacom papieri a taktiež uviesť zmenšenie a text pod obrázok.

Každá práca musí mať resumé v ruskom a niektorom západnom jazyku. K prácam, publikovaným v cudzom jazyku, načím pripojiť resumé v slovenskom (českom) jazyku a v jazyku západnom v prípade publikácie v ruskom jazyku, alebo v ruskom jazyku v prípade publikácie v jazyku západnom. **Nezabudnite pri resumé uviesť vždy názov práce a meno autora v rovnakom poradí ako v základnom texte.** Za správnosť prekladu zodpovedá autor.

Autori dostávajú stĺpcové a zlámané korektúry, ktoré treba do 3 dní vrátiť. Rozsiahlejšie zmeny behom korektúry idú na farchu autorského honoráru. Každý autor dostane okrem príslušného honoráru i 50 separátov.

Redakčná rada.

## OBSAH

Miadoková M.: Potenciometrický výskum adsorpcie. I. Adsorpcia molekúl na zinku . . . . .	395
Milička L., Holba V.: Vplyv ultrafialového žiarenia na vodivosť kyslíčnika zinočnatého . . . . .	403
Milička L., Nemček O.: Príspevok k otázke pôsobenia inhibitorov pri korózii kovov . . . . .	411
Milička L.: Maxima na pevných elektródach I . . . . .	425
Milička L.: Maxima na pevných elektródach II . . . . .	433
Milička L.: Príspevok k štúdiu nevírivých maxím na kvapkovej elektróde . . . . .	441
Milička L.: O medzielektródach I . . . . .	449
Milička L.: O medzielektródach II . . . . .	455
Miadoková M., Milička L.: Výskum prepätia pri vylučovaní elektropozitívnejších kovov na kovoch elektronegatívnejších . . . . .	463
Milička L., Valenta D.: Elektrochemické sledovanie tuhnutia cementu . . . . .	471

## СОДЕРЖАНИЕ

Мядокова М.: Потенциметрическое исследование адсорбции. I. адсорбция молекул на цинке . . . . .	395
Миличка Л., Гольба В.: Влияние ультрафиолетового излучения на проводимость окиси цинка . . . . .	403
Миличка Л., Немчек О.: Дополнение к вопросу о действии ингибиторов при коррозии металлов . . . . .	411
Миличка Л.: Максимумы на твердых электродах I . . . . .	425
Миличка Л.: Максимумы на твердых электродах II . . . . .	433
Миличка Л.: Дополнения к изучению неподвижных максимумов на капальных электродах . . . . .	441
Миличка Л.: О межэлектродах I . . . . .	449
Миличка Л.: О межэлектродах II . . . . .	455
Мядокова М., Миличка Л.: Изучение перенапряжения при выделении электроположительных металлов на металлах электроотрицательных . . . . .	463
Миличка Л., Валента Д.: Электрохимические исследования затвердевания цемента . . . . .	471

## INHALT

Miadoková M.: Die potentiometrische Untersuchung der Adsorption I. Die Adsorption der Moleküle an Zink . . . . .	395
Milička L., Holba V.: Der Einfluß der ultravioletten Strahlung an die Leitfähigkeit des Zinkoxyds . . . . .	403
Milička L., Nemček O.: Beitrag zur Frage der Inhibitorenwirkung bei der Korrosion der Metalle . . . . .	411
Milička L.: Maxima an den festen Elektroden I . . . . .	425
Milička L.: Maxima an den festen Elektroden II . . . . .	433
Milička L.: Beitrag zum Studium der nichtströmenden Maxima an der Tropfenelektrode . . . . .	441
Milička L.: Über die Zwischenelektroden I . . . . .	449
Milička L.: Über die Zwischenelektroden II . . . . .	455
Miadoková M., Milička L.: Die Erforschung der Überspannung bei der elektrolytischen Abscheidung der elektropositiveren Metalle an den elektronegativeren Metallen . . . . .	463
Milička L., Valenta D.: Elektrotechnisches Verfolgen des Zementerstarrens . . . . .	471