

## Werk

**Titel:** Chimia

**Jahr:** 1959

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653\\_0004|log10](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0004|log10)

## Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

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

(ACTA F. R. N. UNIV. COMEN., IV, 11-12, CHIMIA)

ACTA  
FACULTATIS RERUM NATURALIUM  
UNIVERSITATIS COMENIANAE

TOM. IV            FASC. XI-XII.

CHIMIA

PUBLICATIO IV.

1961

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATEĽSTVO BRATISLAVA

REDAKČNÁ RADA:

Prof. Dr. O. FERIANS  
Doc. Dr. J. FISCHER  
Prof. Ing. M. FURDÍK

Doc. Dr. M. GREGUŠ, C. Sc.  
Prof. Dr. J. A. VALŠÍK

REDAKČNÝ KRUH:

Prof. Dr. M. Dillinger  
Doc. Dr. J. Fischer  
Doc. Dr. M. Harant  
Doc. Dr. A. Huťa  
Doc. Dr. M. Kolibiar  
Člen korešp. SAV prof. Dr. M. Konček

Doc. Dr. L. Korbel  
Doc. Dr. J. Májovský  
Člen korešp. SAV prof. Dr. L. Pastýrik  
Doc. Dr. J. Srb  
Prof. Ing. S. Stankoviansky  
Doc. Dr. M. Sypták





## Zur Frage der Existenz des elektrokinetischen Potentials<sup>1)</sup>)

L. MILIČKA

### Einleitung

Die Unabhängigkeit des Verhaltens der Kolloidsysteme bei den elektrokinetischen Prozessen von dem elektrokinetischen Potential dieser Systeme führte am Anfang unseres Jahrhunderts zahlreiche Forscher zur weitgehenden Revisionen der ursprünglich einfachen Helmholtzschen elektrischen Doppelschicht. Für das bei den elektrokinetischen Erscheinungen wirkende Potential wurde von H. Freundlich<sup>1)</sup> der Begriff des „elektrokinetischen Potentials“ eingeführt. Dieses Potential stellt nach Freundlich einen neuen Potentialsprung in der elektrischen Doppelschicht dar, der unter bestimmten Bedingungen völlig unabhängig von dem elektrolytischen (Nernstschen) Potential der betreffenden Phase existieren kann. Freundlich ebenso wie Smoluchowski und Gouy, gehören auch zu den Begründern der Konzeption der „diffusen“ Doppelschicht. Die Theorie der diffusen Doppelschicht, die von O. Stern<sup>2)</sup> vervollkommen wurde, bildet heute den wichtigsten Ausgangspunkt für das Studium der Grenzflächenprobleme im Rahmen der Kolloidchemie und der Elektrochemie.

Da in einer unserer Arbeit<sup>3)</sup> ein gezeigt wurde, daß man die wichtigsten elektrokinetischen Erscheinungen ohne Annahme des Vorhandenseins des elektrokinetischen Potentials erklären kann, erweist sich unvermeidlich von neuen die Rolle, ja sogar überhaupt die Existenz des elektrokinetischen Potential als äußerst problematisch anzuzweifeln.

### Die wichtigsten Einwände gegen die Existenz des elektrokinetischen Potentials

1. Alle bisherigen Ergebnisse zeigen, daß das elektrokinetische Potential eine sehr schwer reproduzierbare und eine von nicht vorauszusehenden Umständen beeinflußbare Größe ist. Seine Abhängigkeit von der Stromstärke<sup>4)</sup> und von der Größe der Membranporen bei der Elek-

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Seminar des Kolloidchemischen Institutes der Etvös Loránd Universität und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, den 2. Juni 1958.

trosmose<sup>5</sup>) und weiter vom Strömungsdruck bei der Strömungspotentialmessung<sup>6</sup>) steht im Widerspruch zur klassischen Theorie von Helmholtz — Smoluchovski. Weiterhin konnte man mittels der bisherigen Theorien des elektrokinetischen Potentials, oder der elektrischen Doppelschicht keinen einzigen konkreten Wert des elektrokinetischen Potentials in Abhängigkeit von der Qualität, Konzentration bzw. von der Wertigkeit der im Elektrolyten vorhandenen Ionen vorausberechnen, oder nur abschätzen, wie es z. B. beim elektrolytischen Potential auch in nichreversiblen Systemen gemäß der Nernstschen Gleichung oft möglich ist. Diese Tatsachen verstärken den Zweifel über die reale Existenz des elektrokinetischen Potentialsprungs in der elektrischen Doppelschicht.

Angesichts unserer neuen Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen ist die große Veränderlichkeit des  $\zeta$ -Koeffizienten leicht verständlich: dieser Koeffizient wird als Unterschied von zwei selbst an sich leicht veränderlichen Polarisierungen definiert. Die Polarisierung gehört bekanntlich in der Elektrochemie zu den sehr wenig reproduzierbaren Größen. Sie ist sehr stark von der Zusammensetzung des Elektrolyten (z. B. von Spuren oberflächenaktiver Stoffe, von der Kapillaraktivität und der Ionenwertigkeit, weiter von den Oberflächeneigenschaften der Elektrode und von der, die Elektrode durchfließenden Stromstärke, beeinflussbar.

2. Die klassische Theorie der Elektrokinetik beruht auf der Grundvoraussetzung, daß die Kolloidsysteme vollkommene Isolatoren sind<sup>7</sup>). Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse zeigen dagegen, daß zwischen dem Verhalten der Metalle und der schwerleitenden Stoffe bei den elektrokinetischen Vorgängen kein Unterschied sowohl in Kolloiddimensionen, als auch in makroskopischen Dimensionen festgestellt werden kann. Gemäß unserer neuen Erklärung kann man ebenfalls keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem elektrokinetischen Verhalten der Metalle und Nichtmetalle erwarten.

3. Die Unabhängigkeit der elektrophoretischen Bewegung der Kolloidteilchen von ihrer Größe, die von zahlreichen Autoren bewiesen wurde<sup>8</sup>), bietet einen hinreichenden Beweis dafür, daß die Ionentheorie des elektrokinetischen Potentials unbefriedigend ist. Das elektrokinetische Potential in der Debve-Hückelschen Formel für die Elektrophorese von kugelförmigen Teilchen in unendlich verdünnten Elektrolyten<sup>9</sup>) ist offensichtlich elektrostatischer Natur und kann nicht mit einem Potentialprung in der elektrischen Doppelschicht identisch sein.

4. Der direkte Zusammenhang des elektrokinetischen Potentials mit der chemischen Dissoziation der Kolloidteilchen in Lösungen<sup>10</sup>) und mit der Bildung und Struktur der Kolloidmizellen bzw. der chemischen Oberflächenkomplexe<sup>11</sup>) ist stark umstritten. So z. B. kann die Entstehung von chemischen Oberflächenkomplexen des Kolloidgoldes und des Kolloidplatin in reinem Wasser nicht verlässlich bewiesen werden. Selbst der Altmeister der Chemie des Kolloidgoldes — Zsiamondy — zeigt, daß die Oberfläche des Kolloidgoldes rein metallisch ist<sup>12</sup>). Jedenfalls wäre die Bildung der chemischen Oberflächenkomplexe nur an den

Teilchen mit großer spezifischer Oberfläche möglich und verständlich. Die experimentellen Untersuchungen zeigen dagegen, daß das elektrokinetische Potential nicht wesentlich von der Größe der spezifischen Oberfläche der Kolloidsysteme abhängig ist. So z. B. zeigten Coehn und Schaffmeister<sup>13)</sup>, daß die elektrokinetische Bewegung auch bei den makroskopischen metallischen Lamellen in ganz ähnlicher Weise, wie bei den Kolloidteilchen aus dem betreffenden Metall auftritt. Die Entstehung des elektrokinetischen Potentials an makroskopischen metallischen Lamellen, infolge der Bildung von chemischen Oberflächenkomplexen, ist unwahrscheinlich. Andererseits kann man die Bildung von chemischen Oberflächen- und Adsorptionskomplexen auch in dem Konzentrationsgebiet der Elektrolyten beweisen, in dem das elektrokinetische Potential nicht mehr auftritt. Die elektrokinetischen Erscheinungen zeigen sich vor allem aus den im Abschnitt 9 angeführten Gründen, prinzipiell zur Untersuchung der Struktur der Grenzflächen ungeeignet.

5. Der Zusammenhang der Stabilität der hydrophoben Kolloide mit genügend hohem Werte des elektrokinetischen Potentials und der Zusammenhang der Koagulation mit dem Nullwert dieses Potentials, der von älteren Forchern vorausgesetzt wurde<sup>14)</sup>, hat sich in einer Reihe von neuerdings untersuchten Fällen nich bestätigt<sup>15)</sup>. Diese Tatsache führte Wo. Ostwald<sup>16)</sup> und in der letzteren Zeit auch andere Forscher<sup>17)</sup> zu neuen Lösungen dieses Problems.

Nach unserer neuen Auffassung der elektrokinetischen Vorgänge kann man ebenfalls in machen Fällen eine bestimmte Parallelität zwischen der Adsorption bzw. Koagulation der Kolloide und mit ihrem Verhalten z. B. bei der Elektrophorese erwarten. Die Verfolgung dieser Abhängigkeit kann selbstverständlich in geeigneten und vorsichtig gewählten Fällen als eine hinreichend empirische Methode, z. B. zur Charakteristik der Stabilität des betreffenden Kolloidsystems herangezogen werden. Jedentfalls wird es aber u. E. nie möglich sein, den eindeutigen und allgemein geltenden quantitativen Zusammenhang zwischen dem elektrokinetischen Potential und der Stabilität der Kolloide, bzw. der Adsorption zu finden.

6. Selbst der Mitautor der klassischen Theorie der Elektrokinetik — Smoluchovski — hielt letztere nur für provisorisch<sup>18)</sup>. Alle bisherigen Einwände gegen die klassische Theorie richteten sich in erster Linie gegen den Begriff des elektrokinetischen Potentials<sup>19), 20)</sup>. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen von Mac Bain und Laing<sup>19)</sup>. Diese Autoren hielten das elektrokinetische Potential nur für ein „reines Gedankenbild“ und versuchten erstmalig, die elektrokinetischen Erscheinungen auf rein elektrochemischen Grundlagen zu erklären. Die oben genannten Autoren brachten eine Reihe von richtigen Einwänden gegen die klassische Theorie, leider führten ihre theoretischen Betrachtungen zu Ergebnissen, die in der Endform noch weniger verständlich und experimentell beweisbar waren, als die Annahme des elektrokinetischen Potentials in der klassischen Theorie von Helmholtz — Smoluchovski.

7. Der physikalische Sinn des elektrokinetischen Potentials einerseits in den klassischen Formeln für Elektrophorese und andererseits in den

Formeln für die Strömungs- und Sedimentationspotentiale, scheint nicht genügend klar zu sein. Allerdings zeigte N. Thon<sup>21)</sup>, daß die Messungen des elektrokinetischen Potentials mittels der Methode des Strömungspotentials und mittels anderen elektrokinetischen Methoden in manchen Fällen zu wesentlich verschiedenen Werten dieses Potentials für dieselbe Phase führen.

Angesichts unserer neuen Erklärung werden die einzelnen elektrokinetischen Erscheinungen nur darin quantitativ verbunden, daß die gleiche Phase bei verschiedenen elektrokinetischen Prozessen gleich polarisierbar ist und dann kann man, wie in den anderen Arbeiten gezeigt wird, die quantitativen Beziehungen zwischen den einzelnen elektrokinetischen Prozessen finden. Es scheint uns aber zwecklos zu sein, den  $\zeta$ -Koeffizienten (der dem elektrokinetischen Potential in den klassischen Formeln entspricht) in den Formeln für Strömungspotential bzw. auch für Sedimentationspotential einzuführen.

8. Auch in der Elektrochemie ist der Begriff des elektrokinetischen Potentials nur ein rein theoretischer geblieben, denn es ist bisher nicht möglich gewesen, die Existenz dieses Potentials mittels irgendeiner klassischen elektrochemischen Methode zu beweisen; es ist auch bisher nicht gelungen, die Konzeption des elektrokinetischen Potentials selbst in einem einzigen Abschnitt zur erfolgsreichen Lösung der elektrochemischen Probleme zu applizieren.

9. Angesichts unserer neuen Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen, bildet jede Phase, im von Gleichstrom durchflossenen Elektrolyten, aber auch in den strömenden Elektrolyten, eine gleichzeitig kathodisch und anodisch polarisierte Elektrode und infolge dessen auch ein kurzgeschlossenes Element. Die entscheidende Rolle der zusammengefügten Zwischenelektrode bei den elektrokinetischen Prozessen kann mit aller Sicherheit sowohl theoretisch, als auch experimentell — wenigstens in ionenhaltigen Lösungen — begründet werden. Wenn aber für alle Kolloidsysteme in stromdurchflossenen oder strömenden Elektrolyten die Gesetzmäßigkeiten der Zwischenelektrode und der zusammengefügten Elektrode gültig sind, dann muß jedenfalls die im Ruhezustand gebildete Doppelschicht beiderseits des betreffenden Kolloidsystems während des elektrokinetischen Prozesses ungleichmäßig geändert werden. Die aus den elektrokinetischen Messungen gewonnenen Angaben können demnach in keinem Falle zur Bildung der richtigen Resultate über die Struktur der elektrischen Doppelschicht und über das Verhalten der betreffenden Phase im Ruhezustand herangezogen werden. Für die Untersuchung der Struktur der elektrischen Doppelschicht und weiter des Zusammenhangs des elektrischen Potentials mit anderen Grenzflächenproblemen der Phasen in Lösungen sind ausschließlich nur solche Methoden geeignet, die die Messung der betreffenden Größen im stromlosen Zustand ermöglichen.

10. Nach unseren experimentellen Ergebnissen scheint z. B. die elektrophoretische Bewegung ein rein elektrostatischer Prozeß zu sein: das Kolloidteilchen verhält sich im Elektrolyten wie ein ungeladener Körper, für dessen Bewegung ausschließlich erst die beim Stromdurch-

gang gebildeten Potentiale maßgebend sind. Der Potentialsprung in der elektrischen Doppelschicht des Teilchens nimmt an dieser Bewegung nur darin teil, daß er die ungleichmäßige Modifizierung der beiderseits des Teilchens durch Influenz gebildeten Potentiale verursacht. Die Größe und das Vorzeichen des elektrolytischen Potentials spielt demnach bei dieser Bewegung keine unmittelbare Rolle. Nach unseren Versuchen bildet die ungleichmäßige Polarisation der Kolloidsysteme eine entscheidende Bedingung für das Auftreten eines beliebigen elektrokinetischen Prozesses. In genügend leitenden Elektrolyten findet ein Ausgleich der Polarisationen beiderseits des Systems statt — wie man bei geeigneter Versuchsanordnung potentiometrisch beweisen kann — und der betreffende elektrokinetische Vorgang verschwindet. Als weiterer Beweis für den elektrostatischen Mechanismus der Elektrophorese soll folgende Erscheinung dienen:

Bei der Untersuchung der elektrischen Bewegungen der kompakten Metalle mittels der Methode von Coehn und Schaffmeister, wurde eine neue elektrokinetische Erscheinung beobachtet, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde — und zwar die Bewegungen, oder die Ablenkungen der metallischen beweglichen Elektroden im Elektrolyten, an die eine genügend hohe Spannung gelegt wurde, bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung stellten wir mit aller Sicherheit fest, daß diese Ablenkungen einerseits deutlich mit dem elektrokinetischen Potential der betreffenden Metalle und andererseits mit ihrer galvanischen Polarisation zusammenhängen. Legt man an zwei beweglichen Elektroden, die z. B. aus zwei dünnen metallischen Lamellen bestehen, eine genügend hohe Spannung von Gleich- oder Wechselstrom an, so bewegen sich diese mit einer Geschwindigkeit von einigen  $\mu\text{sec}$ . bis  $\text{mm/sec}$ . — je nach der Spannungshöhe — solange, bis Kurzschluß eintritt. Verwendet man in diesem Falle eine feste und eine bewegliche Elektrode, bewegt sich letztere unter dem Einfluß des Stromes in Richtung zur fester Elektrode, allenfalls, wenn ihr Gewicht genügend groß ist, weicht sich von ihrer senkrechten Lage um einen bestimmten Winkel ab. Zur Vereinfachung der Versuchbedingungen wählten wir bei den experimentellen Untersuchungen dieser Erscheinung, letztere Versuchsanordnung.

Als feste Elektrode wurde eine unpolarisierbare Ag/AgCl Elektrode in 0,1n HCl mit etwa  $10 \text{ cm}^2$  eingetauchter Fläche verwendet. Diese feste Elektrode wurde mit dem Elektrolyten der beweglichen Elektrode mittels einer Salzbrücke verbunden. Als bewegliche Elektroden dienten meistens etwa 2 mg schwere Metallspiralen aus chemisch reinen Metallen Zn, Cu, Ag, Au, Pt, deren eingetauchte Fläche cca  $5 \text{ mm}^2$  war. Diese Spiralen wurden an versilberten Quarzfäden in den Elektrolyten gehängt (Abb. 1). Die Ablenkungen der beweglichen Elektroden wurden mit einem Metallwinkelmesser<sup>1)</sup> gemessen. Zur vollkommener Reproduzierbarkeit der Ablenkungen war es notwendig, die Gewichtsänderung der Spiralen im Laufe des Versuches zu vermeiden. Infolge dessen konnten die sich leicht anodisch auflösenden Metalle (aus denen die bewegliche Elektrode

<sup>1)</sup> Die nichtmetallischen Winkelmesser störten durch ihre elektrostatische Ladungen die Bewegung der Spiralen.

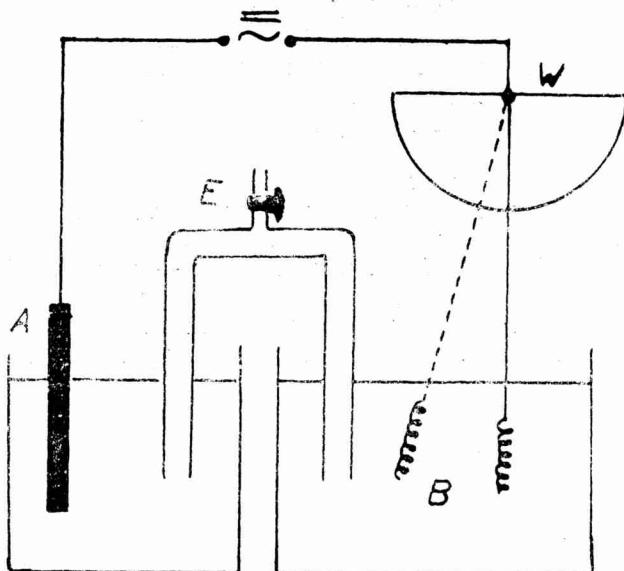


Abb. 1.

hergestellt wurde) wie z. B. Zn, Cu, Ag nur äußerst kurze Zeit anodisch polarisiert werden. Bei der kathodischen Polarisation dagegen sollte keine Metallabscheidung an der beweglichen Elektrode stattfinden. Vor dem Einschalten des Gleich- oder Wechselstromes an die Elektroden wurde immer das elektrolytische Ruhepotential der beweglichen Elektrode gemessen und zwar gegenüber einer 0,1 normale Kalomelektrode. Falls an die Elektroden der Gleichstrom angelegt wurde, dann wurde auch das Polarisationspotential der beweglichen Elektrode gemessen, indem die mit betreffendem Elektrolyten gefüllte Kapillarmündung der Kalomelektrode dicht zur Spirale genähert wurde. Zur Messung des Potentials eignete sich ausschließlich der Elektronenröhrenvoltmeter von mindestens 50 Megaohm Eingangswiderstand und mit einer Empfindlichkeit von mindestens 1 mV. Alle Messungen wurden im Ultrathermostaten bei  $20^{\circ}$  C durchgeführt. Als Elektrolyten benutzten wir redestilliertes Wasser und weiter die wässerigen Lösungen von  $10^{-5}n$ ,  $10^{-4}n$ ,  $10^{-3}n$ ,  $10^{-2}n$  und  $10^{-1}n$  KCl (KCl war der Reinheit p. a., das Wasser wurde in einer Quarzapparatur redestilliert). Bei höheren Konzentrationen des Elektrolyten (schon von  $10^{-2}$  normalen ab) zerstäubten sich bei Wechselstromanwendung die Spiralen, bei Gleichstromanwendung dagegen wurden die Ablenkungen durch die elektrolytischen Prozesse stark gestört. In diesen Fällen mußte der Strom an die Elektroden nur sehr kurzzeitig angelegt werden.

Die Größe der Winkelabweichung der beweglichen Elektroden zur großen unpolarisierbaren Elektrode hängt von folgenden Bedingungen ab:

1. Die Größe der Ablenkung ist sowohl im Gleichstrom-, als auch im Wechselstromkreis dem Potentialgefälle proportional.

2. Bei gleichem Gewicht der beweglichen Elektrode ist die Ablenkung ihrer Flächengröße proportional.

3. Die Größe der Ablenkung hängt sowohl nicht von der Stromstärke und also auch von der Konzentration des Elektrolyten ab, wie beispielweise aus der Tab. 1 ersichtlich ist.

Wie aus der Tabelle 2 und 3 deutlich ersichtlich ist, ist einerseits die Ablenkung der Spirale in dem Falle größer, wenn das Zeichen des an diese Elektrode angelegten Potentials mit dem Zeichen des elektrokinetischen Potentials des betreffenden Metalls der beweglichen Elektrode identisch ist. Die Tabelle 3 zeigt, daß diese Erscheinung andererseits eng mit der Größe der Polarisation der beweglichen Elektrode verknüpft ist: die Ablenkung wird umso größer, je kleiner die Polarisation der Spirale bei sonst gleichen Bedingungen ist und umgekehrt. Bei gleicher Polarisation ist die Ablenkung (unter sonst gleichen Bedingungen) völlig unabhängig von der Qualität des Metalls und also auch von ihrem Potentialsprung an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt im Ruhezustand. Die Polarisation hängt dagegen von der chemischen Zusammensetzung der beweglichen Elektrode und von der Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyten und auch von der Stromdichte ab. Jedenfalls zeigt sich im vollen Einklang mit unseren früheren Ergebnissen, daß alle physikalischen Bedingungen, die die Bewegung der Elektrode verursachen, erst im Stromkreis gebildet werden, und sind in keinem direkten Zusammenhang mit den Potentialeigenschaften der beweglichen Elektrode im Ruhezustand (d. h. vor der Einschaltung des Stromes). Die Bewegung der Elektroden unter dem Einfluß des Stromes ist die erstbeobachtete elektrokinetische Erscheinung, die von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist, was im folgenden näher erklärt wird.

Tabelle 1.

Ablenkungen der beweglichen Platin-Elektrode in den wässrigen KCl Lösungen steigender Konzentration. Länge des Gehänges: 9,5 cm. Potentialgefälle: 90 Volt/cm; Gewicht der Spirale: 4 mg.

Konzentration der KCl Lösung	Ablenkung im Wechselstromkreis 50H/sec. (in Bogengraden)	Anodische Ablenkung (im Gleichstromkreis)
Reines Wasser	6,5	7,4
$10^{-5}$ n KCl	6,5	7,5
$10^{-4}$ n KCl	6,5	7,6
$10^{-3}$ n KCl	6,5	7,6
$10^{-2}$ n KCl	6,6	7,7
$10^{-1}$ n KCl	6,6	7,7

Tabelle 2.

Ablenkungen der beweglichen Elektroden aus verschiedenen Metallen im destillierten Wasser: Länge des Gehänges: 9,5 cm; Potentialgefälle: 90 Volt/cm; Gewicht der Spiralen: 4 mg.

Metall	Ablenkung bei der kathodischen Polarisation $\delta_k$	Ablenkungen bei der anodischen Polarisation $\delta_a$	Unterschied der Ablenkungen $\delta_k - \delta_a$	Ablekungen bei der Polarisation mit Wechselstrom	
				Zeichen des elektrokinetischen Potentials $\zeta$	
Pt	5,4	7,4	-2,0		6,5
Au	2,5	7,3	-4,8		6,0
Ag	3,3	7,0	-3,7		6,4
Pb	7,1	6,2	+0,9		6,6
Zn	7,3	5,8	+1,5		6,5

Tabelle 3.

Die gemessenen Werte des elektrolytischen Potentials und der Polarisationen der beweglichen Elektroden bei gleichen Bedingungen wie in der Tabelle 2 (Die Potentialwerte sind auf die gesättigte Kalomelelektrode bei 20° C bezogen).

Metall	Elektrolytisches Ruhepotential $r^0$	Kathodische Polarisation $\varphi_k$	Anodische Polarisation $\varphi_a$	Unterschied der Polarisationen $\varphi_k - \varphi_a = \zeta$	
Pt	+309 mV	342 mV	731 mV	-389 mV	
Au	+192 mV	310 mV	1020 mV	-710 mV	
Ag	+120 mV	276 mV	610 mV	-334 mV	
Pb	-570 mV	340 mV	56 mV	+284 mV	
Zn	-740 mV	384 mV	26 mV	+358 mV	

Die theoretische Deutung der oben beschriebenen Erscheinung ist nun folgende:

Die Größe der Ablenkung der metallischen Lamelle bildet ein Maß für die wirkende Kraft, die man durch eine einfache physikalische Be- trachtung berechnen kann:

Wenn  $G$  das Gewicht der Spirale im Elektrolyten (Abb. 2),  $\alpha$  Winkel der Ablenkung und  $l$  die Länge des Aufhängefadens ist, so folgt für die Größe der horizontalen Komponente der Kraft  $F$ :

$$F = G \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (1),$$

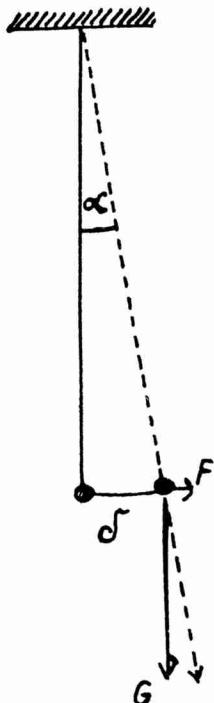


Abb. 2.

bei kleinen Ablenkungen, bei denen gelten kann:

$$\tan \alpha \approx \text{arc } \alpha = \frac{\delta}{l} \text{ gilt entsprechend:}$$

Die Kraft muß im Gleichgewicht der elektrischen Kraft gleich sein.

$$F = G \cdot \frac{\delta}{l} \quad (2),$$

$\delta$  entspricht der Ablenkung.

$$F = G \cdot \frac{\delta}{l} = Q \cdot E \quad (3),$$

wo  $E$  die Feldstärke und  $Q$  die Ladung der beweglichen Elektrode ist. Für die Ladung  $Q$  gilt weiter:

$$Q = V \cdot C \quad (4),$$

wo  $V$  die Potentialdifferenz der beweglichen Elektrode gegenüber der unbeweglichen ist (diese Potentialdifferenz wird erst im Stromkreis gebildet und hängt keinesfalls mit irgendeinem Potentialsprung<sup>1</sup>) in der elektrischen Doppelschicht der beweglichen Elektrode zusammen), und  $C$  die Kapazität der beweglichen Elektrode bedeutet. Im Falle, daß die bewegliche Elektrode galvanisch polarisierbar ist (z. B. im Gleichstromkreis), wird die Potentialdifferenz  $V$  um die galvanische Polarisation  $\varphi$  vermindert, so daß man schreiben kann:

$$Q = (V - \varphi_k) C \quad (5),$$

bei der kathodischen Polarisation der beweglichen Elektrode, oder entsprechend:

$$Q = (V - \varphi_a) C \quad (6).$$

für die anodische Polarisation.

1) Definition der Begriffe:

Im weiteren soll unter dem Begriff „elektrolytisches Potential“ ( $\pi^0$ ) immer der potentiometrisch gemessene Potentialsprung an der Grenzfläche der betreffenden Phase im Ruhezustand gegen die bezeichnete Standardelektrode verstanden werden. Unter dem Begriff „Polarisationspotential“ ( $\pi_k$  bzw.  $\pi_a$ ) versteht man das potentiometrisch gemessene Potential der stromdurchflossenen Elektrode gegen die bezeichnete Standardelektrode. „Polarisation“ ( $\varphi_k$  bzw.  $\varphi_a$ ) bedeutet den Unterschied zwischen dem elektrolytischen Potential und dem Polarisationspotential der betreffenden Phase im denselben Elektrolyten:

$$(\varphi_k = \pi^0 - \pi_k, \varphi_a = \pi^0 - \pi_a).$$

Für die Kraft, die die Ablenkung der beweglichen Elektrode verursacht, muß also im Falle der anodischen Polarisation gelten:

$$F_a = E \cdot (V - \varphi_a) C \quad (7),$$

und im Falle der kathodischen Polarisation entsprechend:

$$F_k = E \cdot (V - \varphi_k) C \quad (8),$$

Der Unterschied der Ablenkungen der anodisch und katodisch polarisierten Elektrode wird nun gegeben:

$$\Delta F = F_a - F_k = E \cdot (\varphi_k - \varphi_a) C \quad (9).$$

Setzt man für  $F$  aus der Gl. (2), ein, da bekommt man die anodische Ablenkung:

$$\delta_a = \frac{E}{G} (V - \varphi_a) C \cdot l \quad (10),$$

und für die kathodische Ablenkung:

$$\delta_k = \frac{E}{G} (V - \varphi_k) C \cdot l \quad (11),$$

und für den Unterschied beider Ablenkungen:

$$\Delta \delta = \frac{E}{G} (\varphi_k - \varphi_a) C \cdot l \quad (12).$$

Die letztere Formel kommt zur Gültigkeit auch in dem Falle, wenn die bewegliche Elektrode die Zwischenelektrode bildet. (Hier befindet sie sich elektrisch unverbunden im Elektrolyten zwischen zwei stromdurchflossenen Elektroden im Versuchsanordnung von Coehn und Schaffmeister (Abb. 3). In diesem Falle wird diese Zwischenelektrode gleichzeitig kathodisch und anodisch polarisiert und die resultierende Ablenkung ist dem elektrokinetischen Potential proportional und hat auch das Zeichen dieses Potentials, so daß man schreiben kann:

$$\Delta \delta = \frac{E}{G} \zeta \cdot C \cdot l \quad (13),$$

wobei  $\zeta$  der Koeffizient ist, der dem Absolutunterschied der Polarisationen gleich ist, wie folgt:

$$\zeta = \varphi_k - \varphi_a \quad (14).$$

Die resultierende Ablenkung der Zwischenelektrode vollzieht sich in der Richtung ihrer weniger polarisierten Seite, so daß die Zwischenelektrode eine scheinbare einheitliche, positive oder negative Ladung, gemäß der Gl. (14) hat. Das Zeichen dieser scheinbaren Ladung ist mit dem Zeichen des elektrokinetischen Potentials des betreffenden Metalls identisch.

Polarisiert man die bewegliche Zwischenelektrode in der Versuchsanordnung der Abbildung (1) gesondert kathodisch und anodisch, da wird

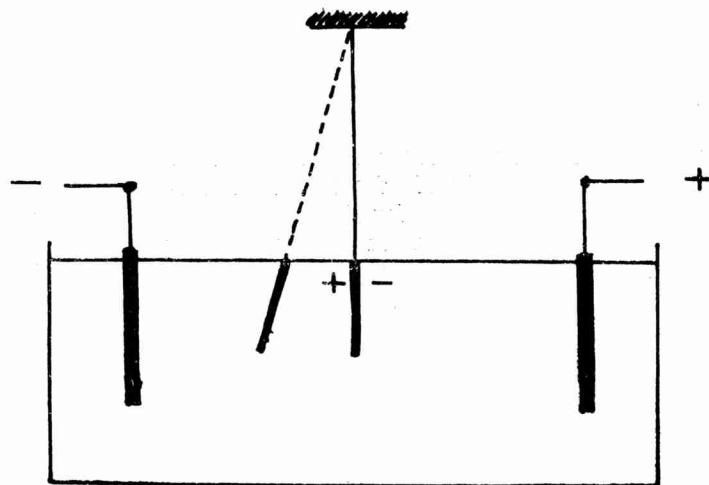


Abb. 3.

der Ausdruck  $(\varphi_k - \varphi_a)$  in der Gleichung (12) mit der steigenden Konzentration des Elektrolyten nicht wesentlich geändert. Polarisiert man dagegen dasselbe Metall unter sonst gleichen Bedingungen gleichzeitig kathodisch und anodisch, als eine Zwischenelektrode nach der Versuchsanordnung der Abb. 3, da bilden ihre zur äußeren Kathode und zur äußeren Anode gerichteten Seiten das kurzgeschlossene Element. Infolge dessen wird bei steigender Konzentration (Leitfähigkeit) der Ausdruck  $(\varphi_k - \varphi_a)$  vermindert, bis er bei bestimmter Konzentration des Elektrolyten gleich null ist und die elektrokinetische Ablenkung der Zwischenelektrode nicht mehr stattfindet.

Es zeigt sich also deutlich, daß die Abhängigkeit der elektrokinetischen Erscheinungen von der Konzentration der Elektrolyten ein rein elektrochemischer Polarisationsprozeß ist und hängt nicht mit der Dicke der diffusen Doppelschicht zusammen.

In demnächst erscheinenden Arbeiten wird die genaue experimentelle Beglaubigung der Formeln 10—12 gegeben.

#### Zur Frage der „diffusen“ elektrischen Doppelschicht.

Die Annahme der diffusen Verteilung der Ionen in der elektrischen Doppelschicht infolge der Wärmebewegung, die zum erstenmal von A. Gouy (22) vorausgesetzt wurde, scheint ohne Zweifel theoretisch verständlich und lockend zu sein. Leider sind alle bisherigen Theorien der diffusen Doppelschicht am engsten mit den elektrokinetischen Erscheinungen verknüpft. Abgesehen von der Messung des hypothetischen elektrokinetischen Potentials konnte bisher kein direkter Beweis erbracht

werden für die Existenz der diffusen Doppelschicht und für ihr Verschwinden in genügend leitenden Elektrolyten. Die elektrokinetischen Methoden sind aber angesichts der im Abschnitt 9 und 10 angeführten Gründen prinzipiell zur Untersuchung der elektrischen Doppelschicht völlig ungeeignet. Auch in diesem Falle sind ausschließlich nur Messungen an den Phasen maßgebend, die nicht vom Gleichstrom oder Wechselstrom niedriger Frequenz durchflossen sind. Einen sehr bedeutsamen Ausgangspunkt stellen in dieser Richtung die Versuche von A. Buzágh dar<sup>23)</sup>. Dieser Autor stellte fest, daß das Volumen von sehr dünnen, parallel im Elektrolyten liegenden Glasplatten je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten geändert wird und das diese Veränderungen allgemein dem elektrokinetischen Potential entsprechen.

Es zeigt sich also, daß beim heutigen Stand der Wissenschaft das elektrokinetische Potential eine Größe darstellt, die in den meisten Fällen zur Lösung der kolloidchemischen Probleme kaum geeignet ist. In der bisherigen Kozeption der elektrischen Ladung der Kolloidsysteme ist u. E. ein quantitativer Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung der Kolloidsysteme und anderen Oberflächeneigenschaften äußerst problematisch. In demnächst erscheinenden Arbeiten soll gezeigt werden, daß zur Untersuchung zahlreicher Grenzflächenprobleme in wässrigen Lösungen und zwar vor allen der Adsorption, der heterogenen Katalyse und der Aggregatzustandsveränderungen sehr vorteilhaft die Messungen des elektrolytischen Potentials herangezogen werden können.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g

In der Arbeit werden die wichtigsten bisher bekannten und auch neuen Einwände gegen die Bedeutung und Existenz des elektrokinetischen Potentials bei den Kolloidsystemen zusammengestellt. Eine von den prinzipiellen Einwänden ist die, daß jedes Kolloidsystem, das sich im vom Gleichstrom (oder Wechselstrom niedrige Frequenz) durchflossenen Elektrolyten, aber auch im stromlosen strömenden Elektrolyten befindet, bildet immer eine gleichzeitig kathodisch und anodisch polarisierbare Elektrode, und infolge dessen auch eine zusammengesetzte Elektrode. Dieser Einwand verursacht, daß die im Ruhenzustand gebildete Doppelschicht des Kolloidsystems während jedes elektrokinetischen Prozesses beiderseits der Phase ungleichmäßig geändert werden muß. Infolge dessen können die aus den elektrokinetischen Messungen gewonnenen Angaben keinesfalls zur Bildung der richtigen Resultate über die Struktur der elektrischen Doppelschicht im Ruhenzustand der betreffenden Phase (d. h. in stromlosen und nichtströmenden Elektrolyten) herangezogen werden.

Es wurde ein weiterer experimenteller Beweis gebracht über den engen Zusammenhang der elektrokinetischen Bewegungen mit der galvanischen Polarisation der Phasen in den Elektrolyten.

### Schrifttum

1. Freundlich H. und P. P. Rona, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 20, 397 (1920). Freundlich H. und G. Ettisch Z. physik. Chem. 116, 401 (1925).
2. Stern O., Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).
3. Milička, L., Kolloid-Z. 155, 32 (1957).
4. Schönfeld N. Wissenschaft. Veröffentl. Siemens Konzern 8, 97 (1929); Köhler G., Z. physik. Chem. (A) 157, 113 (1931).
5. Illig K. und N. Schönfeld, Wissenschaft. Veröffentl. Siemens Konzern 7, 294 (1928).
6. Ettisch G. und A. Zwanzig, Z. physik. Chem. (A) 147, 151 (1930) u. 160, 385 (1932). Lasch H. und J. Biczky, Phys. Z. 28, 556 (1927); Kruyt H. R. und P. C. van der Willingen, Kolloid-Z. 45, 307 (1928).
7. Helmholtz H., Wied. Ann. 7, 337 (1879).
8. Burton E. F., Phil. Mag. 11, 439 (1906); Whitney W. R. und J. C. Blacke, J. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904); Freundlich H. und H. A. Abramson, Z. physik. Chem. (A) 128, 25 (1927) und (A) 133, 51 (1928) und weiter: Z. physik. Chem. 131, 278 (1928).
9. Debey P. und E. Hückel, Phys. Z. 25, 49, 204 (1924).
10. Paull W., Kolloid-Z. 28, 49 (1921); 29, 281 (1927).
11. Jordis M., Z. anorg. allg. Chem. 23, 2401 (1910); Duclaux J., J. chim. phys. 5, 29 (1907); 7, 405 (1909); Pennycook S. W., J. Chem. Soc. London 130, 170 (1927); 131, 1447 (1930).
12. Zsigmondy R. und P. A. Thiesse, Das kolloide Gold S. 150 (Leipzig 1925).
13. Coehn A. und O. Schaffmeister, Z. physik. Chem. 125, 401 (1927).
14. Hardy W. D., Z. physik. Chem. 33, 385 (1900); Powis F., Z. physik. Chem. 89, 137 (1914) und 109, 731 (1916); Ellis R., Z. physik. Chem. 89, 145 (1914).
15. Kruyt H. R. und P. C. van der Willingen, Z. physik. Chem. 130, 170 (1927); weitere Schrifttum siehe bei Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 73, 301 f (1935) u. 88, 1f (1939).
16. Ostwald Wo., Kolloid-Z. 73, 301 f (1935) u. 88, 1f (1939).
17. Rebiner P. A. Ž. fiz. chim. 2, 754 (1931); Kolloid-Z. 8, 157 (1946); Derjagin L. M. und F. J. Landau, Ž. exp.-teoret. fiz. 15, 663 (1945).
18. Smoluchovský M., Graetz Handb. d. Elektrizität u. Magnet. II. S. 394 (Leipzig 1921).
19. Mac Bain J. W. und M. E. Laing — Mac Bain, Z. physik. Chem. (A) 161, 278 (1932).
20. Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc. 36, 139 (1940).
21. Thon N., Z. physik. Chem. 147 (1930).
22. Gouy A., J. Phys. 9, 957 (1910).
23. Buzágh A., Kolloidika — a kolloidkémia és kolloidfizika kézikönyve I, S. 423 (Budapest 1951).

Adresa autora:

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

Do redakcie dodané 5. IX. 1959.

## K otázke existencie elektrokinetického potenciálu

E. Milička

### Súhrn

V práci sa uvádzajú najdôležitejšie doteraz známe a ďalej nové námetky voči významu a existencii elektrokinetického potenciálu u koloidných sústav. Jednou zo základných námetok je tá, že každý koloidný systém, nachádzajúci sa v elektrolyte, ktorým prechádza jednosmerný prúd, prípadne striedavý prúd malej frekvencie, ale i v prúdiacich elektrolytoch, ktorými neprechádza elektrický prúd, stáva sa vždy súčasne katodicky a anodicky polarizovanou elektródou a v dôsledku toho aj zloženou elektródou. Táto okolnosť spôsobuje, že elektródová dvojvrstva koloidných systémov, ktorá sa vytvori v kľudovom stave, musí sa nutne meniť v priebehu každého elektrokinetického procesu, a to nerovnomerne po obidvoch stranach koloidnej sústavy. V dôsledku toho nemôžu údaje získané z elektrokinetických meraní slúžiť v nijakom prípade na získanie správnych záverov o štruktúre elektródovej dvojvrstvy príslušnej sústavy v kľudovom stave (t. j. v elektrolytoch neprúdiacich a nepretekaných elektrickým prúdom).

Podávajú sa ďalšie experimentálne dôkazy o úzkej súvislosti elektrokinetických pohybov s galvanickou polarizáciou fáz v elektrolytoch.

## К вопросу существования электрокинетического потенциала..

Л. Миличка

### Выводы.

В работе были собраны самые важные, до сих пор известные и также новые возражения против существованию и значению электрокинетического потенциала в коллоидных системах. Одна из принципиальных возражений является та, что каждая коллоидная система, находящаяся в электролитах, протекана электрическим постоянным током (или же переменным током низкой частоты), но тоже находящаяся в текущих электролитах, представляет всегда одновременно катодически и анодически поляризованный электрод и в следствие этого тоже сложный электрод. Это обстоятельство заставляет, что электрический двойной слой на коллоидных системах образующаяся в безтоком состоянии, должна в ходе электрокинетического процесса с одной и с другой стороны коллоидного системы неровномерно изменяться. В следствие этого не могут ни в коем случае показания приобрести на основании электрокинетических измерений результатов о строении двойного слоя коллоидного системы в безтоком состоянии.

Были данные дальнейшие экспериментальные доказательства о узкой связи электрокинетических движений с гальванической поляризацией коллоидных систем в электролитах.

## Zur Frage der Casparischen Definition der Wasserstoffüberspannung

L. MILIČKA

### A. Einleitung

Die erste definitive Formulierung des Problems der Wasserstoffüberspannung stammt von W. A. Caspari (1), nach dem die Überspannung gleich ist dem Potentialunterschied eines kathodisch polarisierten Metalls im Augenblick des Auftretens der ersten elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffblasen gegen eine Gleichgewichtswasserstoffelektrode in demselben Elektrolyten:

$$\eta_{\min} = \pi_{\text{Me}} - \pi_{\text{H}_2}^0 \quad (1),$$

wo  $\eta_{\min}$  bedeutet die Mindestüberspannung,  $\pi_{\text{Me}}$  das Potential der stromdurchflossenen Kathode und  $\pi_{\text{H}_2}^0$  das Gleichgewichtspotential der Platin-Wasserstoffelektrode. Diese Definition, später von J. Tafel (2) weiter präzisiert, ist im wesentlichen bis heute geltend.

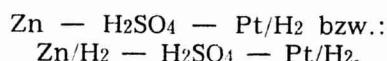
Im folgenden versuchen wir zu zeigen, daß die kathodische Wasserstoffabscheidung an den Metallen, die im gleicher Lösung negativer als die reversible Wasserstoffelektrode sind, unter keinen Umständen beim Potential der Gleichgewichtswasserstoffelektrode stattfinden kann und daß die bisher benutzte Definition der Wasserstoffüberspannung für negativere Metalle aus prinzipiellen elektrochemischen bzw. thermodynamischen Gründen nicht gelten kann.

### B. Die elektrolytische Wasserstoffabscheidung an Metallen, die elektro-negativer als die Gleichgewichtswasserstoffelektrode sind.

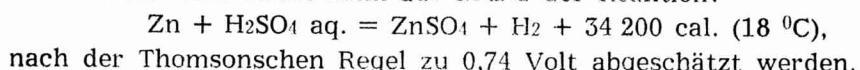
Bei der Schätzung der thermodynamischen Reversibilität der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Metallen, die in der betreffenden Lösung negativer als eine Wasserstoffelektrode sind, muß man meist mehrere elektrolytische Prozesse in Betracht ziehen, die gleichzeitig mit der Wasserstoffabscheidung verlaufen bzw. diese bedingen und die zur Wasserstoffabscheidung notwendige Zersetzungsspannung bzw. das kathodische Abscheidungspotential wesentlich beeinflussen.

Betrachtet man z. B. die Elektrolyse der verdünnten wässerigen Lösung der Schwefelsäure zwischen einer reinen Zinkkathode und einer unpolarisierbaren Platin-Wasserstoffelektrode als Anode, so muß man in diesem Falle mindestens zwei thermodynamisch unabhängige Prozesse unterscheiden:

1) Die Kompensation der galvanischen Kette:



wo  $\text{Zn}/\text{H}_2$  die bei der dauernden Elektrolyse mit molekularen Wasserstoff bedeckte Zinkkathode vorsieht, die in diesem Falle als eine zusammengesetzte Elektrode angesehen werden kann. Da das Gesamtpotential dieser zusammengefügten Elektrode praktisch dem Potential des reinen unbedeckten Zinks in der Säure gleich ist (ebenso, wie z. B. bei der amalgamierten Zinkelektrode), bleibt die elektromotorische Kraft der angeführten galvanischen Kette während der Elektrolyse praktisch unverändert. Die oben angeführte galvanische Kette gehört offensichtlich zum Typus der reversiblen galvanischen Daniellschen Kette, und ihre elektromotorische Kraft kann auf Grund der Reaktion:



2) Die eigene Elektrolyse der Säure.

Die Gesamtzersetzungsspannung  $E'$ , die zur gleichzeitigen Verwirklung beider Prozesse, d. h. zur Kompensation der reversiblen galvanischen Kette und zur eigenen Elektrolyse der Säure notwendig ist, gleicht der Summe der elektromotorischen Kraft der galvanischen Kette  $E_k$  und der eventuellen Überspannung  $\eta_{\min}$  im Falle, daß die eigene Elektrolyse der Säure gehemmt ist:

$$E' = E_k + \eta_{\min} \quad (2).$$

In der Tab. 1 werden angeführt die Werte der Anfangsüberspannung  $\eta_{\min}$  die im ersten Falle gemäß der Gl. (2) aus den experimentell festgestellten Werten der elektromotorischen Kraft der galvanischen Kette und der zur sichtbaren Wasserstoffabscheidung notwendigen Gesamtzersetzungsspannung von verschiedenen konzentrierten, wässerigen Lösungen der reinen Schwefelsäure bei der Elektrolyse zwischen einer kleinen Zinkkathode und einer großen unpolarisierbaren Platin-Wasserstoffelektrode berechnet wurden und andererseits die Werte gemäß der Gl. (3) (Tab. 1.) Es zeigt sich, daß die Gesamtzersetzungsspannung  $E'$  in allen Fällen der Gegenelektromotorischen Kraft der galvanischen Kette gleich ist, und die Anfangsüberspannung  $\eta_{\min}$  bei der sichtbaren Wasserstoffabscheidung sich dem Nullwerte nähert. Die Elektrolyse der Säure im angeführten Element kann offensichtlich nur unter der Bedingung der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes verwirklicht werden:

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

wo  $E_p$  die Polarisationsspannung ist, die bei genügend kleinen Stromdichten praktisch der elektromotorischen Kraft der reversiblen galvanischen Kette gleich ist. Der Wasserstoff scheidet sich demnach bei genügend kleinen Stromdichten an Zink ohne Überspannung ab. Der von Caspari zum erstenmal angeführte Wert der minimalen Wasserstoffüberspannung für Zink in zinkhaltiger normaler Schwefelsäure — 0,70 Volt, stellt in der Wirklichkeit das Ruhepotential des unpolarisierten Zinks gegen die normale Wasserstoffelektrode dar und kann keinesfalls die Überspannung, d. h. die thermodynamische Irreversibilität der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an Zink bedeuten. Infolge der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes kann demnach in keinem Falle die kathodische Wasserstoffabscheidung an den Metallen, die negativer als die Gleichgewichtswasserstoffelektrode sind, bei der reversiblen Wasserstoffelektrode verwirklicht werden.

TABELLE 1.

Anfangsüberspannung  $\eta_{\text{min}}$  des Wasserstoffs an der Zinkkathode, berechnet einerseits gemäß der Gl. (2) als Differenz zwischen der Gesamtzersetzungsspannung  $E'$  und der elektromotorischen Kraft  $E_k$  der galvanischen Kette: Zn-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pt/H<sub>2</sub>, und andererseits gemäß der Gl. (3), als Potentialdifferenz zwischen der stromdurchflossenen Zinkkathode ( $\pi^0_{\text{Zn}}$ ) in wässrigen Lösungen der Schwefelsäure bei 20 °C. Die Potentialangaben sind auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$E_k$	$E'$	$E' - E_k$ ( $\eta_{\text{min}}$ )	$\pi^0_{\text{Zn}}$	$\pi_{\text{Zn}}$	$\pi_{\text{Zn}} - \pi^0_{\text{Zn}}$ ( $\eta_{\text{min.}}$ )
0,01n	0,615V	0,660V	0,045V	-0,721V	-0,739V	0,018V
0,05n	0,662V	0,683V	0,021V	-0,744V	-0,758V	0,014V
0,1 n	0,702V	0,725V	0,023V	-0,751V	-0,763V	0,012V
1 n	0,746V	0,760V	0,014V	-0,758V	-0,752V	0,006V

Eine sehr ähnliche Betrachtung gilt auch für die Wasserstoffabscheidung an beliebigen Kathoden, die in den betreffenden Lösungen das negativere Ruhenpotential aufweisen, als das der Gleichgewichtswasserstoffelektrode in derselben Lösung.

Bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an Metallkathoden, die in betreffender Lösung positiver als die Wasserstoffelektrode sind, fällt die Kompensation der im entgegengesetzten Sinne wirkenden galvanischen Kette fort, so daß die reversible Wasserstoffabscheidung an diesen Metallen gemäß der Caspari-Definition beim Potential der Gleichgewichtswasserstoffelektrode stattfinden sollte.

### C. Neue Definition der kathodischen Wasserstoffüberspannung für elektronegativere Metalle.

Die Wasserstoffabscheidung an Metallen, deren elektrolytisches Ruhepotential in demselben Elektrolyten negativer ist, als das der reversiblen Wasserstoffelektrode, ist es demnach definiert als ein Potentialunterschied zwischen dem Potential des stromdurchflossenen, katodisch polarisierten Metalls bei der Wasserstoffabscheidung und dem Ruhepotential dieses Metalls vor dem Anfang der Elektrolyse in demselben Elektrolyten:

$$\eta = \pi_{Me} - \pi_{Me}^0 \quad (3),$$

wo  $\pi_{Me}$  des Potential des stromdurchflossenen, katodisch polarisierten Metalls und  $\pi_{Me}^0$  das elektrolytische Ruhepotential desselben Metalls in demselben Elektrolyten ist.

Für die Wasserstoffüberspannung an Metallen, deren Ruhepotential in demselben Elektrolyten positiver als das der reversiblen Wasserstoffelektrode ist, gilt die bisherige Definition Casparis bzw. die Tafelsche Definition.

### D. Weitere wichtigsten experimentellen Beweise.

1) Bei genügend kleinen Stromdichten scheidet sich der Wasserstoff im Sinne der oben angeführten neuen Definition der Wasserstoffüberspannung an den meisten Metallen annähernd reversibel ab, d. h. an Metallen, die positiver als die Wasserstoffelektrode sind, annähernd beim Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode und an Metallen, die negativer als die Wasserstoffelektrode sind, annähernd beim Ruhepotential dieser Metalle, wie eine graphische orientierende Darstellung der Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Logarithmus der Stromdichte an bestimmten Metallkathoden nach Messungen von G. V. Akimov (Abb. 1) aufweist. Dieselbe Abhängigkeit für weitere von uns gemessene Metalle Gold, Platin und Kupfer in der mit Wasserstoff gesättigten 1N wässerigen Schwefelsäurelösung, wird in der Abb. 2 dargestellt. Im letzteren Falle wurden alle Messungen an chemisch reinen, fein geschmiedeten, entfetteten und mehrmals im redestillierten Wasser ausgekochten Metallen mittels potentiometrischen Messungen bei 20 °C durchgeführt. Die letzten Spuren des Sauerstoffs wurden vor der Elektrolyse aus den Lösungen mit Hilfe von Platinschwamm beseitigt.

Bei genügend kleinen Stromdichten zeigen allerdings auch Metalle bei der kathodischen Abscheidung aus ihren Komplexsalzen und ebenfalls nichtmetallische Stoffe (Br, J) eine Tendenz, sich an den Elektroden reversibel abzuscheiden, wie z. B. schon Caspary (1) festgestellt hat.

Aus allen anderen Literaturangaben der Mindestüberspannung an Metallen, die negativer als Wasserstoffelektrode sind, geht hervor, daß die Mindestüberspannung in keinem Falle unterhalb dem elektrolytischen Ruhepotential liegt. Z. B. zeigte M. Straumanis (4), daß sich das elektrolytische Ruhepotential des Zinks mit steigender Konzentration der Salz-

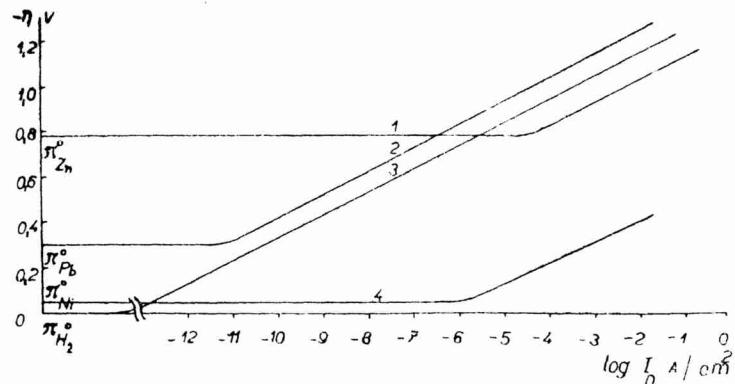


Abb. 1. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Logarithmus der Stromdichte (ein Orientierdiagramm nach Messungen von G. V. Akimov) 1. Zn in 1n NaCl, 2. Pb in 0,5n  $H_2SO_4$ , 3. Hg in 0,5n  $H_2SO_4$ , 4. Ni in 0,15n HCl:  $\pi^0_{Zn}, \pi^0_{Pb}, \pi^0_{Ni}, \pi^0_{Hg}$  sind die Ruhepotentiale dieser Stoffe in den betreffenden Elektrolyten.

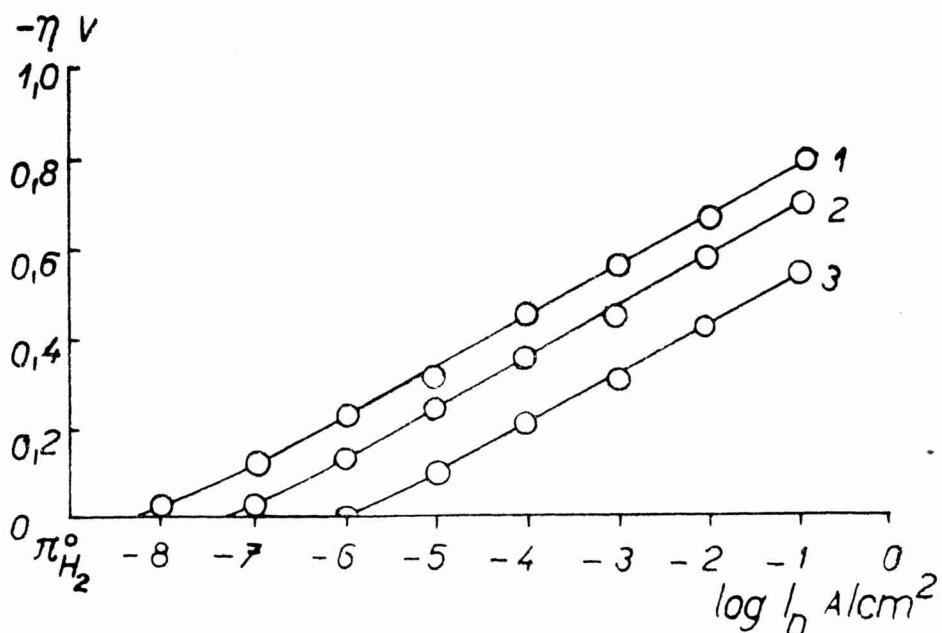


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Logarithmus der Stromdichte am 1. Kupfer, 2. Silber, 3. Gold in 1n  $H_2SO_4$  bei 20 °C,  $\pi_{H_2}$  ist das Ruhepotential der reversiblen Wasserstoffelektrode.

säure zu negativeren Werten verschiebt, und in entsprechender Weise verschiebt sich auch zu negativeren Werten die Anfangsüberspannung. Z. B. in alkalischen Elektrolyten tritt eine besonders negative Anfangsüberspannung des Wasserstoffs an Zink- und Zinnelektroden auf und zwar deswegen, weil die genannten Metalle auch wesentlich negativeres Ruhepotential in alkalischen Lösungen aufweisen, als in den saueren, oder neutralen (5).

Die Tatsache, daß sich der Wasserstoff an den meisten Metallen bei genügend kleinen Stromdichten praktisch reversibel kathodisch abscheidet, in ganz ähnlicher Weise, wie es bei der kathodischen Abscheidung der Metalle z. B. aus den Komplexsalzen oder an fremden Elektroden der Fall ist, bringt neue Gesichtspunkte in die Problematik der Wasserstoffüberspannung — und der Elektrodenprozesse überhaupt: Wie in den demnächst erscheinenden Arbeiten gezeigt werden soll, kann das Problem der Wasserstoffüberspannung und der Überspannung der meisten anderen Stoffe, d. h. die durch steigende Stromdichte bzw. durch steigende Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses bedingte Veränderung des Gleichgewichtspotentials der stromdurchflossenen Elektrode auf völlig neuen Grundlagen der Kinetik der Ionenadsorption in die elektrische Doppelschicht erfolgreich gelöst werden.

2) Bei der Elektrolyse zwischen zwei gleichen Metallen, die negativer als die Wasserstoffelektrode sind, scheidet sich der Wasserstoff an der Kathode bei genügend kleinen Stromdichten ohne Hemmung ab. Z. B. in der Abb. 3 wird die Abhängigkeit der Stromstärke von der angelegten

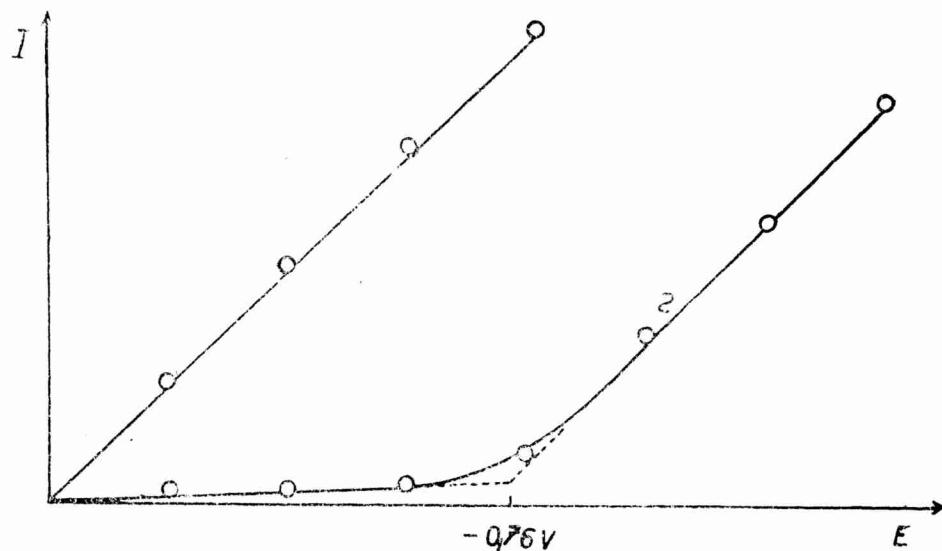


Abb. 3. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der angelegten Spannung bei der Elektrolyse der  $H_2SO_4$  (mit Wasserstoff gesättigt):  
 1. Zwischen Zinkkathode und Zinkanode.  
 2. Zwischen Zinkkathode und Platin-Wasserstoffanode.

Spannung bei der Elektrolyse einer 0,01 normalen wässerigen Lösung von Schwefelsäure zwischen einer etwa  $2 \text{ mm}^2$  großen Zinkkathode und einer großen unpolarisierbaren Platin-Wasserstoffelektrode (Kurve 2) bzw. zwischen einer großen unpolarisierbaren Zinkanode (Kurve 1) dargestellt. Im letzteren Falle kann man schon bei geringster angelegter Spannung und d. h. auch (bei beschriebener Versuchsanordnung) bei geringsten angelegten Potentialen an der Zinkkathode eine lebhafte elektrolytische Wasserstoffabscheidung beobachten. Die in diesem Falle festgestellte Potentialdifferenz  $-0,76 \text{ V}$  der stromdurchflossenen Zinkkathode gegen die normale Wasserstoffelektrode ist demnach keinesfalls mit dem Abscheidungspotential des Wasserstoff an der Zinkkathode identisch, sondern diese entspricht dem elektrolytischen Ruhepotential des Zinks in der Säure.

Es ist allerdings nicht zu verwirklichen, z. B. der Zinkelektrode, oder anderen elektronegativeren Metallen in bestimmten Elektrolyten das Potential der Gleichgewichtswasserstoffelektrode durch äußere kathodische Polarisation aufzuzwingen: legt man z. B. an die Zinkelektrode in verdünnter Schwefelsäure ein beliebiges kathodisches Potential an, welches positiver als das elektrolytische Ruhepotential des Zinks in dieser Säure ist, so zeigt die Zinkkathode infolge der bekannten Gesetzmäßigkeit der zusammengesetzten Elektroden gegen eine beliebige Bezugselektrode immer das Gesamtpotential, das praktisch dem Ruhepotential des Zinks in der Säure gleicht. Diese Tatsache hängt aber offensichtlich nicht mit der Wasserstoffabscheidung zusammen.

3. In ähnlicher Weise, wie sich der Wasserstoff an negativeren Metallen abscheidet, scheiden sich auch edlere Metalle aus den Lösungen ihrer einfachen Salze an fremden unedleren Kathoden ab, wie z. B. Kupfer aus Kupfersulfat am Blei oder Aluminium, Quecksilber aus Merkuronitrat am Nickel oder Eisen. Die erste Menge des positiveren Metalls scheidet sich an der negativeren fremden Kathode selbst bei kleinstmöglichen Stromdichten oft bei wesentlich negativeren Potentialen ab (je nach der Art der Kathode), als wenn sie an der eigenen Kathode in derselben Lösung abgeschieden würde — also im Sinne der Caspari-Definition der Wasserstoffüberspannung mit großer kathodischer Überspannung. Erst nach genügender Bedeckung der fremden, unedleren Kathode mit der kathodisch abgeschiedenen Schicht des edleren Metalls, verschiebt sich — je nach der elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften dieser Schicht — das Abscheidungspotential des edleren Metalls zum Potentialwert seiner Gleichgewichtselektrode (6). Auch in diesem Falle, ebenso wie bei der Wasserstoffabscheidung an negativeren Metallen, wird die scheinbare Anfangsüberspannung durch Kompensation der reversiblen galvanischen Kette: positiveres Metall — Elektrolyt — negativeres Metall verursacht.

4. Die langsame Auflösung des Zinks und anderer Metalle, deren Potential negativer als das der Gleichgewichtswasserstoffelektrode ist, im Wasser und bestimmten Säuren, die Caspari auch als Folgererscheinung der hohen Wasserstoffüberspannung an Zink annimmt, steht ebenfalls in Wirklichkeit in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit dieser Erscheinung, sondern wird vor allen durch die von den Anionen des

Elektrolyten verursachte Passivität des unedlen Metalls bewirkt: Wie in unserer Arbeit (6) gezeigt wurde, verhalten sich in ganz ähnlicher Weise die meisten unedlen Metalle, die in Lösungen edlerer Metallkationen getaucht werden. Z. B. Kupfer wird vom Blei sehr träge aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung gefällt, dagegen aber sehr rasch aus Kupfernitrat bzw. Kupferazetat. Reines, nicht frisch geschmirgeltes Aluminium fällt nur sehr träge Kupfer aus der wässerigen Kupfersulfatlösung und bietet somit eine vollkommene Analogie mit der langsamnen Zinkauflösung in der Schwefelsäure. Dagegen wird Kupfer von Aluminium in anderen Kupfersalzen mit aktiven Anionen rasch gefällt.

Der Einfluß der steigenden Konzentration der Zinkionen auf die Verzögerung der Zinkauflösung in der Schwefelsäure, der ebenfalls vom Caspari beobachtet wurde, hängt dagegen mit dem eigentlichen Problem der Überspannung bzw. mit den Problemen der negativen Katalyse (Inhibition) zusammen und wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit auf Grund der neu entdeckten Tatsachen über den Einfluß der Eigenionenadsorption auf die Kinetik der Elektrodenprozesse bzw. auf die heterogene chemische Reaktion überhaupt, ausführlich erklärt.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Casparische Definition der Wasserstoffüberspannung (bzw. auf dieser begründete, bis heute benutzte, Tafelsche Definition) für Metalle, die in gleichen Elektrolyten negativer als die Wasserstoffelektrode sind, nicht gelten kann. Die kathodische Abscheidung des Wasserstoffs kann an diesen Metallen unter keinen Umständen stattfinden beim Potential der Gleichgewichtswasserstoffelektrode und zwar aus prinzipiellen Gründen wegen der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und der Gesetzmäßigkeit der zusammengesetzten Elektroden. Die Verschiedenheit der Abscheidungspotentiale des Wasserstoffs bei kleinen Stromdichten an elektronegativeren Kathoden im Bezug zur reversiblen Wasserstoffelektrode wird vor allem durch die Entstehung der reversiblen, gegen die angelegte Spannung wirkenden galvanischen Kette verursacht und stellt demnach nur eine scheinbare Überspannung (d. h. die Irreversibilität der Wasserstoffabscheidung im thermodynamischen Sinne) dar.

Es wird eine neue Definition der Wasserstoffüberspannung für elektronegativere Metalle gegeben und es werden die wichtigsten Beweise für die Gültigkeit dieser Definition gebracht. Nach der neuen Definition der Wasserstoffüberspannung bedeutet die Wasserstoffüberspannung an Metallen, die in denselben Lösung elektronegativer als eine reversible Wasserstoffelektrode sind, die Potentialdifferenz zwischen der kathodisch polarisierten Elektrode während der Wasserstoffabscheidung und derselben Elektrode im Ruhezustand:

$$\eta = \pi_{Me} - \pi_{Me}^{\circ}$$

Eine ganz analoge Definition gilt auch für die Überspannung der kathodisch abgeschiedenen edleren Metalle aus ihren einfachen Salzen an unedleren fremden Metallen.

Die Caspari-Definition der Wasserstoffüberspannung für Metalle, die in denselben Elektrolyten positiver als die reversible Wasserstoffelektrode sind, bleibt unverändert.

Bei genügend kleinen Stromdichten scheidet sich kathodisch der Wasserstoff an meisten Metallen praktisch reversibel, ohne Anfangsüberspannung ab, d. h. an Metallen, die positiver als die Wasserstoffelektrode sind, annähernd beim Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode und an Metallen, die negativer als Wasserstoffelektrode sind, annähernd beim Ruhepotential dieser Metalle. Das Auftreten der eigenen Überspannung ist demnach erst durch die Steigerung der Stromdichte bzw. durch Steigerung der Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses bedingt.

## Schrifttum

1. Caspari W. A., Z. physik. Chem. 30, 99 (1899).
2. Tafel J. Z. physik. Chem. 50, 641 (1905).
3. Akimov G. V. Teoriya i metody issledovaniya korozii metalov S. 135 Mašgiz, Moskau (1945).
4. Straumanis M. Z. physik. Chem. Abt. A, 147, 169 (1930); Centnerszver M. u. M. Straumanis: Z. physik. Chem. Abt. A 128, 381 (1927).
5. Schmid G. u. E. Stoll: Z. Elektrochem. angew. physik. Chme. 47, 364 (1941).
6. Milička L., M. Miadoková: Acta fac. rer. nat. Univ. Com. I. 457 (1958).

Adresa autorova:

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

Do redakcie dodané 5. XI. 1959.

## K otázke Caspariho definície vodíkového prepäťia

L. Milička

### Súhrn

V predloženej práci sa ukázalo, že Caspariho definícia vodíkového prepäťia (príp. na tomto založená, až do dnešnej doby používaná Tafelova definícia) nemôže platiť pre tie kovy, ktoré sú v rovnakom elektrolyte negatívnejšie, ako je vodíková elektroda. Katodické vylučovanie vodíka nemôže na týchto kovoch nastat za žiadnych okolností pri potenciáli rovnovážnej vodíkovej elektrody, a to z principiálnych dôvodov platnosti Ohmovho zákona a zákonitosti zložených elektród. Rozdiel vylučovacích potenciálov vodíka na negatívnejších kovoch pri dostatočne malých prúdových hustotách oproti zvratnej vodíkovej elektrode je zapričinený predovšetkým kompenáciou elektromotorickej sily reverzibilného, proti vloženému napätiu obráteného galvanického článku a predstavuje teda iba zdanlivé prepätie (t. j. nereverzibilnosť vylučovania vodíka v termodynamickom zmysle).

Bola daná nová definícia vodíkového prepäťia pre elektronegatívnejšie kovy a boli podané najdôležitejšie dôkazy pre platnosť tejto definície. Podľa novej definície znamená prepätie vodíka na kovoch, ktorých kľudový potenciál je v tom istom rozteku negatívnejší ako potenciál zvratnej vodíkovej elektrody, potenciálny rozdiel medzi katodicky polarizovanou elektródou pri vylučovaní vodíka a tou istou elektródou v bezprúdovom stave:

$$\gamma = \pi_{Me} - \pi_{Me}^{\sigma}$$

Analogická definícia musí tiež platiť pre prepätie pri vylučovaní ušľachtilejších kovov z ich jednoduchých solí na neušľachtitejších cudzích katódach.

Caspariho definícia vodíkového prepäťia pre kovy, ktoré sú v tom istom elektrolyte pozitívnejšie ako vodíková elektroda, zastáva nezmenená.

Pri dostatočne malých prúdových hustotách vylučuje sa vodík katodicky na väčšine kovov prakticky reverzibilne, bez počiatočného prepäťia, t. j. na kovoch, ktoré sú pozitívnejšie ako vodíková elektroda, približne pri potenciáli reverzibilnej vodíkovej elektrody a na kovoch, ktoré sú negatívnejšie ako vodíková elektroda, približne pri kľudovom potenciáli týchto kovov. Vznik vlastného prepäťia je teda podmienený len zvyšovaním prúdovej hustoty, alebo stupňovaním rýchlosťi elekródového procesu.

## К вопросу определения Каспарима водородного перенапряжения.

Л. Миличка

### Выводы.

В работе было показано, что до сих пор употребляемое определение формулированное 60 лет тому назад В. Каспарим, не может быть существенным для металлов, которые являются в тех же условиях более отрицательными, чем возвратный водородный электрод. Разница между потенциалом выделения водорода в области очень низких плотностей тока на электроотрицательных металлах и между потенциалом возвратного водородного электрода, в первую очередь способствована компенсацией электроактивных сил возвратного гальванического элемента: электроотрицательный металл — возвратный водородный электрод. Эта разница потенциалов представляет только кажущееся перенапряжение, т. е. невозратность выделения водорода в смысле термодинамики.

Было данное более определение перенапряжения водорода на электроотрицательных металлах и были данные самые важные доказательства для значения этого определения. Но данное определение представляет перенапряжение водорода на металлах в тех же условиях более отрицательных, чем возвратный водородный электрод, разницу между потенциалом катодически поляризованного металла во время выделения водорода, и между потенциалом этого металла отсутствия тока. Аналогичное определение должно относится очевидно к перенапряжению катодического выделения более положительных металлов из их простых солей на более отрицательных ионородных металлах.

Каспарима определение перенапряжения водорода для металлов в тех же условиях более положительных, чем возвратный водородный электрод, остает неизмененное.

I.

Príspevok k štúdiu tvorby komplexov medi s etyléndiamínom

S. STANKOVIAŃSKÝ, R. RUSINA, E. FAITHOVÁ

Reakciu elyléndiamínu s mednatou soľou vo vodnom prostredí študoval H. B. J o n a s s e n a T. H. D e x t e r (1). Na základe absorpcných spektier zistili v roztoku existenciu dvoch komplexných iónov medi s etyléndiaminom:  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  — fialovo sfarbený a  $[\text{Cu}(\text{en})_1]^{2+}$  — modro sfarbený. C h a t t a w a y a D r e v (2) predpokladali, že v roztoku existuje len jeden komplex, a to:  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a tak sa zhodujú s údajmi J o b o v ý m i (3), ktorý vyšetroval tento systém pri  $\lambda = 6150$  Å metódou nepretržitých zmien a zistil existenciu len  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . C a r l s o n, M c . R e y n o i d s a V e r h o c k (4) overili tvorbu oboch komplexných iónov  $[\text{Cu}(\text{en})_1]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a určili príslušné konštanty polarografickou metódou.

V našej práci nás zaujímal vplyv pH na tvorbu jednotlivých komplexov medi s etyléndiamínom, pretože dosiaľ uvedení autori pracovali len vo vodnom prostredí bez úpravy pH prostredia. V kyslom prostredí sme preštudovali vytiesňovanie vody etyléndiamínom z akvokomplexov medi.

Výsledky a diskusia

Použité prístroje a chemikálie.

Všetky fotometrické merania sme robili na univerzálnom spektrofotometri fy „Carl Zeis“ vo viditeľnej oblasti spektra. Polarografické merania sme robili na polarografe Heyrovský, typ V 301-b 1954 v Kalouskovej nádobke s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Dobá kvapky  $t = 3$  sek.,  $m = 3,26 \text{ mg s}^{-1}$ . Na potláčanie maxím sme použili 0,5-perc. roztok želatíny. Výška rezervoáru  $h = 45 \text{ cm}$ . Pracovali sme v inertnej atmosféri dusíka. Hodnoty pH sme merali na elektrónkovom pH metri typu RFT sklenou elektródou okalibrovanou v rozmedzí pH = 2–13 na Britt. Robinsonove ústojné roztoky, ktoré boli predtým okalibrované vodíkovou elektródou.

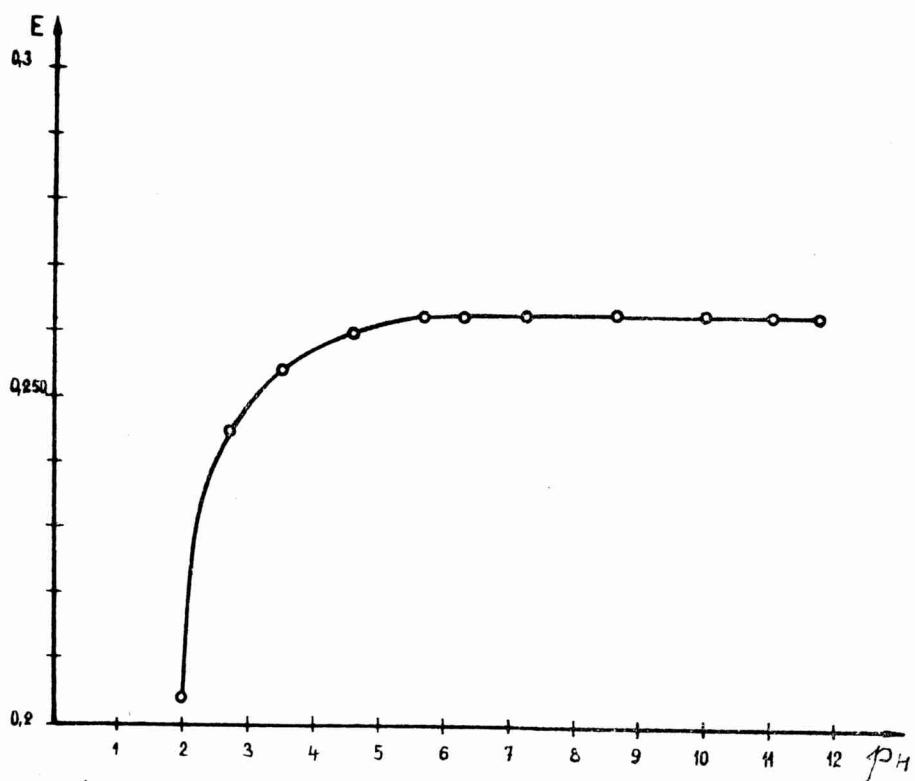
Príprava štandardného roztoku medi:  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  roztok dusičnanu mednatého sme pripravili rozpustením 4,8326 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  čistoty

p. a. v redestilovanej vode, ktorou sme doplnili na 1 liter. Koncentráciu roztoku medi sme stanovili jodometricky a elektroanalyticky.

Príprava štandardného roztoku etyléndiamínu: 0,2 M roztok sme pripravili rozpustením 14,8 g čerstvo predestilovaného 80,8 % etyléndiamínu v redestilovanej vode, ktorou sme doplnili na 1 liter. Koncentráciu roztoku sme stanovili titračne s HCl na brómfenolovú modrú ako indikátor.

Závislosť tvorby komplexov med' — etyléndiamín na pH.

Podmienky: 1 ml 0,2 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 5 ml 0,2 M etyléndiamínu doplnené ústojným roztokom o presnom pH do 25 ml. Merala sa pri  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ , pretože fialovo sfarbené komplexy vykazujú pri tomto  $\lambda$  maximum extinkcie (obr. 2).

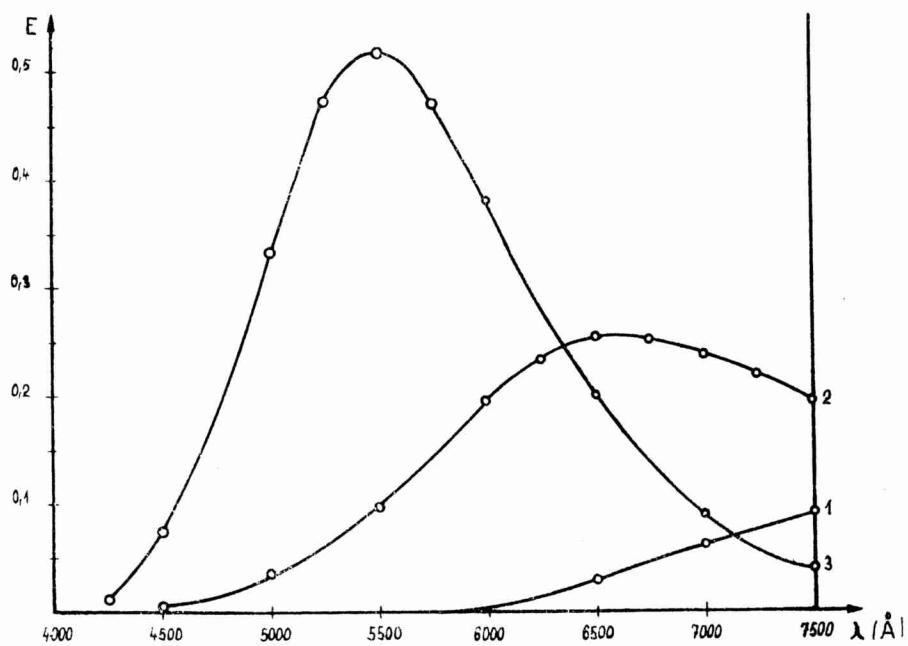


Obr. 1.

Závislosť extinkcie  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  od pH. Konc.  $\text{Cu}^{2+} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; konc. etyléndiamínu  $= 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Veronálový ústojný roztok.  $K_V = 0,5 \text{ cm}$ ,  $t = 4 \text{ min}$ . po príprave  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ .

Mednatá soľ dáva s nadbytkom etyléndiamínu fialovo sfarbený roztok, ktorý sa v kyslej oblasti mení na modrý. V neutrálnej a alkalickej oblasti sa fialové sfarbenie nemení a hodnota extinkcie je konštantná

(vbr. 1.). Fialové sfarbenie prislúcha komplexu  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ , ktorý vyzkazuje maximum absorpcie pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ . Modré sfarbenie roztoku charakterizuje komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , ktorého absorpcné maximum leží pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 6500 \text{ \AA}$ . Zelenomodré sfarbenie roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  vo vode prislúcha akvokomplexu medi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , kde do koordinačnej sféry vstupujú len molekuly vody. Maximum absorpcie u akvokomplexu medi je však posunuté k väčším vlnovým dĺžkam. Absorpčné krivky uvedených komplexov sú znázornené na obr. 2.

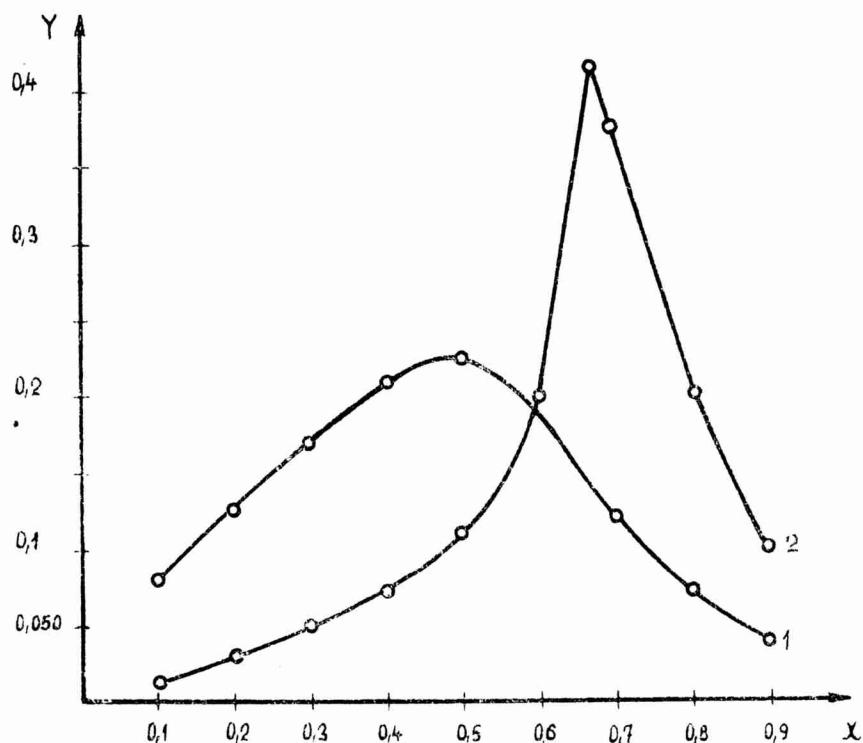


Obr. 2.

Absorpčné krivky v prostredí vody.  
 1 —  $\text{Cu}^{2+}$ . konc.  $\text{Cu}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
 2 —  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  — konc.  $\text{Cu}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
 — konc. etyléndiamínu  $= 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
 3 —  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  — konc.  $\text{Cu}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
 — konc. etyléndiamínu  $= 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  
 Kv = 1 cm.

Vznik dvoch komplexných zlúčenín medi s etyléndiamínom v neutrálnom prostredí sa študoval Jobovou metódou (5). Štandardné roztoky:  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  etyléndiamín. K úprave pH bol použitý veronálový ústojný roztok. Na meranie sa pripravila séria roztokov zmiešaním  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a  $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  etyléndiamínu v pomere  $(1-X)$ :  $X$ , kde  $X$  — etyléndiamín,  $(1-X)$  —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , takže objem oboch zložiek bol vždy konštantný, 10 ml, doplnený ústojným roztokom na objem 25

ml. Priebeh Jobových kriviek znázornený je na obrázku 3. Pôvodné sfarbenie roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  je vo výslednej extinkčnej hodnote korigované.



Obr. 3.

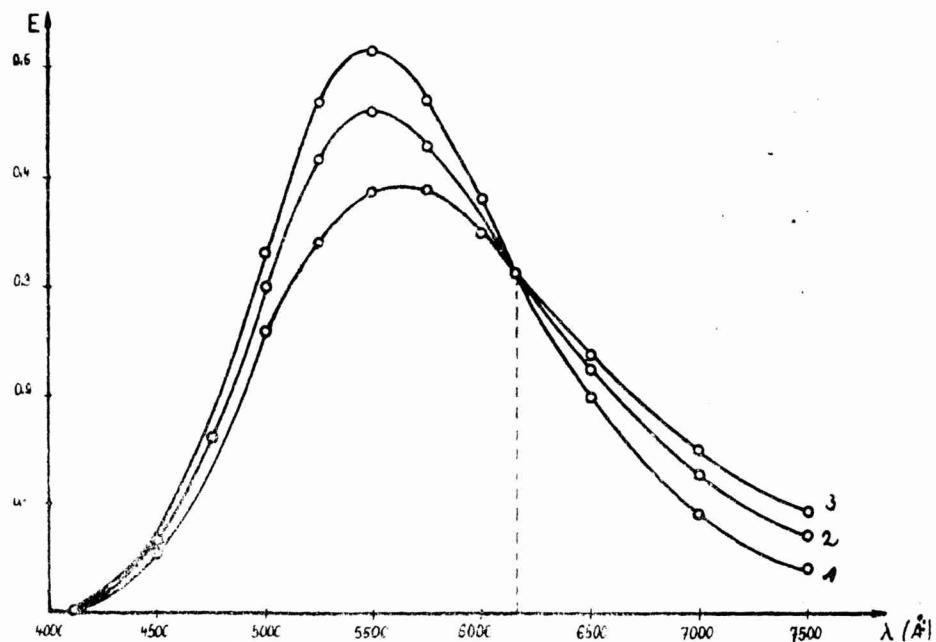
Jobové krivky pre zmesy  $(1-X) - 2 \cdot 10^{-2} \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$  a  $X - 2 \cdot 10^{-2} \text{ M etyléndiamínu}$ . Veronalový ústojný roztok  $\text{pH} = 6,9$ .  $\text{Kv} = 2 \text{ cm}$ .  
 1 -  $\lambda = 6500 \text{ \AA}$ , 2 -  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ .

Z Jobových kriviek vyplýva, že vlnovej dĺžke  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$  maximum extinkcie zodpovedá hodnote  $x = 0,67$ , t. j. med' sa zlučuje s etylén-diamínom v pomere 1:2. Pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 6500 \text{ \AA}$  je zlučovací pomer 1:1, čo je v súlade aj s výsledkami opísanými v literatúre (2).

V neutrálnom a alkalickom prostredí zvyšovaním koncentrácie etylén-diamínu je plynulý prechod komplexu  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  na  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a absopčné maximá sa posúvajú v rozmedzí vlnových dĺžok  $\lambda = 6500 - 5500 \text{ \AA}$ .

Za väčšieho nadbytku etylén-diamínu, ako sme to už uviedli, vzniká v neutrálnej a alkalickej oblasti komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ , v kyslej oblasti

vzniká preferentne  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Dôkazom toho sú aj absorpčné krivky, ktorých maximá sa so vzrástajúcou koncentráciou  $\text{H}^+$  iónov posúvajú k väčším vlnovým dĺžkam.

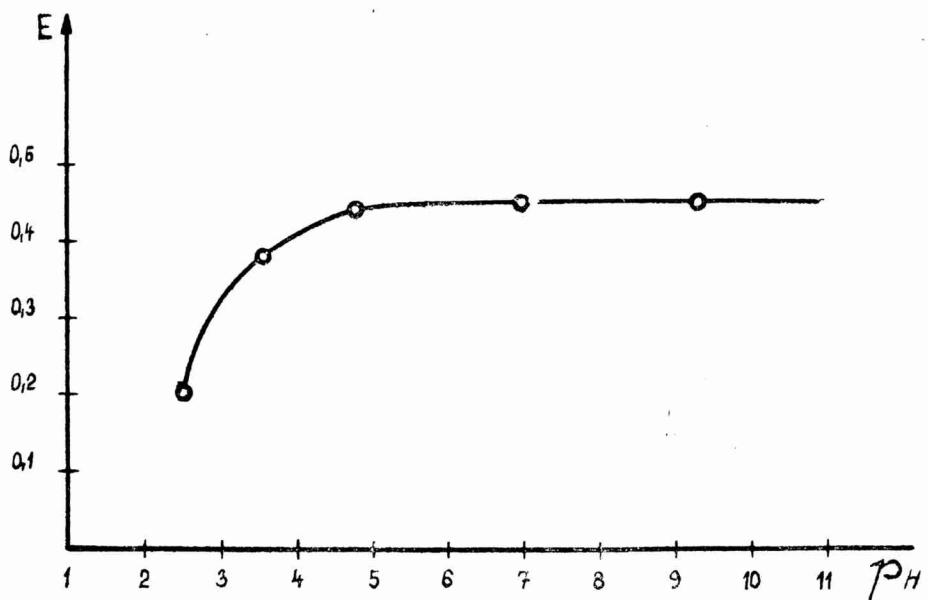


Obr. 4.

Absorpčné krivky v závislosti od pH.  
 Konc.  $\text{Cu}^{2+} = 8 \cdot 10^{-3}$  M. Konc. etyléndiamínu =  $4 \cdot 10^{-2}$  M.  
 Veronálový ústojný roztok.  $\text{Kv} = 1$  cm.  
 1 - pH = 8,65; 2 - pH = 4,7; 3 - pH = 3,4.

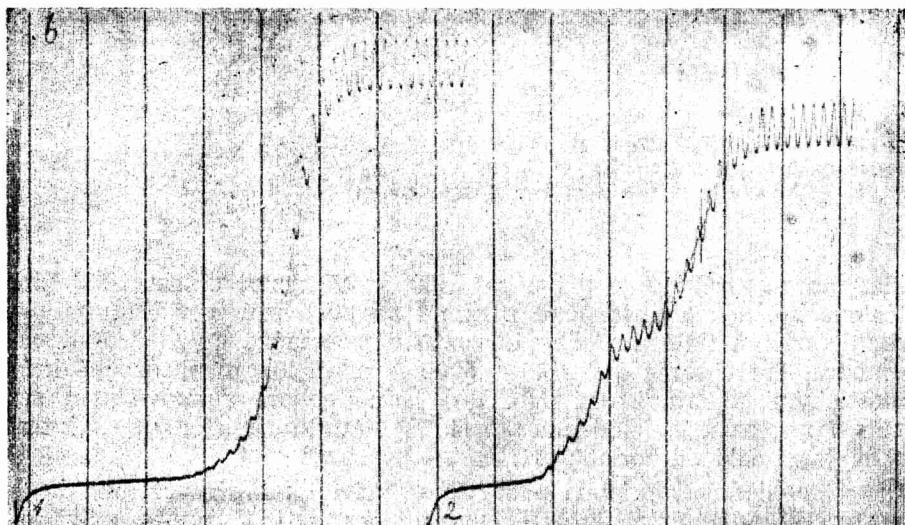
Maximum extinkcie je pri  $\lambda = 5500$  Å. V kyslej oblasti sa hodnota extinkcie znižuje a absorpčné maximá sa posúvajú k väčším vlnovým dĺžkam, pričom fialové sfarbenie roztoku prechádza do modrofialova až do modra. Pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 6200$  Å prechádzajú absorpčné krivky izobestickým bodom, ktorý svedčí o jednoduchom rovnovážnom stave dvoch komplexných zlúčenín  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en}_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , ktorých tvorba je závislá od hodnôt pH (obr. 4.).

Ďalej sa sledoval priebeh absorpčnej krivky na pH roztoku, keď sa med' s etyléndiamínom zmiešala v pomere 1:1. V tomto prípade je sfarbenie roztoku modré v neutrálnej a alkalickej oblasti a intenzita sfarbenia je konštantná. V kyslej oblasti je sfarbenie roztoku modrozelené, čo poukazuje aj na prítomnosť akvokomplexov medi. Pri pomere  $\text{Cu}^{2+}$  a etyléndiamínu 1:1 tvorí sa komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , ktorý má absorpčné maximum pri  $\lambda = 6550$  Å. Závislosť tvorby tohto komplexu od pH je znázornená na obrázku 5.



Obr. 5.

Závislosť extinkcie  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  od pH.  
 Konc.  $\text{Cu}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3}$  M. Konc. etyléndiamínu =  $4 \cdot 10^{-3}$  M  
 Veronalový ústojný roztok.  $\text{Kv} = 2$  cm.



Obr. 6.

Polarografické krivky  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ :  
 1 - 5 ml  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 10 ml  $5 \cdot 10^{-2}$  M etyléndiamín, 10 ml  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 ml 0,05 % želatíny, doplnené redestilovanou vodou do 100 ml.  
 2 - 5 ml  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 5 ml  $5 \cdot 10^{-2}$  M etyléndiamín, 10 ml  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 ml 0,05 % želatíny doplnené redestilovanou vodou do 100 ml.  
 Cítl. 1/70, 100mV/abcs.

Pri ekvimolárnej koncentrácii medi s etyléndiamínom (pomer 1:1) z polarografického štúdia vyplýva, že v neutrálnej a alkalickej oblasti vzniká popri komplexe  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  aj komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  (obr. 6. — krvka 2). To znamená, že rovnováha medzi  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  je posunutá v neutrálnej a alkalickej oblasti v prospech tvorby  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ , ako to vyplýva z obr. 6.

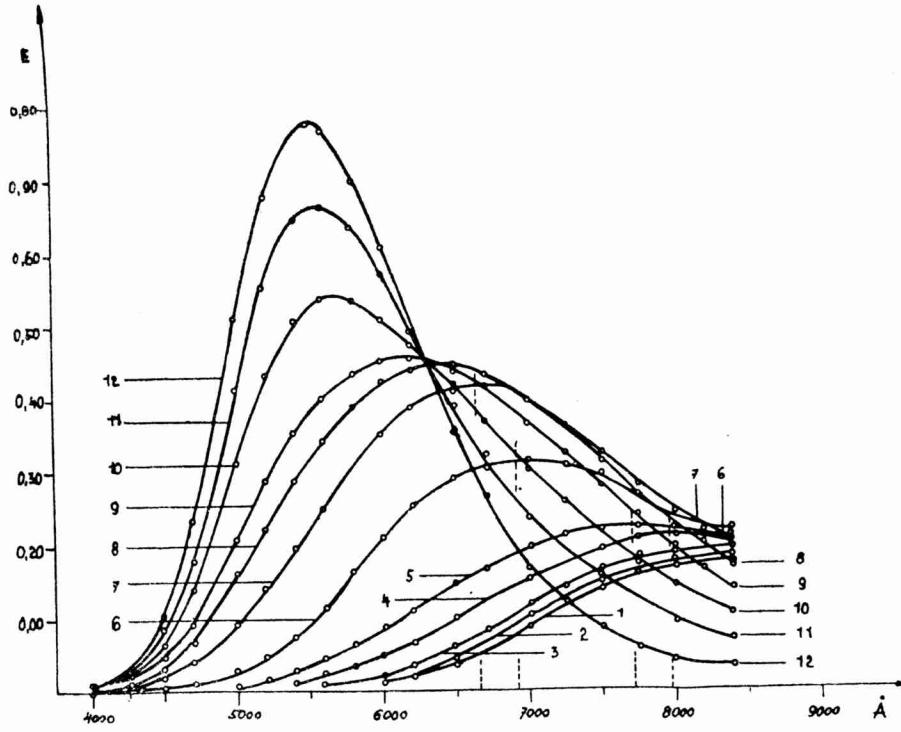
Odmerané boli polvlnové potenciály vznikajúcich komplexov medi s etyléndiamínom, ktoré nie sú korigované na odpor nádoby. Uvedené sú v tabuľke 1.

Tabuľka 1.

Pomer zložiek Cu:en	Základný elektrolyt	$\pi^{1/2}$
1:2	0,1M $\text{K}_2\text{CO}_3$	0,48 V
1:1	0,1M $\text{K}_2\text{CO}_3$	0,26 V

$\pi^{1/2}$  — polvlnové potenciály pre  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Pre posúdenie závislosti tvorby komplexov medi od koncentrácie etyléndiamínu v kyslom prostredí študoval sa systém absorpčných krviek (obr. 7.). V kyslom prostredí podľa pomeru medi k etyléndiamínu je



Obr. 7.

Absorpčné krvky systému medie-etyléndiamín v kyslom prostredí.

Konšt. konc.  $\text{Cu}^{2+} = 4 \cdot 10^{-3}$  M. Etyléndiamín pridaný: 1-0, 2-1, 3-2, 4-3, 5-4, 6-6, 7-8, 8-12, 9-14, 10-16, 11-18, 12-20.  $10^{-3}$  M. Veronálový ústojný roztok o pH = 3,2. Kv = 3 cm.

možná tvorba akvokomplexov medi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . Priebeh absorpčných kriviek v kyslom prostredí pri rozličných pomeroch etyléndiamínu k medi je znázornený na obrázku 7.

Absorpčné krivky na obrázku 7. veľmi názorne poukazujú na tvorenie komplexov medi v závislosti od koncentrácie etyléndiamínu. Krivky 1, 2, 3, 4, 5 nemajú vo viditeľnej oblasti spektra izobestický bod, ale podľa ich priebehu možno o ňom usudzovať v blízkej infračervenej oblasti. V prípade jeho existencie poukazovalo by to na jednoduchý rovnovážny stav medzi akvokomplexom medi a etyléndiamínovým komplexom  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Absorpčné krivky charakterizujúce uvedený stav majú podobný priebeh až do koncentračného pomeru medi k etyléndiamínu 1:1. Od tejto hranice až k pomeru med' — etyléndiamín 1:3 (krivka 6, 7, 8), absorpčné krivky sa vzájomne pretínajú a poukazujú na zložité pomery v roztoku. Pri týchto podmienkach môžu byť v roztoku prítomné akvokomplexy medi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (prípadne aj iné akvokomplexy medi), ďalej  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a v nemalej miere aj komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . Zvyšujúcou sa koncentráciou etyléndiamínu v kyslom prostredí sú molekuly vody z akvokomplexov medi postupne vytiesňované etyléndiamínom a absorpčné maximá sa posúvajú ku kratším vlnovým dĺžkam. Od vyššieho pomeru medi k etyléndiamínu ako 1:3 (krivky 9, 10, 11, 12) prechádzajú absorpčné krivky izobestickým bodom pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 6325 \text{ \AA}$ . Existencia izobestického bodu svedčí o jednoduchom rovnovážnom stave medzi dvoma komplexnými zlúčeninami medi, a to  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ , ktorý má absorpčné maximum pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , ktorého absorpčné maximum leží pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 6500 \text{ \AA}$  (obr. 2). Ďalším zvyšovaním koncentrácie etyléndiamínu, ako vidieť na krivke 12 (obr. 7.), sa už absorpčné maximá neposúvajú a nevzrastá ani extinkčná hodnota. Z absorpčných kriviek na obr. 7. tiež vyplýva, že krivky, ktoré majú absorpčné maximá, posunuté k väčším vlnovým dĺžkam ako  $\lambda = 6500 \text{ \AA}$ , poukazujú na prítomnosť akvokomplexov medi. Absorpčné krivky, ktorých maximum leží v rozmedzí vlnových dĺžok  $\lambda = 6500 - 5500 \text{ \AA}$ , charakterizujú komplexy  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ , prípadne aj komplexy medi, v ktorých sa viažu viac ako dve molekuly etyléndiamínu.

## Súhrn

V práci sa študoval vplyv pH na tvorbu komplexov medi s etyléndiamínom pri rôznych pomeroch obidvoch zložiek. V neutrálnej a alkalickej oblasti bol Jobovou a polarografickou metódou overený vznik dvoch komplexov  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  pričom rovnováha v alkalickej oblasti je posunutá v prospech tvorby komplexu  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . V kyslom prostredí boli zistené jednak samotné akvokomplexy medi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , ďalej komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a v malej miere aj komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . Molekuly vody sa z akvokomplexov vytiesňujú etyléndiamínom postupne s jeho vzrastajúcou koncentráciou.

Odmerané boli polarografické polovlnové potenciály obidvoch komplexov  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  a  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

### L iteratúra

1. H. B. Jonassen, T. H. Dexter: J. Ann. Chem. Soc. 71, II (1949) 1953-56.
2. Chattaway, Drew: J. Chem. Soc. 947 (1937).
3. Job: Ann. Chim. 9, 113 (1928).
4. Carson, Mc. Reynolds, Verhoeck: J. Chem. Soc. 67, 1337 (1945).
5. J. Job: Ann. chim. 6, 97 (1935), Ann. chim. 6, 97 (1936).

Do redakcie dodané 1. augusta 1959.

Adresa autorov:

Katedra analytickej chémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

### Взнос к изучению образования комплексов меди с этилендиамином.

С. СТАНКОВЯНСКИЙ, Р. РУСИНА, Е. ФАИТОВА.

#### Выводы.

В приведенной работе было исследовано влияние pH на образование комплексных соединений двухвалентной меди с этилендиамином в различных отношениях обоих компонентов. Образование двух комплексов  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  было проверено методом (Жоб) и полярографическим методом в нейтральной и щелочной среде; равновесие в щелочной среде отклоняется в сторону образования комплексу  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . В кислой среде были обнаружены кроме аквокомплексов меди  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  тоже комплексы  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и в малой мере тоже комплекс  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ . Из аквокомплексов молекулы воды постепенно вытесняются этилендиамином с его нарастающей концентрацией.

Были измерены полярографические потенциалы полуволн обоих комплексов  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

### Beitrag zum Studium der Kupferkomplexe mit Äthylendiamin.

S. STANKOVIAŃSKÝ, R. RUSINA, E. FAITHOVÁ

#### Zusammenfassung

In der Arbeit wurde der Einfluss von pH an die Bildung der Kupferkomplexe mit Ethylen diamin bei verschiedenen Verhältnissen beider Komponenten untersucht. Im neutralen und alkalischen Gebiet wurde mittels der Job-schen und polarographischen Methode die Entstehung von zwei Komplexen  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  beglaubigt. Das Gleichgewicht im alkalischen Gebiet wird dabei zugunsten der Bildung des Komplexes  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  verschoben. Im saueren Gebiet wurden einerseits einsame Aquokomplexe des Kupfers  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$  weiter Komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  und in kleinem Massen auch das Komplex  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  festgestellt. Die Wassermoleküle werden aus den Aquokomplexen allmählich mit Etylen diamin ausgedichtet und zwar mit seiner steigender Konzentration.

Es wurden die polarographischen Halbstufenpotentiale beider Komplexe  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{en})_1(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  gemessen.



II.

### Štúdium sústavy med'—etyléndiamín—komplexón III

S. STANKOVIAŃSKÝ, R. RUSINA, E. FAITHOVÁ

Popri existencii dvojnych komplexov, obsahujúcich jeden centrálny atóm a jeden alebo niekoľko rovnakých koordinovaných iónov alebo molekúl, môžu vznikať aj trojné komplexy. K vzniku trojného komplexu dochádza vtedy, keď tretia zložka vchádza do koordinačnej sféry, pričom nevytesňuje z komplexu pôvodné komplexotvorné činidlo. Reakciu možno znázorniť rovnicou:



Z doteraz opísaných trojnych komplexov medi sú najznámejšie: med'—pyridín—salicylát (1:2:1), ktorý bol dokázaný spektrofotometrickou metódou (1), ako aj trojny komplex med'—chinolín—salicylát (1:2:2). V systéme med'—glykokol—salicylát sa trojny komplex netvorí, pretože sa salicylát vytiesňuje (1).

Charakteristickou vlastnosťou trojnych komplexov je ich intenzívne sfarbenie, malá rozpustnosť vo vode a pomerne dobrá rozpustnosť v organických rozpúšťadlach. Tieto prednosti len zvyšujú záujem o ich tvorbu a praktické využitie v analytickej chémii.

Med' vytvára komplexné zlúčeniny s etyléndiamínom v pomere 1:1 a 1:2 (2) a tiež s komplexónom III.

V tejto štúdii nám išlo o zistenie, ako sa správajú obe komplexotvorné činidlá pri reakcii s medou v trojzložkovej sústave med'—etyléndiamín—komplexón III.

#### *Výsledky a diskusia.*

1. Spektrofotometrické vyšetrovanie sústavy med'—etyléndiamín—komplexón III.

Použité prístroje boli už uvedené v predchádzajúcej časti (I.).

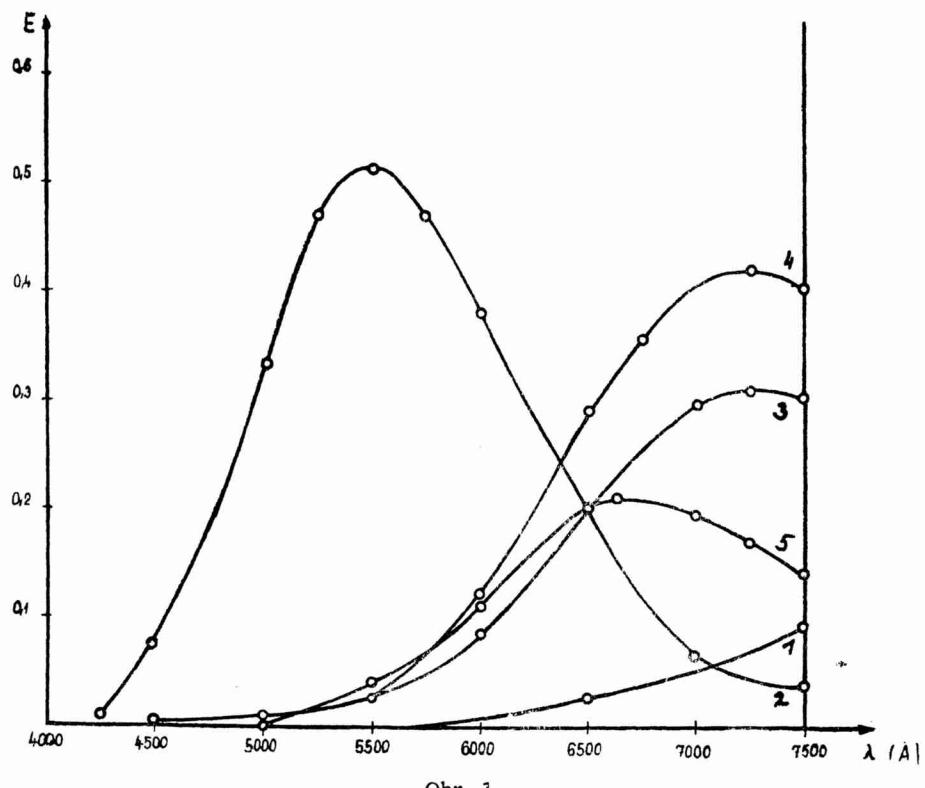
Pri zostrojení diagramu trojného komplexu je nutné poznať absorpcné krivky jednotlivých zložiek a ich zmesí.

Štandardné roztoky:  $2 \cdot 10^{-2} M$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $2 \cdot 10^{-2} M$  etyléndiamín,  $2 \cdot 10^{-2} M$  komplexón III.

Koncentrácie roztokov medi s etyléndiamínom sú stanovené ako v predchádzajúcej práci (I).  $2 \cdot 10^{-2} M$  komplexón III bol pripravený rozpustením 7,44 g komplexónu III, čistoty p. a., v redestilovanej vode

a doplnením redestilovanou vodou na objem jedného litra. Koncentrácia sa stanovila titračne roztokom 0,1n  $MgSO_4$  na eriochrómčerň T. Vo všetkých prípadoch merania absorpčných kriviek sa použila kyveta  $Kv = 2$  cm.

#### Absorpčné krivky



Obr. 1.

1.  $Cu(NO_3)_2$  konc.  $Cu^{2+} = 4,10^{-3}$  M
  2.  $Cu(NO_3)_2$ , etyléndiamín v pomere 1:2 konc.  $Cu^{2+} = 4,10^{-3}$  M
  3.  $Cu(NO_3)_2$ , komplexón III v pomere 1:2 konc.  $Cu^{2+} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  M
  4.  $Cu(NO_3)_2$ , etyléndiamín, komplexón III v pomere 1:2:2 konc.  $Cu^{2+} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  M
  5.  $Cu(NO_3)_2$ , etyléndiamín, komplexón III v pomere 1:10:1 konc.  $Cu^{2+} = 1,6 \cdot 10^{-3}$  M
- $Kv = 1$  cm

Z absorpčných kriviek vyplýva, že pri nadbytku etyléndiamínu v sústave med'-etyléndiamín-komplexón III by sa mohlo čiastočne uvažovať o vzniku trojného komplexu (krivka 5, obr. 1). Všetky ďalšie merania pre zostrojenie izochrómov v systéme med'-etyléndiamín-komplexón III sa konali pri vlnových dĺžkach  $\lambda = 5500$  Å,  $\lambda = 6500$  Å,  $\lambda = 6550$  Å,  $\lambda = 7300$  Å, t. j. pri tých, kde nadobúdajú absorpčné krivky maximum.

Štandardné roztoky pre zostrojenie izochróm: 0,1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 0,1 M etyléndiamín, 0,1 M komplexón III. Koncentrácie roztokov boli stanovené ako pri predchádzajúcich meraniach.

Pracovný postup: Boli pripravené série ekvimolárnych roztokov, u ktorých bol celkový objem zložiek med'—etyléndiamín—komplexón III vždy konštantný (10 ml), doplnený redestilovanou vodou do 25 ml odmerky po značku. Hrúbka kryvety pri všetkých meraniach bola  $\text{Kv} = 1 \text{ cm}$ . Výsledky meraní sú v tabuľke 1.

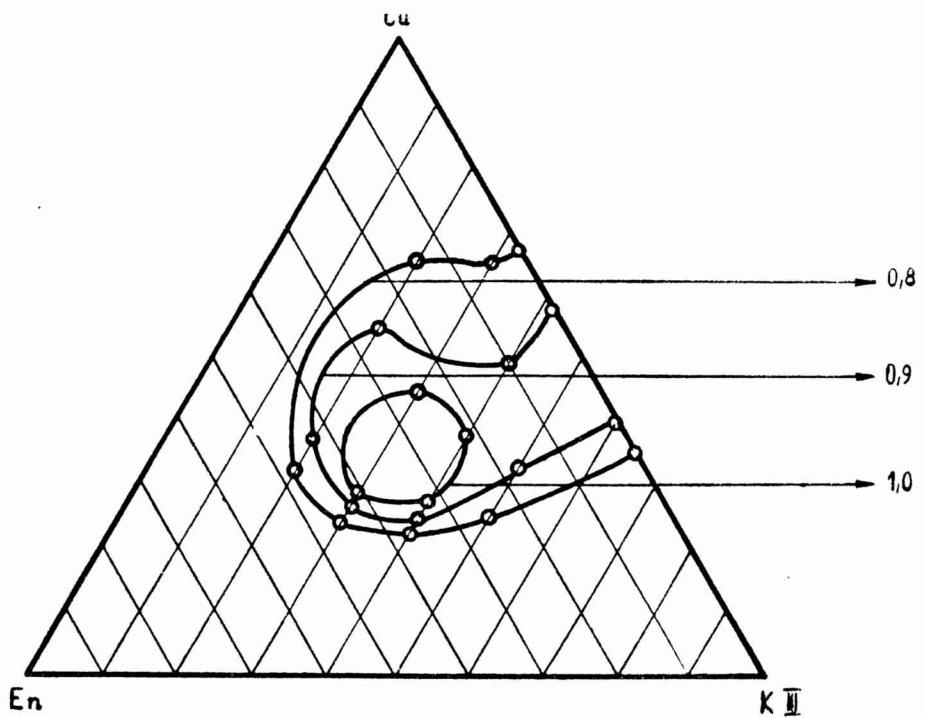
Č.	0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ml	0,1 M etylén- diamín ml	0,1 M K III. ml	E			
				$\lambda = 5500 \text{ \AA}$	$\lambda = 6500 \text{ \AA}$	$\lambda = 6650 \text{ \AA}$	$\lambda = 7300 \text{ \AA}$
1	1	9	0	0,260	0,101	0,080	0,031
2	2	8	0	0,509	0,190	0,150	0,054
3	3	7	0	0,750	0,278	0,217	0,078
4	4	6	0	0,438	0,490	0,464	0,332
5	5	5	0	0,250	0,560	0,561	0,459
6	6	5	0	0,173	0,520	0,532	0,481
7	7	3	0	0,125	0,437	0,459	0,470
8	8	2	0	0,086	0,340	0,370	0,444
9	9	1	0	0,041	0,234	0,270	0,412
10	10	0	0	0,009	0,132	0,176	0,381
11	1	8	1	0,070	0,256	0,260	0,193
12	2	7	1	0,290	0,351	0,344	0,258
13	3	6	1	0,513	0,437	0,441	0,429
14	4	5	1	0,271	0,621	0,660	0,650
15	5	4	1	0,153	0,616	0,669	0,669
16	6	3	1	0,106	0,549	0,610	0,710
17	7	2	1	0,065	0,444	0,510	0,670
18	8	1	1	0,027	0,342	0,417	0,639
19	9	0	1	0,021	0,268	0,330	0,560
20	1	7	2	0,040	0,257	0,266	0,220
21	2	6	2	0,074	0,439	0,483	0,492
22	3	5	2	0,290	0,580	0,649	0,731
23	4	4	2	0,141	0,726	0,821	0,928
24	5	3	2	0,087	0,640	0,740	0,903
25	6	2	2	0,060	0,532	0,637	0,865
26	7	1	2	0,058	0,421	0,510	0,729
27	8	0	2	0,036	0,367	0,442	0,673
28	1	6	3	0,034	0,230	0,248	0,246
29	2	5	3	0,042	0,430	0,497	0,600
30	3	4	3	0,069	0,720	0,856	1,060
31	4	3	3	0,067	0,710	0,825	1,061
32	5	2	3	0,057	0,583	0,690	0,900
33	6	1	3	0,046	0,502	0,600	0,820
34	7	0	3	0,039	0,466	0,560	0,780
35	1	5	4	0,004	0,215	0,250	0,300
36	2	4	4	0,039	0,453	0,531	0,673
37	3	3	4	0,060	0,680	0,800	1,045
38	4	2	4	0,063	0,630	0,740	0,980
39	5	1	4	0,064	0,569	0,669	0,900
40	6	0	4	0,053	0,541	0,640	0,873

Č.	0,1 M Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ml	0,1 M etylén- diamín ml	0,1 M K III. ml	E			
				$\lambda = 6500 \text{ \AA}$	$\lambda = 5500 \text{ \AA}$	$\lambda = 6650 \text{ \AA}$	$\lambda = 7300 \text{ \AA}$
41	1	4	5	0,019	0,230	0,269	0,340
42	2	3	5	0,045	0,492	0,579	0,749
43	3	2	5	0,052	0,572	0,677	0,884
44	4	1	5	0,058	0,592	0,693	0,920
45	5	0	5	0,054	0,620	0,730	0,989
46	1	3	6	0,020	0,250	0,292	0,370
47	2	2	6	0,039	0,462	0,547	0,700
48	3	1	6	0,050	0,513	0,603	0,780
49	4	0	6	0,051	0,565	0,663	0,892
50	1	2	7	0,020	0,253	0,299	0,379
51	2	1	7	0,036	0,407	0,476	0,620
52	3	0	7	0,046	0,480	0,564	0,730
53	1	1	8	0,020	0,246	0,289	0,370
54	2	0	8	0,035	0,370	0,433	0,559
55	1	0	9	0,018	0,215	0,254	0,330

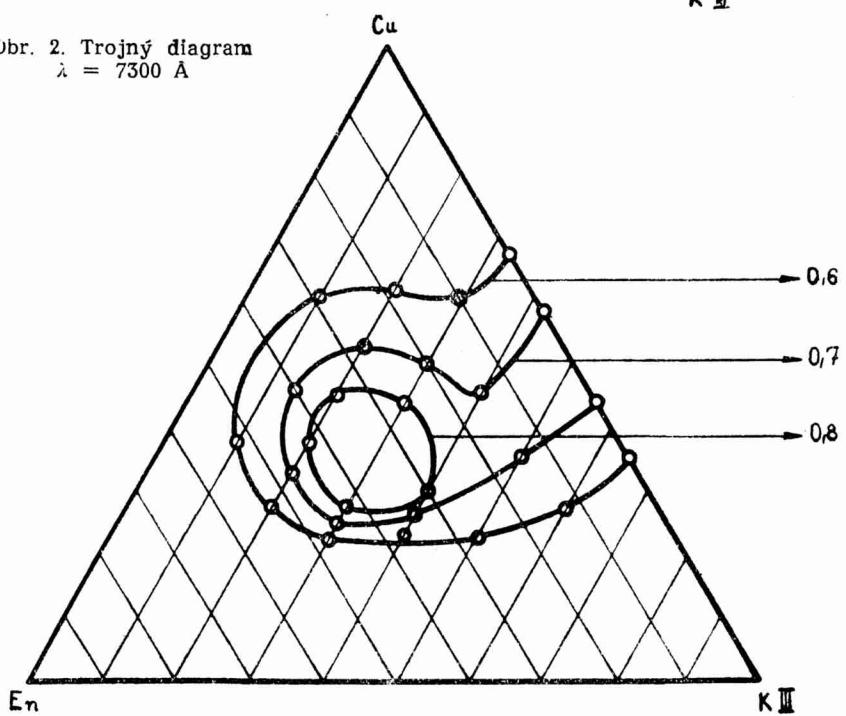
Z nameraných výsledkov boli zostrojené grafy, z ktorých interpoláciou boli odčítané body, odpovedajúce rovnakej extinkčnej hodnote a vynesené do trojného diagramu. Izochróma odpovedajúca extinkcii 1,0 (obr. 2) poukazuje na tvorbu trojného komplexu. Izochrómy odpovedajúce extinkcii 0,9 a 0,8 však poukazujú, že maximum zafarbenia trojzložkovej sústavy leží v oblasti dvojného komplexu. Analogicky boli zostrojené izochrómy aj pre iné vlnové dĺžky (obr. 3, 4, 5).

Z trojých diagramov by čiastočne vyplývala tvorba trojného komplexu med'-etylénidiámín-komplexón III, ale len pri väčšom nadbytku etylénidiámínu ku komplexónu III. Inak trojné diagramy nedávajú v tomto prípade jednoznačný uzáver o správaní sa trojzložkovej sústavy. Z absorpčných kriviek (obr. 1 krivka 3, 4) vyplýva, že pri rovnakej koncentrácií etylénidiámínu a komplexónu III maximá absorpčných kriviek med'-komplexón III a med'-etylénidiámín-komplexón III ležia pri tej istej vlnovej dĺžke ( $\lambda = 7300 \text{ \AA}$ ), čo potvrdzuje tvorbu dvojného komplexu med'-komplexón III. V tomto prípade by išlo o vytiesňovanie etylénidiámínu komplexónom III. Pri veľkom nadbytku etylénidiámínu (10x väčší nadbytok) sa maximum absorpčnej krivky posúva ku kratším vlnovým dĺžkam (obr. 1 krivka 5). Posun ku kratším vlnovým dĺžkam je spôsobený pravdepodobne zložením dvoch farieb, fialovej (med'-etylénidiámín) a modrej (med'-komplexón III), pravda, len v tom prípade, ak sa netvorí trojný komplex a prebieha len vytiesňovacia reakcia.

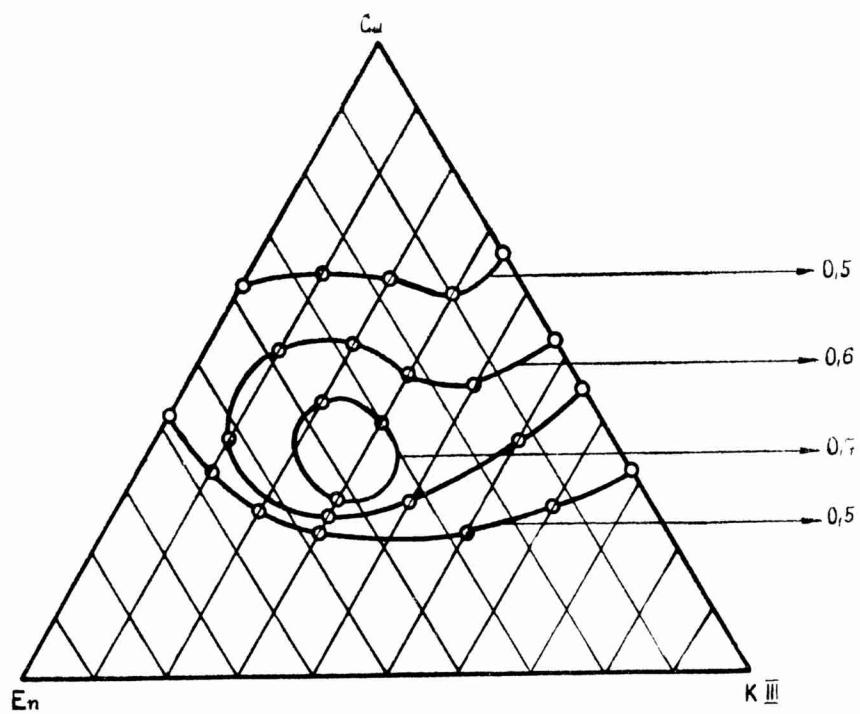
Sprektrofotometrickou metódou nebolo teda možné zistiť presne charakter sústavy med'-etylén-komplexón III, a preto sa pristúpilo k polarografickému vyšetreniu. Čiastočná nevýhoda spektrofotometrického štúdia tejto sústavy je aj v tom, že absorpčné maximá uvažovaných zlúčenín ležia pomerne v úzkom rozmedzí vlnových dĺžok.



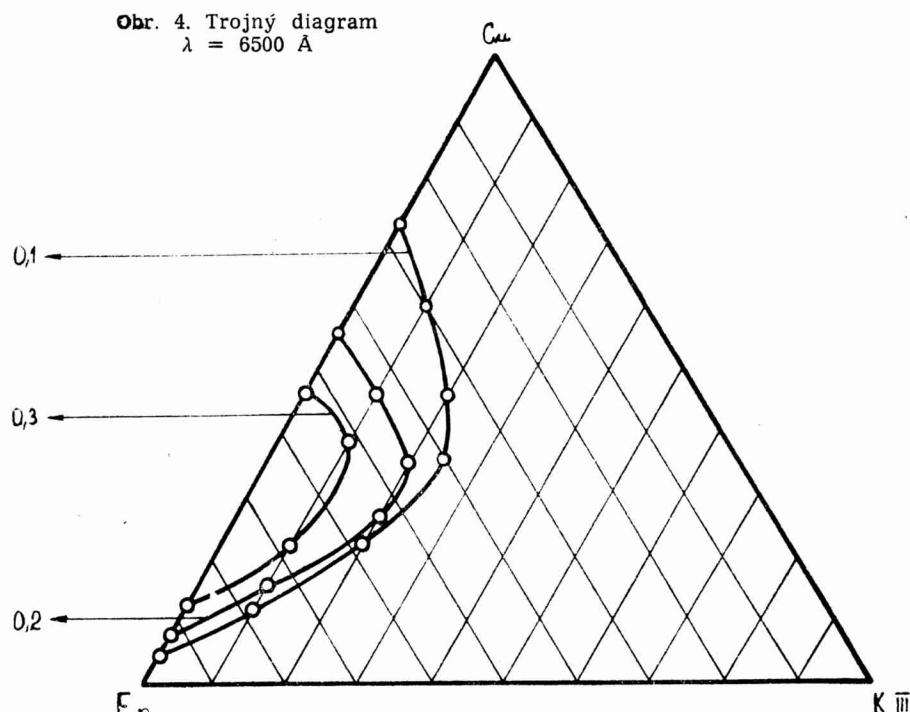
Obr. 2. Trojní diagram  
 $\lambda = 7300 \text{ \AA}$



Obr. 3. Trojní diagram  
 $\lambda = 6650 \text{ \AA}$



Obr. 4. Trojny diagram  
 $\lambda = 6500 \text{ \AA}$



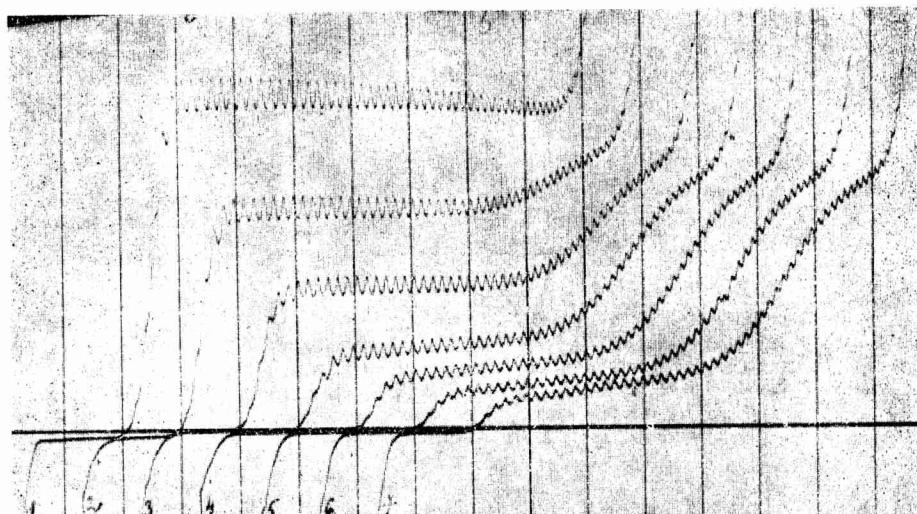
Obr. 5. Trojny diagram  
 $\lambda = 5500 \text{ \AA}$

## 2. Polarografické štúdium med'-etyléniamín-komplexón III.

Etyléndiamínový komplex medi je polarograficky aktívny v prostredí 0,1 N  $\text{KNO}_3$  v katodickej oblasti (2). Komplex med'-komplexón III sa tak isto redukuje na kvapkovej ortutovej elektróde v prostredí 0,1 N  $\text{KNO}_3$  alebo 0,1 N  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3).

V práci sa sleduje vplyv komplexónu III na etyléniamínový komplex medi a naopak, vplyv etyléniamínu na komplexónat medi.

### Závislosť výšky vlny etyléniamínového komplexu medi od množstva pridávaného komplexónu III.



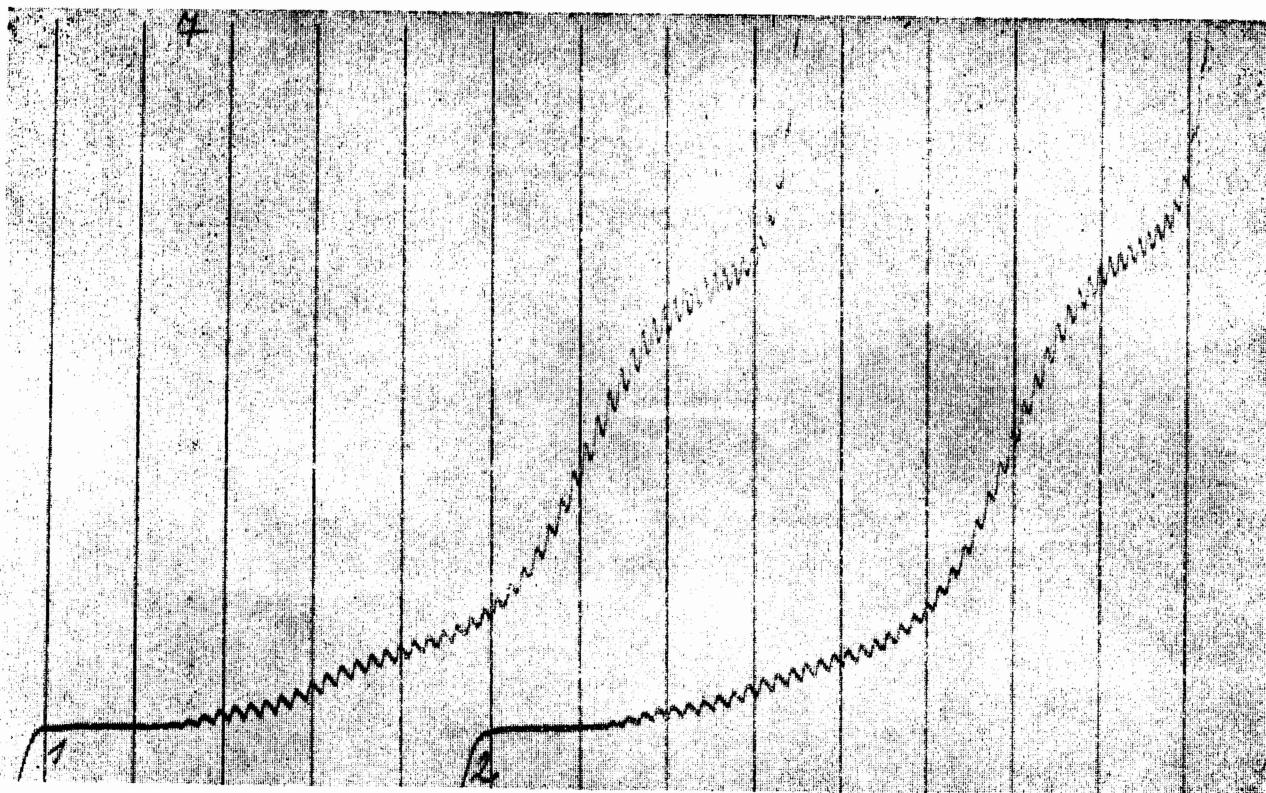
Obr. 6.

Základný roztok: 5 ml  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 10 ml 0,1 M etyléniamínu, 10 ml 1 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 ml 0,5 % želatíny, doplnené do 100 ml odmerky redestilovanou vodou. 0,1 M komplexón III sa pridával k základnému roztoku v množstvach: 1-0 ml, 2-1 ml, 3-2 ml, 4-3 ml, 5-4 ml, 6-5 ml, 7-6 ml.

Akm = 4 V, 200 mV/absc., citl. 1/100.  
anodicko-katodická polarizácia.

Výška vlny med'-etyléniamín (krivka 1 obr. 6) so zväčšujúcou koncentráciou komplexónu III sa zmenšuje a vzniká nová polarografická vlna, prislúchajúca komplexu med'-komplexón III. Ďalším prípadom komplexónu III polarografická vlna prislúchajúca etyléniamínovému komplexu medi úplne zaniká.

Na obr. 7 sú znázornené pre porovnanie polarografické krivky med'-komplexón III (krivka 1) a med'-etyléniamín s takým množstvom komplexónu III, ktoré stačí na vytiesnenie etyléniamínu z komplexu, takže komplex medi s etyléniamínom sa už polarograficky neprejavuje (krivka 2).



Obr. 7.

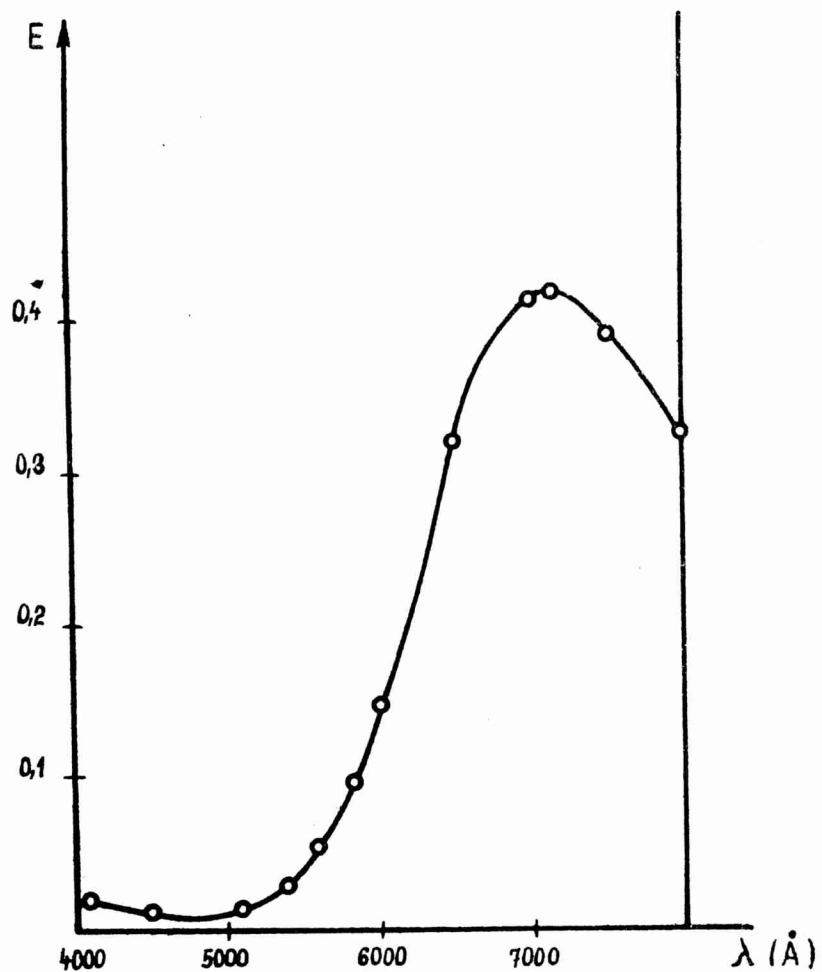
Krivka 1: 5 ml  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 30 ml 0,1 N komplexón III, 10 ml 1 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 ml 0,5 % želatíny, doplnené redestilovanou vodou do 100 ml.

Krivka 2: 5 ml  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 10 ml 0,1 M etyléndiamínu, 30 ml komplexónu III, 10 ml 1 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10 ml 0,5 želatíny, doplnené redestilovanou vodou do 100 ml.  
 Akm = 4 V, 200 mV/absc., citl. 1/70. Anodicko-katodická polarizácia.

Ďalej sa odmerali absorpčné krivky oboch roztokov (obr. 8 a 9) príslušných polarografických kriviek na obrázku 7. Maximum extinkcie pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 7300 \text{ \AA}$  (krivka 2) je dôkazom toho, že dochádza k vytváreniu etyléndiamínu a tvorí sa komplex med'-komplexón III, ktorého maximum extinkcie leží pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 7300 \text{ \AA}$ .

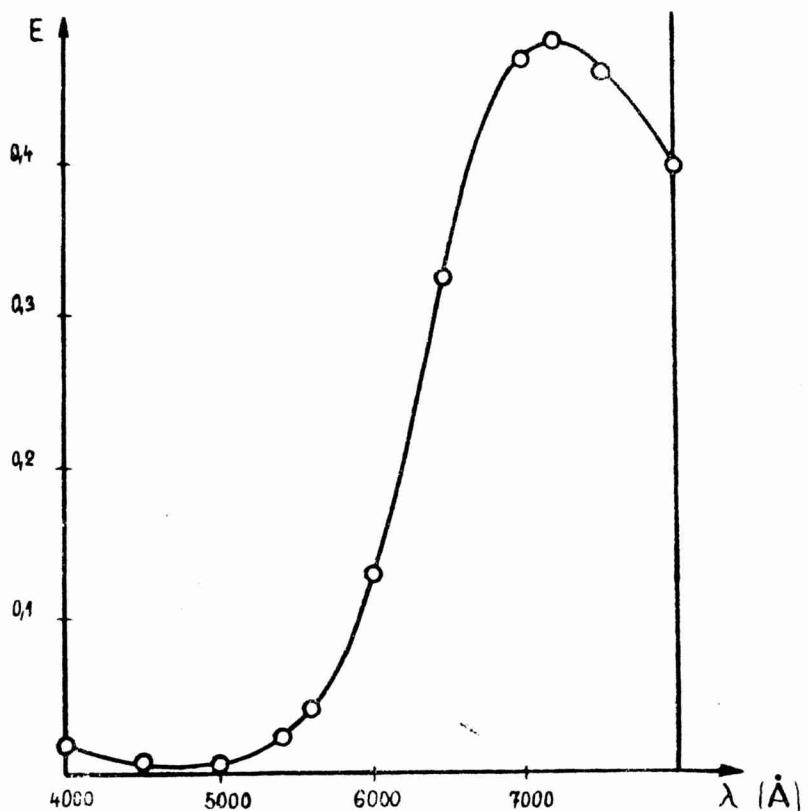
Absorpčné krivky

med'—komplexón III



Obr. 8.  
Podmienky ako na obr. 7, krivka 1,  
bez prídatku želatíny.  $K_V = 2$  cm.

med'-etyléniamín-komplexón  
III



Obr. 9.  
Podmienky ako na obr. 7, krivka 2,  
bez prídatku želatíny. Kv = 2 cm.

S ú h r n

Bola preštudovaná sústava med'-etyléniamín-komplexón III spektrofotometrickou a polarografickou metódou. Zistilo sa, že v tejto sústave sa netvori trojný komplex, ale prebieha vytiesňovacia reakcia etyléniamínu s komplexónom III za vzniku pevnejšieho komplexonátu medi. Priebeh vytiesňovacej reakcie bol overený absorpcnými krivkami aj polarografickou štúdiou uvedeného systému.

### L iter at ú r a

1. Babko: Fyziko-chimičeskij analiz komplexnych sojedinenij v rastvorach, ANUSSR, Kijev 1952.
  2. Carlson, Mc. Reynolds, Verhock: J. Chem. Soc. 67, 1337 (1945).
  3. R. Přibil: Komplexony v chemické analyse, ČSAV, Praha 1957.
- Adresa autorov:  
Katedra analytickej chémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

Do redakcie dodané 1. VIII. 1959.

### I. II. Изучение системы медь — этилендиамины—комплексон III.

С. СТАНКОВЯНСКИЙ, Р. РУСИНА, Е. ФАИТОВА.

#### Выводы.

Была исследована система медь-этилендиамин-комплексон III спектрофотометрическим и поларографическим методами. Оказалось, что в этой системе тройной комплекс не образуется, но происходит реакция вытеснения этилендиамина с комплексоном III. При этом возникает более прочный комплексонат меди. Эта реакция была проведена спектрами поглощения и тоже полаорграфическим исследованием этой системы.

### Studium des Systems Kupfer — Äthylendiamin-Komplexon III.

S. STANKOVIAŃSKÝ, R. RUSINA, E. FAITHOVÁ

#### Z u s a m m e n f a s s u n g

In der Arbeit wurde mittels spektrophotometrischer und polarographischer Metode das System Kupfer—Äthylendiamin—Komplexon III. untersucht. Es wurde festgestellt, dass in diesem System kein dreifacher Komplex gebildet wird, sondern, dass eine ausgedehntige reaktion des Äthylendiamins mit Komplexon III. stattfindet. Dabei wird festerer Kupferkomplexonat gebildet. Der Verlauf der ausgedehntige reaktion wurde mittels der Absorptionskurven und auch durch polarographische Untersuchung bezeugt.



## Trennung und Nachweis von Iridium und Rhodium mittels Kapillarchromatographie

P. ČERNÝ, J. KUBÍN

Mit der Trennung von Platinmetallen unter Anwendung der Papierchromatographie befassten sich Burstall und Mitarbeiter (1). Die Kapillarchromatographie, deren Methode zum Nachweis einiger Metalle schon früher vom ersten von uns beschrieben wurde (2), hat sich als sehr passende Methode zur analytischen Trennung und zum gemeinsamen Nachweis der Salze von Iridium und Rhodium bewährt. Die geringe Menge der Lösung (0,005—0,02 ml), die zur Trennung genügt, und ihre grosse Detektionsempfindlichkeit sind von Vorteil bei den seltenen Edelmetallen und ermöglichen bei Platinlegierungen gröstenteils die oberflächliche Musterentnahme, so dass der Gegenstand dabei nicht angegriffen wird.\* Es wurde ein einfaches Verfahren der Beseitigung von störenden Ionen durch Maskierung und Abfällung ausgearbeitet.

### Experimenteller Teil und Ergebnisse

Es wurden Glaskapillaren von einem Volumen 0,01—0,02 ml, etwa 20 cm lang mit lichter Weite von 0,3—0,4 mm angewendet. Die Zubereitung von Glaskapillaren, die Arbeitsmethodik und die übrigen angewandten Vorrichtungen wurden bereits früher beschrieben (2). Für die Trennung haben sich am besten die Filtrerpapiere Whatman No 1, 3, 4 bewährt, für einige Verfahren wurden beste Ergebnisse durch Imprägnierung mit Aluminiumhydroxyd erreicht: Streifen Filtrerpapier vom Ausmass 6x15 cm werden in eine wässrige Lösung von Natriumaluminat untergetaucht; nach dem Herausnehmen werden sie in senkrechter Lage befestigt und bei 50 °C getrocknet. Die getrockneten Filtrerpapiere taucht man in eine Lösung von Natriumbicarbonat, dann wäscht man sie längere Zeit in einem mässigen Wasserstrom und trocknet sie bei 60 °C.

Die Menge von Aluminiumhydroxyd im Filtrerpapier beeinflusst die Sorptions- und Kapillareigenschaften und im Falle der hohen Menge von Aluminiumhydroxyd waren die Zonen der Chromatogramme deformiert.

\* Die Methode wird auch zur quantitativen Bestimmung durchgearbeitet werden. Die Anwendung der Kapillarchromatographie zur Bestimmung von einigen Metallen ist in der folgenden Arbeit beschrieben.

Die Zweckmässigkeit von Filtrerpapieren mit sich änderndem Inhalt von Aluminiumhydroxyd wurde empirisch geprüft, die optimalen Eigenschaften gaben die Filtrerpapiere nach der Tabelle I.

T a b e l l e I

Filterpapiersorte	Al(OH) <sub>3</sub> mg/dm <sup>2</sup>
Whatman No 1	30
Whatman No 3	100
Whatman No 4	50

Wir empfehlen eine grössere Menge von Filtrerpapier auf einmal zubereiten. Weniger günstige Ergebnisse wurden mit dem Filtrerpapier Schleicher-Schüll No 589<sup>1</sup> erreicht.

Eine ausreichend empfindliche Reaktion des Reagens mit Ionen von Iridium und Rhodium hat die Detektionsreaktion von getrennten Zonen zur Voraussetzung, die durch die Entwicklung von farbig verschiedenen und chromatographisch sich verschieden verhaltenden Reaktionsprodukten charakterisiert ist. Von den üblichen Reagenzien hat sich am besten die Reduktionsreaktion mit Zinn(II)-chlorid und Kaliumjodid im schwach chlorwasserstoffsäuren Medium bewährt. Es wurde ein wichtiger Einfluss des Konzentrationsverhältnisses von Zinn(II)-chlorid und Kaliumjodid im Reagens auf den Farbton der Reaktionsprodukte und die Nachweisempfindlichkeit festgestellt. Wir beobachteten die Entstehung von hell- bis dunkelgelben, roten, violetten bis blauschwarzen Reaktionsprodukten. Die entstehenden Produkte haben keine einheitliche Zusammensetzung. Ihr Farbton ist vom Adsorptionsprozess metallischen Rhodiums und Iridiums am kolloiden Zinnhydrolysaten und bei höheren Konzentrationen auch von sich bildenden farbigen Jodiden (3) abhängig.

Das Reagens wurde durch Vermischen von 50 ml 10%-iger Zinn(II)-chloridlösung in 2N-HCl mit 20 ml 5%-iger wässrigen Kaliumjodidlösung hergestellt. Falls sich ein kristalliner gelboranger Niederschlag bildet, wird dieser in einigen Tropfen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst.

#### Verfahren bei Trennung von Ir(IV), Rh(III)

Die Kapillare wird in einen Tropfen der angesäuerten zu prüfenden Lösung gestellt und nach Ansaugen wird das untere Ende mit Papierwatte abgewischt. Auf die Startstelle, die auf dem Streifen Filtrerpapier (Whatman No 3, Al(OH)<sub>3</sub>-Imprägnation) durch ein Kreuz bezeichnet ist, wird senkrecht eine Kapillare mit der Lösung aufgesetzt. Nach Ansaugen der Lösung wird auf dieselbe Stelle eine weitere Kapillare mit destilliertem Wasser aufgesetzt und das Waschen wird einigemale wiederholt. Das Chromatogramm wird in einem Trockenschränkchen etwa bei 60 °C, oder unter der Infrarotlampe getrocknet. Das getrocknete Chromatogramm wird mit Reagenslösung fein bespritzt. Bei Anwesenheit von

Rhodium bildet sich eine äussere intensiv rote Ringzone, bei Anwesenheit von Iridium eine schwach gefärbte braune innere Ringzone.

Die Farbintensität der Zonen wird vergrössert, wenn eine Hälfte des Chromatogramms nach einigen Minuten noch mit 2%-iger Kaliumjodidlösung befeuchtet wird. Die Iridiumzone wird danach intensiv rotbraun, die Rhodiumzone rotviolett (Abb. 1).

Die umgekehrte Zonenfolge wurde auf einem Filtrierpapier (Whatman No 1,4 mit  $\text{Al(OH)}_3$ -Imprägnation) beobachtet, das vorher auf der Startstelle durch einen Tropfen  $2\text{N}-\text{NH}_4\text{OH}$  angefeuchtet worden war. Das Chromatogramm wurde getrocknet und die Zonen wurden wie früher entwickelt.

Die chromatographische Trennung mittels der Frontalmethode (Filtrierpapier Whatman No 1 mit  $\text{Al(OH)}_3$ -Imprägnation) ist rasch und hat nur einen Orientierungswert. Aus der Kapillare wurde immer dieselbe zu prüfende Lösung ins Filtrierpapier angesogen (5 bis 7-mal). Das Chromatogramm wird getrocknet und entwickelt. Es entsteht ein breiter Fleck, auf dem zwei verschieden farbige, nicht scharf abgegrenzte Zonen sichtbar sind. Die intensiv rotbraune Mitte entspricht dem Gemisch von beiden Elementen, die Färbung ändert sich an den Rändern in rotviolett, die allein zu der Rhodiumfärbung charakteristisch ist.

#### Verfahren zum Nachweis von Ir(IV), Rh(III)

Zum analytischen Nachweis von Ionen Ir(IV), Rh(III) nebeneinander hat sich das Verfahren mit Filtrierpapier Whatman No 1 bewährt. Die Startstelle wird durch einen Tropfen Reagens benetzt und in die Mitte des Fleckes wird eine Kapillare mit geprüfter Lösung aufgestellt. Nach dem Ansaugen der Lösung wäscht man einigemale mit Wasser und trocknet das Chromatogramm. Bei Anwesenheit von Iridium entsteht auf der Startstelle ein intensiv rotbrauner Fleck und in einer Entfernung von 3–5 mm eine rotbraune Ringzone von Rhodium (Abb. 2). Der Nachweis ist rasch und die Verteilung der Zonen ist sehr deutlich. Die Empfindlichkeit des Nachweises von Iridium und Rhodium nebeneinander im Volumen einer Kapillare beträgt  $pD = 5,0$  für Ir,  $pD = 4,8$  für Rh. Der Nachweis ist mit einer praktischen Empfindlichkeit  $pD = 4,6$  für Rh und  $pD = 4,8$  für Ir beim Grenzverhältnis  $\text{Ir} : \text{Rh} = 50 : 1$ ,  $\text{Ir} : \text{Rh} = 1 : 50$  möglich.

#### Verfahren zur Trennung und zum Nachweis von Ir(IV), Ir(III)

Das beschriebene Verfahren hat sich auch für die Trennung der Ionen von Iridium verschiedener Wertigkeitsstufen bewährt, hauptsächlich von Ir(III) und Ir(IV). Iridium wird durch die Bildung der Ionen von verschiedenen Oxydationsstufen schon während der analytischen Reaktion beeinflusst und diese Eigenschaft kompliziert oft seine analytische Untersuchung. Wir untersuchten deshalb die Möglichkeit der Trennung von Ir(III), weil diese Wertigkeitsstufe sich leicht infolge der Reduktion

von Ir(IV) bildet, schon zum Beispiel durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure während der Auflösung des Musters.

Am besten hat sich Filtrierpapier Whatman No 1 bewährt. Nach dem Ansaugen der Lösung in Filtrierpapier, wird das Chromatogramm mit Wasser gewaschen, bei 60 °C getrocknet und mit Reagenslösung bespritzt. Bei Anwesenheit von Ir(III) entsteht ein dunkelbrauner Ring; eine äussere rotbraune Ringzone weist Ionen von Ir(IV) nach (Abb. 3).

Die Nachweisempfindlichkeit in Gegenwart von Ir(IV) beträgt  $pD = 3,9$  für Ir(III) beim Grenzverhältnis  $Ir(IV) : Ir(III) = 200 : 1$ . Das Verfahren ist hauptsächlich zum Nachweis und zur Trennung kleiner Mengen von Ir(III) beim Überschuss von Ir(IV) geeignet. Falls die Konzentration von Ir(III) 20% der Konzentration von Ir(IV) übersteigt, sind die Zonen übergedeckt und die Trennung ist unvollkommen.

Die beschriebene Methode der Trennung von Rhodium und Iridium ist zur Analyse von Legierungen der Edelmetalle geeignet und bewährt sich hauptsächlich in den Fällen der analytischen Untersuchungen bei sehr geringen Mustermengen. Die Musterentnahme wird grösstenteils mittels eines Tropfens einer Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (1 : 2) durchgeführt, die auf die Musteroberfläche aufgetragen und langsam zur Trockene verdampft wird. Falls sich die Legierung löst, kommt nach dem Verdampfen der Säuren auf der Oberfläche der Legierung ein gelber bis dunkelgelber Fleck zum Vorschein. Falls die Oberfläche glänzend bleibt, wiederholt man die Auflösung bis zur Entstehung des gelben Fleckes. Mit steigendem Inhalt von Iridium und Rhodium sinkt die Auflösung der Legierung. Darauf benetzt man den Fleck mit einigen Tropfen Wasser, röhrt man mit passendem Glastäbchen um und nach der Auflösung wird die Lösung mittels einer kleinen Glaspipette in ein konisches Mikroproberörchen übergetragen.

Der Spurennachweis von Rhodium und Iridium setzt die Abtrennung von Platin voraus. Ionen von Palladium, Rhodium und Iridium wurden durch hydrolytische Fällung in Gegenwart von Natriumbromat als Dioxydhydrate abgetrennt (4). Zum Lösungstropfen im Mikroproberörchen fügt man einen Tropfen gesättigter Natriumbromatlösung und tropfenweise Natriumbicarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion zu und die Lösung wird mässig erwärmt. Der Niederschlag wird abgeschleudert, mit Wasser gewaschen, in einem Tropfen von Chlorwasserstoffsäure gelöst und in eine Glaskapillare angesogen. In der Lösung wird dann der Nachweis von Ir(IV) und Rh(III) durchgeführt.

Ionen  $Pd^{2+}$  stören den Nachweis. Bevor die Lösung geschleudert wird, fügt man, bei der Gegenwart von Palladium, eine kleine Menge von festem Diacetylildioxim hinzu.

Bei höheren Konzentrationen von Platin und Gold wurde das Mitreissen von diesen Ionen am Niederschlag festgestellt. Der störende Einfluss von Platin wird durch die Zugabe eines Tropfens 0,1%-iger Thioharnstofflösung (3) zur zu chromatographierenden Lösung entfernt. Die Goldspuren werden durch die Zugabe eines Tropfens einer Wassersuspension von Silbersulfid entfernt, bevor die Lösung abgeschleudert wird.

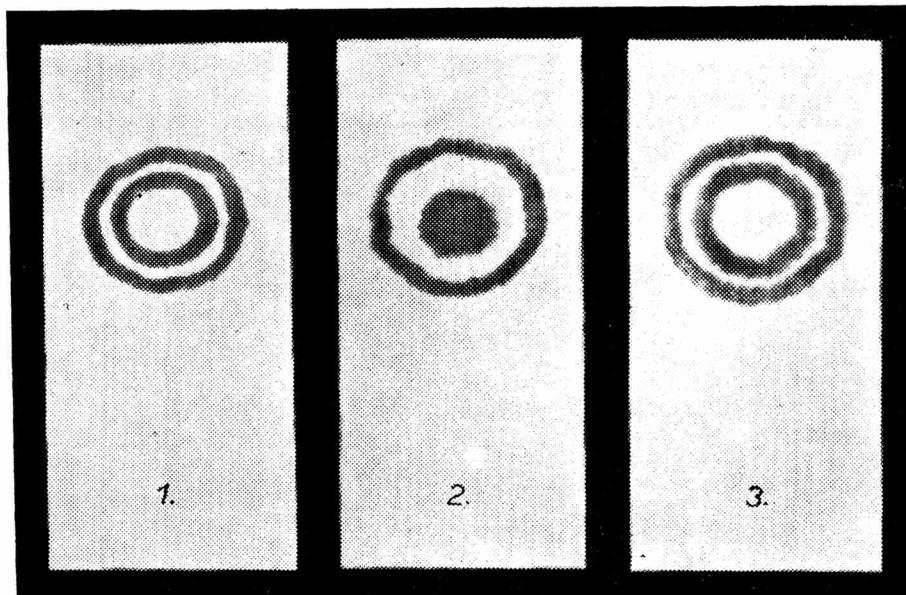


Abb. 1, 2, 3.

Kapillarchromatogramme von Iridium und Rhodium. 1 Abtrennung von Ir(IV), Rh(III); 2 Abtrennung von Ir(IV), Rh(III); 3 Abtrennung von Ir(IV), Ir(III).

#### Schlussfolgerungen

Die Methode der Kapillarchromatographie ermöglicht eine schnelle Trennung von Ir(III), Ir(IV), Rh(III) nebeneinander auf dem Filtrerpapier. Zum analytischen Nachweis ist es notwendig Iridium und Rhodium von Platin, Gold und Palladium abzutrennen. Trennung und Nachweis dauert 5–10 Minuten.

Wir danken Herrn Prof. Ing. S. Stankoviansky für das Interesse, mit welchem er die Arbeit verfolgte.

## L iteratur

1. Burstell F., Davies G., Linstaed R., Wells R.: J. Chem. Soc. 1950, 516.
2. Černý P.: Acta Facultatis Rerum Natur. Univ. Comenianae, Fasc. X. 449 (1957). Okáč A., Černý P.: Coll. 18, 73 (1952).
3. Tanajev N. A.: Beztřísková metoda (tschechische Überersetzung) S. 141. Verlag Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1953.
4. Hildebrand W. F., Lundell G. E., Brign H. A., Hoffmann J. I.: Vybrané metody anorganické analýsy (tschechische Überersetzung) S. 324. Verlag Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1958.

Adresse der Verfasser:

Lehrstuhl für analytische Chemie der U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

Do redakcie dodané 20. VII. 1959.

## Dělení a důkaz iridia a rhodia metodou kapilární chromatografie

P. ČERNÝ, J. KUBÍN

Souhrn

Metoda kapilární chromatografie umožňuje rychlé dělení Ir<sup>(III)</sup>, Ir<sup>(IV)</sup>, Rh<sup>(III)</sup> vedle sebe na filtračním papíře. Analytický důkaz vyžaduje oddělení iridia a rhodia od platiny, zlata a palladia. Dělení a důkaz trvá 5—10 minut.

## Разделение и доказательство придия и родия методом капилярной хроматографии.

П. ЧЕРНЫЙ, Й. КУБИН.

Выводы.

Метод капилярной хроматографии дает возможность быстро отделить Ir<sup>(III)</sup>, Ir<sup>(IV)</sup> Rh<sup>(III)</sup> возле себя на фишеровой бумаге. Аналитическое доказательство требует отделение Ir и Rh от платины, золота и палладия. Разделение и доказательство требует 5—10 минут.

Delenie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  kapilárnou chromatografiou

J. ČERNÁ

Väčšina prác, zaoberajúcich sa sledovaním chromatografických vlastností železa, je zameraná na vypracovanie postupov a podmienok oddeľovania iónov  $\text{Fe}^{3+}$ , nachádzajúcich sa v rôznych koncentráciách s inými kovmi. Podrobne boli prepracované v tomto smere najmä metódy rozdeľovacej papierovej chromatografie (1) a iónové výmeny na meničoch inónov (2).

Pretože doteraz nebola venovaná pozornosť chromatografickému deleniu iónov dvojmocného a trojmocného železa, sledovali sme ich chromatografické vlastnosti pomocou metódy kapilárnej chromatografie (3).

## Pokusná časť a výsledky

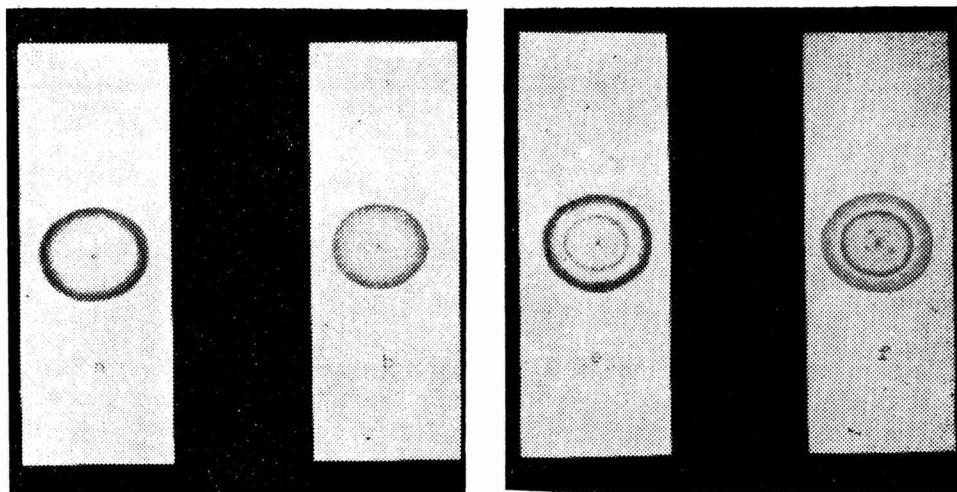
Používali sa sklené kapiláry, ktorých príprava a zariadenie sa popísal prv (3).

Činidlá: 2N vodný roztok rodanidu amónneho a 2% roztok izonitrózoacetofenónu v etylalkohole.

Vyšetrované ióny mali rovnakú aniónovú zložku, ich roztoky boli pripravené z reagencii  $\text{FeSO}_4$  a  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  p. a. (Lachema). Používal sa chromatografický papier Whatman č. 1, 2, 3, 4.

Postup delenia  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 

Na miesto štartu, označeného na pásiku filtračného papiera rozmerov 6x15 cm nanesieme pomocou kolmo postavenej kapiláry objem 0,005—0,01 ml kyslého roztoku iónov  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Po nasatí roztoku postavíme na rovnaké miesto ďalšiu kapiláru s roztokom rodanidu amónneho a premývanie ešte raz opakujeme. Za prítomnosti iónov  $\text{Fe}^{3+}$  vznikne intenzívne červeno sfarbená prstencová zóna, ktorá sa pri vymývaní pohybuje v blízkosti čela rozpúšťadla (obr. 1a). Potom sa na miesto štartu postaví kapilára s roztokom izonitrózoacetofenónu a vymývanie sa znova opakuje. Keď bol roztok slabo kyslý, objaví sa vo vzdialosti 5—6 mm od miesta štartu slabo modro sfarbený prstenec  $\text{Fe}^{II}$  (obr. 2e). Výraznosť iden-



tifikačných reakcií rozdelených zón sa značne zvýši zamoniakalizovaním. Keď okúrime chromatogram parmi amoniaku, odfarbí sa červená zóna na svetlo žltu, v dôsledku rozkladu rodanidoželezitanového komplexu (obr. 1b), súčasne sa objaví intenzívne modrá prstencová zóna  $\text{Fe}^{II}$  (obr. 2f), lebo reakcia  $\text{Fe}^{2+}$  s izonitrozoketónmi je podmienená neutrálnym až slabo amoniakálnym prostredím.

Pre analytické použitie má dôkaz citlivosť  $\text{pD} = 4,7$  pre  $\text{Fe}^{II}$  pri medznom pomere  $\text{Fe}^{III} : \text{Fe}^{II} = 2000:1$ . Prítomnosť iónov  $\text{Fe}^{2+}$  dôkaz  $\text{Fe}^{III}$  ani pri vysokých koncentráciach neruší, takže citlivosť dôkazu je  $\text{pD} = 5,0$  pre  $\text{Fe}^{III}$ .

Citlivosť identifikačnej reakcie sa znižuje za prítomnosti fosforečnanov, arzeničnanov, fluoridov, boritanov, štavelanov, vínanov a citránov  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  podľa ich koncentrácie.

Rozdeľovací efekt opísaného postupu delenia iónov  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  sa sledoval určením  $R_f$  hodnôt na rôznych druhoch chromatografických papierov.

Na meranie sa používalo posuvné meradlo s interpolačným zariadením presnosti 0,1 mm. Faktorom k rozumieme pomer  $R_f$  hodnôt rozdelených zón  $k = \frac{R_f(\text{Fe}^{II})}{R_f(\text{Fe}^{III})}$ , vyjadrujúci skutočný rozdeľovací efekt používaného papiera.

Určené hodnoty  $k$  ukazujú, že pre chromatografické delenie zón  $\text{Fe}^{II}$  a  $\text{Fe}^{III}$  opísaným postupom sú najvhodnejšie papiere Whatman č. 1, 2. Papier Whatman č. 3, 4 nie je pre opísané chromatografické delenie vhodný. Určená vlastnosť papiera je v plnom súhlase s empiricky zistenou vhodnosťou jednotlivých druhov chromatografických papierov.

Tabuľka I.  
Určenie  $R_f$  hodnôt a faktora  $k$  pre rozdelené zóny FeII, Fe III

Whatman č. 1	$R_f$ (FeII)	$R_f$ (FeIII)	Whatman č. 2	$R_f$ (FeII)	$R_f$ (FeIII)
	0,4294 0,5884	0,7729 0,8539		0,5458 0,5846	0,8213 0,8247
	0,5980	0,7000		0,6070	0,8738
	0,4653	0,8303		0,6130	0,8952
	0,5861	0,6750		0,5946	0,9154
	0,4654	0,7006		0,5948	0,8335
	0,4649	0,7731		0,5741	0,8150
	0,4303	0,7956		0,5846	0,8150
	0,4205	0,7266		0,5741	0,8252
	0,4649	0,7731		0,5846	0,8213
$\bar{x} = 0,4909$		$\bar{x} = 0,7554$		$\bar{x} = 0,5857$	$\bar{x} = 0,8440$
$\bar{y} = \pm 0,01$		$\bar{y} = \pm 0,01$		$\bar{y} = \pm 0,004$	$\bar{y} = \pm 0,01$
$R_f$ (FeII) = 0,49 $\pm$ 0,01 $k_1 = 0,65$		$R_f$ (FeIII) = 0,75 $\pm$ 0,01	$R_f$ (FeII) = 0,58 $k_2 = 0,69$	$R_f$ (FeIII) = 0,84 $\pm$ 0,01	
Whatman č. 3	0,7041 0,6699 0,5812 0,5584 0,7834 0,6667 0,7331 0,6537 0,6719 0,5930	0,8215 0,7767 0,7835 0,7991 0,8160 0,8120 0,8220 0,7806 0,8607 0,8228	Whatman č. 4	0,7433 0,7515 0,7767 0,6702 0,7223 0,6766 0,7196 0,7108 0,6527 0,7196	0,9412 0,8541 0,8580 0,8135 0,7880 0,7927 0,8414 0,8285 0,8527 0,8285
$\bar{x} = 0,6595$		$\bar{x} = 0,8099$		$\bar{x} = 0,7134$	$\bar{x} = 0,8399$
$\bar{y} = \pm 0,02$		$\bar{y} = \pm 0,01$		$\bar{y} = \pm 0,01$	$\bar{y} = \pm 0,01$
$R_f$ (FeII) = 0,65 $\pm$ 0,02 $k_3 = 0,81$		$R_f$ (FeIII) = 0,80 $\pm$ 0,01	$R_f$ (FeII) = 0,71 $\pm$ 0,01 $k_4 = 0,85$	$R_f$ (FeIII) = 0,83 $\pm$ 0,01	

Opísaná metóda sa zvlášť dobre osvedčila pri kontrole čistoty a pri dokazovaní stopových množstiev iónov železa vo veľmi čistých chemikáliách. Oddelenie a dôkaz  $\text{Fe}^{II}$  bol značne zreteľný i vo veľmi čistých železitých zlúčeninách.

#### Súhrn

Opísaný bol postup chromatografického delenia iónov  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Určené boli hodnoty  $R_f(\text{Fe}^{II}) = 0,58$ ,  $R_f(\text{Fe}^{III}) = 0,84 \pm 0,01$  pre papier Whatman č. 2. Určila sa citlivosť analytického dôkazu iónov  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Zistilo sa, že chromatografické delenie prebieha kvantitatívne.

Autor ďakuje s. prof. ing. S. Stankovianskému za záujem, s ktorým prácu sledoval.

#### Literatúra

(1), (2) Lederer E., Lederer M.: Chromatography, str. 317–346, 313–316. Elsevier, Amsterdam 1955.

(3) Černý P.: Acta Facultatis Rerum Natur. Univ. Comenianae, Fasc. X, 449 (1957). Adresa autorky:

Katedra analytickej chémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

(Do redakcie dodané 25. III. 1959.)

### Trennung von $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ Ionten mittels Kapillarchromatographie

J. ČERNÁ

#### Zusammenfassung

Es wurde das Verfahren der chromatographischen Trennung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  Ionten beschrieben. Es wurde die  $R_f$  Werte bestimmt,  $R_f(\text{Fe}^{II}) = 0,49 \pm 0,01$ ,  $R_f(\text{Fe}^{III}) = 0,75 \pm 0,01$  für Filtrerpapier Whatman No 1,  $R_f(\text{Fe}^{II}) = 0,58$ ,  $R_f(\text{Fe}^{III}) = 0,84 \pm 0,01$  für Filtrerpapier Whatman No 2. Die Nachweisempfindlichkeit von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  wurde bestimmt. Es wurde quantitativer Verlauf der chromatographischen Trennung festgestellt.

### Разделение $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ионов капилярной хроматографией

П. ЧЕРНА

#### Выводы

Был описан метод хроматографического деления ионов,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  Были установлены величины  $R_f(\text{Fe}^{II}) = 0,49 \pm 0,01$ ,  $R_f(\text{Fe}^{III}) = 0,75 \pm 0,01$ . Для бумаги Ватман ном. 1,  $R_f(\text{Fe}^{II}) = 0,58$ ,  $R_f(\text{Fe}^{III}) = 0,84 \pm 0,01$ . Для бумаги Ватман ном. 2. Была установлена чувствительность аналитического доказательства ионов. Было доказано что хроматографическое разделение проходит квантитативно.

ACTA FACULTATIS RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE

Syntéza N-substituovaných amidov kyseliny  
2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej

M. FURDÍK, ZD. ŠTOTA, C. UNGVARSKÝ

Niektoré chlórderiváty N-substituovaného benzénsulfonamidu sú účinné proti moľom (napr. Eulan BL, Eulan AL). Podobrali sme sa preskúmať biologickú účinnosť N-substituovaných 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamidov v závislosti od N-substituenta, resp. v prípade N-arylsubstituovaných derivátov od polohy substituenta na aromatickom jadre. Podnetom k tejto práci bola aj okolnosť, že 1,2,3-chlórbenzén slúžiaci za východiskovú surovinu pre prípravu uvedených zlúčenín, vzniká spolu s 1,2,4-trichlórbenzénom a s 1,3,5-trichlórbenzénom pri dehydrochlorácii balastných izomérov hexachlórcyklohexánu. Príprava a výskum sulfónamidových derivátov na báze 1,2,4-trichlórbenzénu bola už skôr opísaná [1]. Z derivátov 1,2,3-trichlórbenzénu, ktoré sú predmetom tejto práce, sú opísané iba 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamid a 2,3,4-trichlórbenzénsulfónanilid [2], ktorý však pripravil Lukaševič o nižšom b. t. (nami pripravený má b. t. 174—174,5 °C, Lukaševičom pripravený mal b. t. 173—174 °C).

Pri syntéze sme postupovali známymi metódami schematicky takto: Pripravili sme 2,3,4-trichlórbenzénsulfochlorid pôsobením kyseliny chlórsulfónovej na 1,2,3-trichlórbenzén a v ďalšom stupni zo získaného sulfochloridu sme pôsobením zvoleného amínu pripravili príslušný N-substituovaný 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamid.

K samotnej príprave máme tieto poznámky: Sulfochloráciu 1,2,3-trichlórbenzénu vykonali sme pri izbovej teplote (dobeňnutie reakcie pri zvýšenej teplote) s pomerne značnejším nadbytkom kyseliny chlórsulfónovej (asi 7 mолов  $\text{HClO}_3$  na 1 mól východiskovej látky), vďaka čomu výtažok sulfochloridu bol asi 90 perc. teoretického množstva.

Kondenzáciu 2,3,4-trichlórbenzénsulfochloridu s primárnymi amínmi na príslušné 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamidy vykonali sme podľa týchto spôsobov:

A. Kondenzáciou sulfochloridu s amíni v prebytku pyridínu.

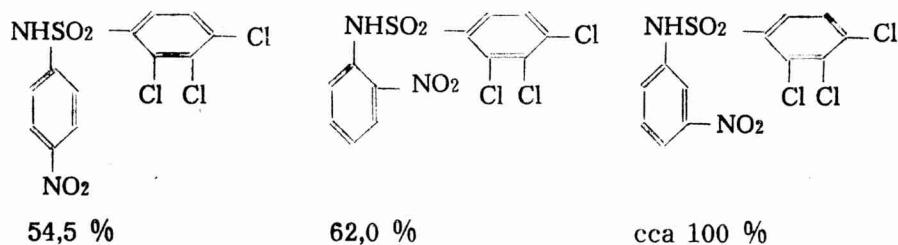
Ba. Kondenzáciou sulfochloridu s amíni za prítomnosti ekvimolárneho množstva pyridínu v prostredí organického rozpúšťadla.

Bb. Kondenzáciou sulfochloridu s nadbytkom amínu v prostredí organického rozpúšťadla.

C. Kondenzáciou sulfochloridu s amínnimi vo vodno-alkalickom prostredí.

Spôsoby A, Ba aj Bb sme použili pri kondenzácii s aromatickými amínnimi, spôsob C pri kondenzácii a alifatickými amínnimi. Zo spôsobov uplatnených prip reparácií N-arylderivátov najkratšiu reakčnú dobu vyžadoval spôsob Ba (1—2 hodiny), najdlhšiu spôsob A (3—12 hodín), spôsob Bb bol o niečo náročnejší na čas ako spôsob Ba (2—4 hodiny). Pri spôsobe Ba sa najlepšie osvedčil éter ako rozpúšťadlo, pri spôsobe Bb benzén, prípadne toluén.

Z porovnania výtažkov pripravených N-arylderivátov s elektrofilnými skupinami na jadre, najmä nitroderivátov, sa ukázalo, že nitroskupina, ak je v polohe orto alebo para, značne zoslabuje hustotu elektrónov na dusíku aminoskupiny svojím prevažujúcim  $-M$  efektom a sčasti  $-I$  efektom, v dôsledku čoho voľný elektrónový pár na tomto dusíku javí značne menší sklon vytvárať väzbu s pozitivovaným atómom síry sulfoskupiny druhej reaktanty. Keďže nitroskupina v polohe meta sa neprejavuje  $-M$  efektom, neovplyvňuje značnejšie hustotu elektrónov na aminodusíku, a preto aj výtažky pri rovnakej reakčnej dobe sú pri m-nitroamínoch oveľa vyššie než pri o-, resp. p-nitroamínoch. V literatúre boli zaznamenané ľažkosti pri reakcii nitroanilínov so sulfochloridmi. Napr. Troeger a Meine, ktorí v roztopenom stave nechali reagovať sulfochloridy s nitroanilími, uvádzajú, že táto reakcia neprebieha hladko [3]. Ako vyplýva z výsledkov tejto práce, podarilo sa nám voľbou vhodných reakčných podmienok zvládnuť túto reakciu a pri príprave m-nitroanilidu kyseliny 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej dosiahnuť takmer kvantitatívny výtažok. Pri o-nitroanilide je výtažok v porovnaní s p-nitroanilidom trocha vyšší, pravdepodobne pre mierne vzájomné priestorové prekážanie nitroskupiny a aminoskupiny, v dôsledku čoho možno predpokladať trocha porušenú koplanaritu aminoskupiny s benzénovým jadrom (hoci nebyť miernej priestorovej zábrany čakali by sme opak, t. j. skôr o niečo staženú reakciu pre predpokladane vyšší  $-I$  efekt pri orto-deriváte než pri para-deriváte), čo má za následok primerané stúplnutie elektrónovej hustoty na dusíku aminoskupiny. Výtažky v závislosti od polohy nitroskupiny sa utvárali takto:



V tabuľke 1 sú prehľadne zachytené nami pripravené N-aryl 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamidy, resp. ich deriváty a v tabuľke 2 zasa N-alkyl, resp. N-alkenyl(allyl) 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamidy.

Biologické oddelenie Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave orientačne skúšalo bakteriostatickú účinnosť nami pripravených monosubstituovaných anilidov kyseliny 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej proti *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* a zistilo, že:

- a) anilid-, o-chlóranilid a o-metylanilid s výnimkou o-nitroanilidu sú málo účinné,
- b) p-chlóranilid, p-metylanilid a p-nitroanilid sú značne účinnejšie v porovnaní s nesubstituovaným anilidom.

Definitívne závery o biologickej účinnosti bude možné vysloviť po ukončení podrobných testovacích skúšok, o čom sa bude referovať na inom mieste.

#### Experimentálna časť

Body topenia stanovené na Koflerovom bloku sú korigované na termodynamickú stupnicu.

Analytické a fyzikálne údaje pripravených zlúčenín sú v tabuľkách 1 a 2.

Východiskový 2,3,4-trichlórbenzénsulfochlorid mal b. t. 65—66 °C (literatúra [4] udáva 64—65 °C a [5] udáva 65—66 °C).

#### Metóda Bb 1. Príprava I, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII.

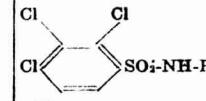
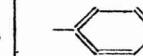
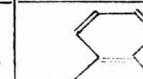
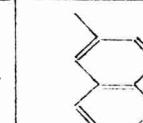
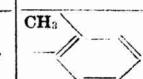
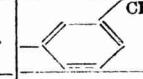
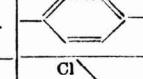
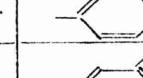
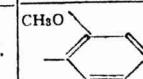
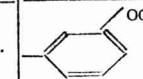
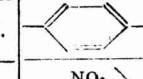
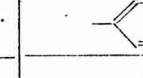
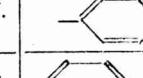
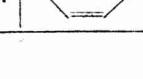
28 g (0,1 mól) 2,3,4-trichlórbenzénsulfochloridu sa rozpustí v 100 ml benzénu p. a. za mierneho zahriatia. Do tohto roztoku sa pridá roztok 0,21 mól príslušného aromatického amínu, rozpusteného v 150 ml, prípadne podľa potreby aj v 200 ml benzénu za mierneho zahriatia. Vzniknutá reakčná zmes sa zahrieva pod spätným chladičom (s nástavcom pre azeotropickú destiláciu s odpúšťacím kohútikom pre prípadné odlúčenie vlhkosti, alebo zahustenie reakčnej zmesi) na vriacom vodnom kúpeli za 2 hodiny (ak bola reakčná zmes vlhká, tak za 3 hodiny).

Z reakčnej zmesi vylúčený hydrochlorid aromatického amínu sa odsejte za tepla cez sklený filtračný kelímok (fritu) G3 a premýjte sa asi 50 ml benzénu v malých dávkach. Odsatý, suchý a odvážený hydrochlorid aromatického amínu sa rozpustí v destilovanej vode a zalkalizovaním sa zregeneruje aromatický amín. Prípadný vo vode nerozpustný podiel príslušného 2,3,4-trichlórbenzénsulfónanilidu sa po usušení pridá k benzénovému filtrátu. Tento benzénový filtrát sa podľa potreby odfarbí aktívnym uhlím a benzénový roztok sa zahustí na kryštalizáciu oddestilovaním časti benzénu. Vylúčený 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamid sa kryštuľuje z benzénu alebo zo zmesi benzénu a petroléteru do konštantného bodu topenia. Pred analýzou sa suší vo vákuu vodnej vývevy pri teplote asi 10 °C pod bodom topenia za 8 až 16 hodín.

#### Metóda Bb 2.

Pri príprave postupujeme rovnako, ako je opísané pri metóde Bb 1, iba namiesto benzénu sa ako rozpúšťadlo použije toluén a pracuje sa na

Tabuľka 1

Označenie	 R:	Sumárny vzorec	Molekul. váha	Analýza: teoreticky zistené %	
				C	H
I.		$C_{12}H_8O_2NCl_3S$	336,631	42,81 43,19	2,39 2,38
II.		$C_{16}H_{10}O_2NCl_3S$	386,679	49,69 49,60	2,60 2,62
III.		$C_{16}H_{10}O_2NCl_3S$	386,679	49,69 50,05	2,60 2,57
IV.		$C_{13}H_{10}O_2NCl_3S$	350,668	44,52 44,94	2,87 2,86
V.		$C_{13}H_{10}O_2NCl_3S$	350,668	44,52 44,51	2,87 2,68
VI.		$C_{13}H_{10}O_2NCl_3S$	350,668	44,52 44,18	2,87 2,96
VII.		$C_{12}H_7O_2NCl_4S$	371,072	38,84 38,54	1,90 1,86
VIII.		$C_{12}H_7O_2NCl_4S$	371,072	38,84 38,93	1,90 2,06
IX.		$C_{12}H_7O_2NCl_4S$	371,072	38,84 39,05	1,90 1,75
X.		$C_{13}H_{10}O_3NCl_3S$	366,649		
XI.		$C_{13}H_{10}O_3NCl_3S$	366,649	42,58 42,74	2,74 2,67
XII.		$C_{13}H_{10}O_3NCl_3S$	366,649	42,58 42,58	2,74 2,76
XIII.		$C_{12}H_7O_4NCl_3S$	381,631	37,76 37,72	1,84 1,54
XIV.		$C_{12}H_7O_4NCl_3S$ + 0,5 $C_6H_6$	420,688	42,82 42,92	2,39 2,29
XV.		$C_{12}H_7O_4N_2Cl_3S$	381,631	37,76 37,97	1,84 1,99

N	Cl	S	Spôsob prípravy	Výtažok % teórie	Kryštalované z	B. t. °C (Kofler)
4,25 4,15			Bb 1	89,2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	174,5
3,62 4,11			A	94,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	179,5
3,62 3,70			Ba 1	97,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	163,5
3,99 4,04			Bb 1	89,2	CH <sub>3</sub> . OH	166,5
3,99 4,09			Bb 1	90,3	CH <sub>3</sub> . OH	162,5
3,99 4,08			Bb 1	91,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	125,0
3,77 3,91			Bb 1	82,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	164,0
3,77 3,94			Bb 1	82,2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	150,5
3,77 3,88			Bb 1	91,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	143,5
3,82 3,94	29,01 28,93	8,74 8,91	Bb 1	91,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	156,5
			Bb 1	82,3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	128,0
3,82 3,80			Bb 1	87,4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	117,0
7,34 6,97			Ba 2	62,0	CH <sub>3</sub> . OH	140,0
6,65 6,75			Ba 1	99,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	156,0
7,34 7,12			Ba 2	54,5	CH <sub>3</sub> . OH	187,0

Tabuľka 2

Oznáčenie	R:	Sumárny vzorec	Molekul. váha	Analýza:				B. t. °C (Kofler)	Kryštali- zované z	Výsledok % teórie
				C	H	N	Cl			
XVI.	-CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	274,55	30,62 30,60	2,20 2,18	5,10 5,16		137,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	94,5
XVII.	-CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	288,58	33,29 33,20	2,79 2,64	4,85 5,06		90,5	P. E.	78,1
XVIII.	-CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	302,60	35,72 35,63	3,33 3,28			86,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	74,0
XIX.	CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> — CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	316,63	37,95 38,10	3,82 3,59			62,5	P. E.	96,5
XX.	CH <sub>3</sub> — CH <sub>2</sub> — CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	302,60	35,72 36,02	3,33 3,02	4,62 4,66		120,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	96,7
XXI.	-CH <sub>2</sub> — CH = CH <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	300,59			4,65 4,61	35,39 35,48	88,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + P. E.	88,1
XXII.	CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> S	342,67	42,06 42,24	4,12 3,96	4,08 4,12		145,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	92,7

olejovom kúpeli. Pripravený derivát 2,3,4-trichlórbenzénsulfónamidu sa čistí tiež kryštalizáciou z benzénu alebo zmesi benzénu a petroléteru.

**Metóda A. Príprava 2,3,4-trichlórbenzénsulfón- $\alpha$ -naftylididu (II)**

Na 28 g (0,1 mól) 2,3,4-trichlórbenzénsulfochloridu a 14,5 g (0,103 mól)  $\alpha$ -naftylamínu sa naleje 250 g pyridínu, ktorého teoretická spo- treba je 8 g (0,1 mól). Reakčná zmes sa varí pod spätným chladičom na olejovom kúpeli 3 hodiny. Potom sa z reakčnej zmesi za vakuu oddesti- luje časť pyridínu (asi 150 g) a ostávajúca zahustená reakčná zmes sa prikvapká za intenzívneho miešania do nadbytočnej zmesi HCl konc. a ľadu (1 : 1). Vytvorený pyridínhydrochlorid prejde do vodného roz- toku, zatiaľ čo II vypadne ako zrazenina, ktorá sa odfiltruje na sklenom filtračnom kelímku G3, kde sa premyje zriedenou kyselinou chlorovodí- kovou (1 : 1), potom (1 : 3) a napokon destilovanou vodou. Usušený II váži 36 g (t. j. 94 perc. teoretického množstva). Po opakovanej kryštali- zácii zo zmesi benzénu a petroléteru sa topí pri 179,5 °C.

**Metóda Ba 1. Príprava 2,3,4-trichlórbenzénsulfón- $\beta$ -naftylididu (III)**

Na 28 g (0,1 mól) 2,3,4-trichlórbenzénsulfochloridu a 14,5 g (0,103 mól)  $\beta$ -naftylamínu sa rozpustí za zahrievania v 800 ml éteru, ku ktorému sa pridá 8 g (0,1 mól) pyridínu a reakčná zmes sa varí na vodnom kúpeli za súčasného oddestilovávania éteru. Po oddestilovaní éteru sa všetok predestilovaný éter vráti znova do banky s rekčnou zmesou, istý podiel ktorej sa rozpustí a éter sa znova celkom oddestiluje. Nato sa reakčné splodiny povaria s destilovanou vodou, čím sa rozpustí pyridín- hydrochlorid. Časť pridanej vody sa oddestiluje, aby sa tým odstránil posledné stopy éteru. Vzniknutý III, nerozpustný vo vode, sa odfiltruje na sklenom kelímku G3, premyje sa destilovanou vodou, usuší a odváži. Výťažok III je 37,5 g (t. j. 97 % teoretického množstva). Po opakovanej kryštalizácii zo zmesi benzén-petroléter má b. t. 163,5 °C.

**Metóda Ba 2.**

Pri príprave postupujeme rovnako, ako je opísané pri metóde Ba 1, iba namiesto éteru sa ako rozpúšťadlo použije toluén a pracuje sa na olejovom kúpeli.

**Metóda C. Príprava N-alkylamidov kyseliny 2,3,4- trichlórbenzénsulfónovej**

0,21 mól amínu sa rozpustí v roztoku 16 g (0,4 mól) hydroxydu sodného, rozpusteného v 200 ml destilovanej vody. Do tohto roztoku sa pridá za miešania 56 g (2,0 mól) 2,3,4-trichlórbenzénsulfochloridu, reakčná zmes sa zahreje pod spätným chladičom (asi 10 minút) a pridá

sa k nej ešte raz roztok 16 g (0,4 mól) hydroxydu sodného rozpusteného v 200 ml destilovanej vody. Reakčná zmes sa povarí asi 1 hodinu, ak nie je celkom číra, sfiltruje sa za varu a horúci filtrát sa prikvapká za miešania do nadbytku HCl a vody (1 : 1), vypadnutý N-alkylamid kyseliny 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej sa odsaje na sklenom filtračnom kelímku G3, premýje destilovanou vodou, usuší a odváži. N-alkylamidy kyseliny 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej sa kryštalizujú z benzénu alebo petroléteru do konštantného bodu topenia.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie za starostlivé vykonanie analýz.

#### Súhrn

Pripravené boli nové, dosiaľ neopísané N-arylamidy 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej kyseliny a ich deriváty, ako aj N-alkylamidy, resp. N-alkenylamidy tejto kyseliny (pozri tabuľky 1a 2) so zameraním na štúdium vzťahov medzi konštitúciou (medzi iným so zreteľom na polohu substituentov) syntetizovaných látok a ich biologickou (bakteriostatickou) účinnosťou. Sledovali sa výťažky pri reakcii 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej kyseliny s derivátmí arylamínov v závislosti od substituenta a jeho polohy na arylom jadre aminokomponenta (najmä nitroanilínov). Hoci literatúra zaznamenáva ťažkosti pri reakcii nitroanilínov se sulfochloridmi, uskutočnili sme túto reakciu aplikáciou zvolenej metódy s pomerne dobrými výťažkami.

#### Literatúra

1. Štota Zd., Chem. zvesti, 13, 32 (1959).
2. Lukaševič V. O., Dokl. Akad. nauk SSSR, 99, 995 (1954).
3. Troeger J., Meine W., Ber. 35, 1959 (1902).
4. Suter C. M.: Organic Chemistry of Sulfur, New York 1948, str. 463.
5. Herz R., Runne E., Albrecht E.: U. S. P. 1,763,556.

Do redakcie dodané 10. V. 1959

Adresa autorov:

Katedra organickej a biochémie U. K. Bratislava, Šmeralova 2.

#### Синтез N-субstitуированных амидов 2,3,4-трихлорбензолсульфоновой кислоты.

М. Фурдик, Э. Штота, Ц. Унгварский

#### Резюме

Были приготовлены новые, до сих пор неописанные, N-ариламиды 2,3,4-трихлорбензенсульфоновой кислоты и их дериваты а также N-алкиламиды эвент. N-алкениламиды вышеупомянутой кислоты (см. табл. 1 и 2) с целью изучения отношений между конституцией (между прочим принимая во внимание положение субституентов) синтезированных веществ и их биологического (бактериостатического) действия. Наблюдались результаты при реакции 2,3,4-трихлорбензенсульфоновой кислоты с дериватами ариламинов в зависимости от субституента и его положения на ариловом ядре аминокомпоненты (в особенности нитроанилинов). Не смотря на то, что литература отмечивает затруднения при реакциях нитроанилинов с сульфохлоридами, мы осуществили эту реакцию применением данного метода сравнительно с хорошими результатами.

## Synthese N-substituierter Amide der 2,3,4-Trichlorbenzolsulfonsäure

M. Furdík, Zd. Šťota, C. Ungvárský

### Zusammenfassung

Es wurden neue bisher nicht beschriebene N-Arylamide der 2,3,4-Trichlorbenzolsulfonsäure und deren Derivate, ebenso auch N-Alkylamide, bzw. N-Alkenylamide dieser genannten Säure hergestellt (siehe Tab. 1 und 2), mit dem Ziele des Studiums der Beziehungen zwischen der Konstitution (unter anderem unter Berücksichtigung der Stellung der Substituenten) der synthetisierten Stoffe und deren biologischer (bakteriostatischer) Wirksamkeit. Es wurden die Ausbeuten bei der Reaktion der 2,3,4-Trichlorbenzolsulfonsäure mit Derivaten von Arylaminen in Abhängigkeit vom Substituenten und dessen Stellung im Arylkern der Aminokomponente (namentlich der Nitroaniline) untersucht.

Auch wenn die Literatur auf Schwierigkeiten bei der Reaktion von Nitroanilinen mit Sulfochloriden hinweist, gelang es uns dennoch, diese Reaktion durch Applikation der gewählten Methode in verhältnismässig guten Ausbeuten auszuführen.





## O B S A H

L. Milička: K otázke existencie elektrokinetického potenciálu . . . . .	634
L. Milička: K otázke Caspariho definície vodíkového prepäťia . . . . .	643
S. Stankoviansky, R. Rusina, E. Faithová: Prispevok k štúdiu tvorby komplexov medi s etyléndiamínom . . . . .	645
S. Stankoviansky, R. Rusina, E. Faithová: Štúdium sústavy med – etyléndiamín – komplexón III . . . . .	656
P. Černý, J. Kubín: Dělení a důkaz iridia a rhodia metodou kapilární chromatografie . . . . .	672
J. Černá: Delenie $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ kapilárnou chromatografiou . . . . .	673
M. Furdík, Zd. Štota, C. Ungvarský: Syntéza N-substituovaných amidov kyseliny 2,3,4-trichlórbenzénsulfónovej . . . . .	677
 _____	
MILÍČKA L.: К вопросу существования электрокинетического потенциала . . . . .	634
МИЛИЧКА Л.: К вопросу определения Каспарима водородного перенапряжения . . . . .	644
СТАНКОВЯНСКИЙ С., РУСИНА Р., ФАЙТОВА Е.: Внос к изучению образования комплексов меди с этилендиамином . . . . .	653
СТАНКОВЯНСКИЙ С., РУСИНА Р., ФАЙТОВА Е.: I. Н. Изучение системы медь – этилендиами – комплексон III . . . . .	665
ЧЕРНЫЙ П., КУБИН Й.: Разделение и доказательство присутствия и рондия методом капиллярной хроматографии . . . . .	672
ЧЕРНА Й.: Разделение $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ ионов капиллярной хроматографией . . . . .	676
ФУРДИК М., ШТОТА Э., УНГВАРСКИЙ Ц.: Синтез N-субstituированных амидов 2,3,4-трифторбензолсульфоновой кислоты . . . . .	684
 _____	
L. Milička: Zur Frage der Existenz des elektrokinetischen Potentials . . . . .	621
L. Milička: Zur Frage der Caspari-Definition der Wasserstoffüberspannung . . . . .	635
S. Stankoviansky, R. Rusina, E. Faithová: Beitrag zum Studium der Kupferkomplexe mit Äthylendiamin . . . . .	653
S. Stankoviansky, R. Rusina, E. Faithová: Studium des Systems Kupfer – Äthylendiamin-Komplexon III . . . . .	665
P. Černý, J. Kubín: Trennung und Nachweis von Iridium und Rhodium mittels Kapillarchromatographie . . . . .	667
J. Černá: Trennung von $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ Ionen mittels Kapillarchromatographie . . . . .	676
M. Furdík, Zd. Štota, C. Ungvarský: Synthese N-substituierter Amide der 2,3,4-Trichlorbenzolsulfinsäure . . . . .	685