

P. 1528

ZESZYT IV.

1930.

ROCZNIK LV.

# KOSMOS

Serja B.

PRZEGLĄD ZAGADNIENI NAUKOWYCH

POD REDAKCJĄ

D. SZYMKIEWICZA



WE LWOWIE

NAKŁADEM POLSKIEGO TOW. PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA  
Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA W. R. i O. P.

PIERWSZA ZWIĄZKOWA DRUKARNIA WE LWOWIE, UL. LINDEGO L. 4.



## TREŚĆ.

	Str.
<b>J. Tur.</b> — Stulecie historycznego sporu: Et. Geoffroy St.-Hilaire — Cuvier . . . . .	325
<b>W. Kemula.</b> — Badania polarograficzne przy pomocy kro- plowej elektrody rtęciowej . . . . .	333
Sprawy Towarzystwa . . . . .	368

---

Adres redakcji: Lwów, ul. Nabelaka 22.

# KOSMOS

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA

---

Serja B.

PRZEGLĄD ZAGADNIĘŃ NAUKOWYCH POD REDAKCJĄ D. SZYMKIEWICZA.

---

ROCZNIK LV.

ROK 1930.

ZESZYT IV.

---

JAN TUR

## Stulecie historycznego sporu: Et. Geoffroy St.-Hilaire — Cuvier<sup>1)</sup>

(22 lutego 1830 r.)

Rok 1830 był w dziejach Europy rokiem niezwykłym. Zdobyte Algieru przez Francuzów, niepodległość Grecji i Belgji, rewolucja lipcowa, nasza rewolucja listopadowa... Poza tem swoista rewolucja w świecie literatury: wystawienie „Hernaniego“ Wiktora Hugo, jako moment przełomowy w historii romantyzmu... Wspomnieniom o wszystkich tych niezwykłych zdarzeniach już dziś wiele poświęcono studjów, notatek, wzmianek: zdaje się, że w oczach naszych powstaje swoista literatura, poniekąd jubileuszu stuletniego nowych kierunków w życiu europejskiem.

Wśród wszystkich tych wypadków o epokowym znaczeniu — o jednym napewno najmniej się pisać będzie, aczkolwiek kto wie, czy doniosłością swoją nie dorównywa on wielu innym z owego roku szczególnego, roku duchów niespokojnych, owianych jakimś dziwnym fluidem napięcia energii, wyzwalającej się w kierunkach tak rozmaitych... W roku tym pod kopułą Mazarini'ego, w tem siedlisku zazwyczaj spokojnej,

<sup>1)</sup> Odczyt wygłoszony na posiedzeniu Warszawskiego Oddziału Towarzystwa Anatomiczno-Zoologicznego dn. 19 lutego 1930 r.

nieskończenie od wszelkich przewrotów dalekiej myśli naukowej — wybuchła też *sui generis* „rewolucja“, którą narazie zainteresowała się nawet t. zw. „szersza publiczność“, a której dla dalszych ducha ludzkiego zmagani się doniosłość ocenił podówczas wielki genjusz tej epoki — Goethe.

Nie chodziło tu oczywiście o zdobywanie nowych terytorjów materialnych, ani o wyzwalanie się uciemiężonych narodów, ani nawet o „epokową“ reformę męskiego stroju (również datującą się od tego roku dziwnego), zaszło tu „tylko“ i „prostu“ — starcie się dwu odmiennych światopoglądów, dwu zasadniczo różnych sposobów ujęcia podstawowych praw, rządzących przejawami życia na ziemi. Spór to między przyrodnikami, a przecież jakże daleko wgląd ujęcia filozoficznego struktury świata sięgający...

Dnia 22 lutego r. 1830 na posiedzeniu Académie des Sciences wybuchł ów spór historyczny pomiędzy Cuvier'em i Et. Geoffroy St.-Hilaire'm, spór nietylko w historii biologii pamiętny. Na wybuch ten zanosilo się już od lat wielu. Dwaj wielcy zoologowie francuscy, których prace położyły podstawy nowe pod badania morfologiczne pokoleń całych i którym zawdzięczamy ów wspaniały rozkwit całej tej dziedziny na przełomie XVIII-go i XIX-go stuleci — po znanym okresie najściślejszej współpracy, który trwał lat osiem, gdy obaj „n'avaient eu qu'un coeur et qu'une pensée“, jak to później określił Geoffroy-syn, — już od dwudziestu kilku lat nie mogli się ze sobą porozumieć w podstawowych zagadnieniach naukowych. Nie będę tu wchodził w szczegóły tego rozdźwięku, którego analiza bliższa mogłaby być przedmiotem bardzo ciekawego studjum z zakresu psychologii badania naukowego i różnic duchowych pomiędzy poszczególnymi typami uczonych. Podkreślić tu tylko muszę, że owe różnice psychiczne obu badaczy wystąpiły bardzo wyraźnie w toku tego sporu, jakby uwydatniając, że indywidualność uczonego w jego tak pozornie „objektywnych“ pracach — gra zawsze rolę pierwszorzędna, decydując nieraz o kierunkach wniosków, o charakterze syntez...

Dnia 15 lutego r. 1830 Geoffroy St.-Hilaire przedstawił Akademji, w imieniu własnem i Latreille'a — sprawozdanie o pracy dwu młodych zoologów — Laurencet'a i Meyranx'a, — w której ci ostatni starali się wykazać, że

organizacja mięczaków głowonogich może być wyprowadzona z budowy kręgowców, co zresztą nie było wówczas zupełną nowością, ile że już przedtem sam Latreille (1823), a także de Blainville próbowali w tym samym kierunku pewnych uogólnień. Nowem tu było przedstawienie budowy *Cephalopoda*, jako swoiście zmienionych kręgowców, a to w ten sposób, że wprowadzono fikcję kręgowca, zgiętego wpół na swą stronę grzbietową „à la hauteur de l'ombilic“ (!!), tak iż jego powierzchnia brzuszna została by rozwinięta nazewnątrz, zaś obie połowy grzbietu zetknęłyby się wzajem ze sobą i zrosły. Wówczas oba krańce przewodu pokarmowego znalazłyby się w bezpośrednim sąsiedztwie wzajemnem, miednica zbliżyłaby się do szyi, kończyny zaś skupiłyby się w jednym końcu ciała. Zwierzę, poruszające się za pomocą owych kończyn, przybrałoby poniekąd pozycję owych gimnastyków, którzy odrzucają wstecz ramiona i głowę, chodząc na rękach i głowie. W ten sposób możnaby wytłumaczyć zagięte w pętlę zarysy przewodu pokarmowego głowonogów, obecność w tylnej okolicy ich szyi utworów chrząstkowych, w związku z tem, co nazywamy u nich lejkiem, istnienie dookoła ich głowy ośmiu lub dziesięciu ramion... Byłyby to cechy, tłómaczące organizację najwyższej grupy mięczaków — na podstawie ich porównania z kręgowcami...

Podobnie dziwaczne dociąganie schematów morfologicznych, dowolne przesuwanie zgoła niehomologicznych ze sobą okolic ciała form do różnych należących typów, tworzenie powiedzialbym „papierowej morfologii“ — praktykowało się już i przed stu laty. Na większą jeszcze skalę praktykowało się ono i później — za czasów bujnego rozrostu „drzew filogenetycznych“, a bynajmniej nie ustało i w czasach obecnych. Przypomnijmy sobie choćby przedziwną „Vermactinię“ Hubrecht'a... Ileż wogóle schematów takich, nie mniej dziwacznych, niż ów nieszczęsny kręgowiec-głowonóg — urodziło się na tle tak systematycznie beznadziejnych wysiłków wyprowadzenia kręgowców z tego lub owego typu bezkręgowców! Żaden z nich wszakże nie wywołał takiej burzy, jaka wywiązała się z owego „gimnastyka“ Laurentet'a i Meyranx'a.

Bezpośrednim powodem zaostrenia się sporu na tle owego komunikatu była, zdaje się, ta okoliczność, że Geoffroy St.-

Hilaire, kładąc nacisk na zgodność pomysłów dwu młodych autorów z jego własnymi ideami podstawowymi — zaatakował poniekąd Cuvier'a, cytując pewien ustęp z jego memorjału o różnicy pomiędzy rybami i głowonogami, w którym Cuvier stwierdzał, że głowonogi stanowią grupę w sobie zamkniętą, nie wynikłą z ewolucji form innych, przyczem ich rozwój własny nie ponad nie wyższego nie stworzył.

W odpowiedzi na to, co się Cuvier'owi wydało wyzwaniem bezpośrednim — wystąpił on, właśnie w dniu 22 lutego r. 1830, tym razem już z zasadniczymi zarzutami, skierowanymi przeciw podstawom doktryny morfologiczno-filozoficznej St.-Hilaire'a. Zaatakował on tu samą koncepcję „jedności układu“ i „jedności planu“ (tak pozwałam sobie oddać po polsku terminy: „*unité de composition*“ i „*unité de plan*“) w budowie ustrojów żywych. Cuvier wprost zarzucał swemu przeciwnikowi — wprowadzanie do nauki pojęć mglistych, nie dających się ściśle określić; takimi właśnie są podług Cuvier'a owe dwa zasadnicze pojęcia, stanowiące oś rozważań St.-Hilaire'owskich. Cóż one bowiem oznaczają właściwie, jak nie poprostu „podobieństwo“, „analogję“... Ale w takim razie: „...gdy w ten sposób określimy te niezwykle terminy, gdy rozpowijemy je z tajemnicznej mgły, którą je otoczono przez nieokreśloność zastosowań lub zmieniony sens, — wówczas okaże się, że zamiast kłaść nowe podstawy zoologii, podstawy nieznanne dotychczas najbardziej zasłużonym pracownikom w tej dziedzinie, — pojęcia te stanowią najistotniejsze podwaliny, na których zoologja wspiera się od samych swych początków, gdyż oparł ją na nich jej twórca — Arystoteles“.

Jak widzimy — krytyka ta była bardzo ostra. Niezupełnie wszakże słuszna. Punktem najsłabszym doktryny Geofroy St.-Hilaire'a była istotnie nie dająca się obronić ani w owym czasie, ani obecnie, pomimo tak długiego i jakby się zdawało — niepodzielnego panowania teorii ewolucyjnej, której właśnie St.-Hilaire był przeciwieństwem jednym z twórców — koncepcja „jedności układu“ w całym państwie zwierzęcym, i tu Cuvier miał zupełną słuszość. Natomiast niesłusznie niedoceniał on drugiej, bodaj najważniejszej części poglądów swego przeciwnika, tego, w czem ten był istotnym nowatorem, o niezaprzeczonych zasługach. Chodzi mi tu o jego

„méthode des analogues“, gdzie dał on najistotniejszą podstawę dla wszelkiego badania morfologicznego, ustalając pod zmienioną później nazwą „analogji“ — pojęcie tego, co dziś zwieemy homologją. O tem powiedzieć nie można, że już Arystotelesowi było to znane, aczkolwiek pojęcie to „wisiało w powietrzu“ i przedtem: unosi się ono nad pismami Goethe'go, można się go dopatrzeć w poglądach Camper'a, a nawet, jak miałem to sposobność wykazać niedawno — nie było ono bynajmniej obce już Harvey'owi i de Graaf'owi. Wszakże dopiero w pismach Geoffroy St.-Hilaire'a pojęcie to zostało sformułowane w sposób, w jaki posłużyć miało badaniom ostatniego stulecia.

W zasadzie chodziło tu o spór znacznie szerszego znaczenia. W doktrynie St.-Hilaire'a o „jedności układu“ morfologicznego tkwiła *implicite* teoria transformizmu, wyrażona dość jeszcze mgliście i niepewnie, a której Cuvier był, jak wiadomo, zdecydowanym przeciwnikiem. Wszyscy niemal historycy biologji wieku XIX-go zgadzają się na to, że ówczesne zwycięstwo Cuvier'a w owym sporze — było zwycięstwem idei o niezmienności gatunków nad ideą przerództwa. Ten zasadniczy podkład historycznego sporu został odrazu podówczas oceniony trafnie przez genialną intuicję poety i wnikliwe odczucie istoty problemu naukowego — największego geniusza epoki — Goethe'go.

Znana jest niezmiernie charakterystyczna rozmowa Goethe'go z wychowawcą następcy tronu wejmarskiego, teologiem genewskim — Soret'em, jaka miała miejsce w lipcu r. 1830, po nadejściu wiadomości o wybuchu rewolucji w Paryżu.

„No i cóż Pan sądzi o tem wielkiem wydarzeniu“ — zwrócił się Goethe do Soret'a — „wulkan wybuchnął, wszystko stoi w płomieniach i nie będzie to już rozmowa przy drzwiach zamkniętych!“ „Istotnie — straszna to historia“ odparł Soret — ale czegoż można było oczekiwać od gabinetu o takim składzie!“

„Zdaje się, że nie zrozumieliśmy się. Ja bynajmniej nie mówię o tych ludziach: chodzi mi o zupełnie coś innego, o najwyższej dla nauki wagi spór pomiędzy Cuvier'em i Geoffroy St.-Hilaire'em, jaki doszedł do otwartego wybuchu w Akademji“... zawołał na to Goethe.

Ta „rozmowa“ Goethe'go z Soret'em stanowi niewątpliwie jedną z najpiękniejszych scen w historii nauki. Zresztą niepodobna jest nie zauważyć, że nie chodziło tu o wypadki we własnej ojczyźnie uczonego poety...

\* \* \*

Nie we wszystkich punktach słuszna była krytyka Cuvier'owska. Ale też i niesłusznem by było upatrywać w jej pobudkach — pierwiastków osobistej, nie-naukowej natury. Mam tu na myśli pewien ustęp z dzieła Izydora Geoffroy St.-Hilaire'a, poświęconego życiu i dziełom jego wielkiego ojca, w którym znajdujemy słowa następujące: „Gdy jeden z nich stał się nowatorem, drugi mógł zostać albo jego uczniem, albo przeciwnikiem. Cuvier nie mógł być uczniem niezym, a dzięki swoistym nastrojom swej umysłowości — szczególnie uczniem Geoffroy St.-Hilaire'a: stał się więc jego przeciwnikiem...“.

Nie można tak stawiać tej sprawy: inne, głębsze, były całego sporu przyczyny. Dwaj wielcy morfologowie francusey należeli do dwu zgoła odrębnych typów psychologicznych badacza naukowego. Posługując się znaną klasyfikacją Ostwald'a — stwierdzić musimy, że Geoffroy był typowym „romantykiem“ naukowym, o wrodzonej skłonności do syntez najszerszych, wybiegających poza ramy mozolnie nagromadzonych faktów, chętnie nawet naginających te fakty do wprost poetycznie pięknego, porywającego uogólnienia... Jest to nawet czasami pożyteczny typ badacza, ze względu na potęgę intuicji. Czasami pożyteczny — ale zawsze niebezpieczny... W danym razie stał się niebezpiecznym — właśnie dla powodzenia głoszonej przez siebie doktryny. Stał się bowiem naprzeciw niego niemniej typowy „klasyk“ naukowy — Cuvier, krytyk surowy, operujący przede wszystkim faktami, obawiający się rozlewanych na szerokość syntez, strażnik niezłomny kanonów żelaznych metody naukowej. Wynik sporu był łatwy do przewidzenia. W przeświadczeniu większości (z wyjątkiem jednak właśnie Goethe'go) — zwyciężył Cuvier. Nawet w 27 lat później jeden z czołowych promotorów materjalizmu — Karol Vogt — twierdził, że w sporze tym Geoffroy został „rozbit na głowę“...



W okresie po-darwinowskim niejednokrotnie podnoszono, że Cuvier, odniósłszy wówczas „pozorne a łatwe zwycięstwo“ — później mocą swego autorytetu zahamował na lata długie postęp myśli transformistycznej, przeciwstawiwszy jej swe przyziemne „observer, décrire, classer“. W końcu stulecia zeszłego — wychowywaliśmy się jeszcze wszyscy w atmosferze takiego właśnie poglądu na sens wewnętrzny tego historycznego sporu.

Dziś jest inaczej. Wśród różnych wahnień, załamywań się i skrętów, jakie w dobie współczesnej widzimy w psychice ludów cywilizowanych (i mniej cywilizowanych), wśród dziwnych kurczów porodowych jakiegoś nowego, z trudem dającego się przewidzieć jutra — i w dziedzinie nauki czystej zachodzą najwidoczniej jakoweś ciche, nie hałaśliwe, ale może przeto właśnie od hałaśliwych donioślejsze... ruchy rewolucyjne. W biologii mamy nie od dziś t. zw. „kryzys transformizmu“, którego za młodu poprostu nie śmiał by przewidywać nikt z przyrodników mojego pokolenia. A jednak kryzys ten istnieje, nawet się wciąż zaostrza, i napróżno by przed nim chcieli w piasek chować głowy „laudatores temporis Darwinii“: nie schronią się przed nim w coraz to rzadzieją gęstwą „drzew filogenetycznych“... Nie można już dziś powtarzać, że pomimo pozornego zwycięstwa Cuvier'a — naprawdę triumfateorem był Geoffroy, „albowiem bronił tezy słusznej, do której należała przyszłość“... Bo w nauce nigdy nie wiadomo, do jakiej tezy naprawdę przyszłość należy. Słuszność teorii naukowej jest funkcją doraźnej konfiguracji faktów i dokładności metod stosowanych w danym czasie do rozwikłania narazie stawianych problemów.

„Absolutna“ słuszność tego lub innego światopoglądu naukowego jest właściwie — *sub specie aeternitatis* — dość obojętna. Wszak naprawdę — dla astronomji jest wszystko jedno, czy za słuszny uznamy system Ptolemeusza, czy Kopernika. Bardzo natomiast jest ważne, jaki z tych systemów odpowiada w danym okresie rozwoju nauki — wymogom metody i zespołowi ściśle ustalonych faktów. Nawet niewątpliwie błędne w świetle badań dalszych teorie — mogą oddać istotnemu postępowi nauki usługi niezmierne. Otóż — wracając do sporu Geoffroy St.-Hilaire'a z Cuvier'em — stwierdzić mu-

simy, że ówczesne sformułowanie mglistego transformizmu w pismach St.-Hilaire'a nie było jednak tak ożywczą ideą, jaką np. było błędne, acz genialne postawienie problemu głowy kręgowców — w teorii kręgowej czaszki, przez Goethe'go i Oken'a.

Dziś — po latach stu — przeżywamy zgoła niedwuznaczny zwrot do „morfologii idealistycznej“, a więc poniekąd i do przez lat tyle i z takim zapalem wyklinanych poglądów Cuvier'a. Spór dawny — „*de noviter repertis documentis*“ w oczach naszych wznawia się przed trybunałem... badania.

Sporu tego, wznowionego, jak walki wszelkiej — *semper dubius eventus*.

WIKTOR KEMULA

## Badania polarograficzne przy pomocy kropłowej elektrody rtęciowej

### I. Wstęp

Nazwa metody „polarograficznej“ pochodzi od polarografu — przyrządu, przeznaczonego do automatycznej rejestracji krzywych zależności natężenia prądu od zmiennej elektromotorycznej siły, podczas elektrolizy roztworów na elektrodach rtęciowych, z których jedna (katoda) jest elektrodą „kropłową“.

Po raz pierwszy Kučera użył tej elektrody do badania zmiany napięcia powierzchniowego ze zmianą  $E.M.S.$  polaryzującej. Składa się ona z wąskiej kapilary szklanej, połączonej grubościennym węzłem gumowym z naczyniem poziomym. Po nalaniu rtęci do naczynia poziomego i ustawieniu na odpowiedniej wysokości, rtęć zaczyna wypływać kroplami z kapilary. W badaniach, o których mowa będzie niżej, czas przepływu jednej kropli wynosić powinien około dwu sekund. Rtęć, wypływająca kroplami z kapilary do roztworu badanego i połączona z biegunem ujemnym, stanowi katodę.

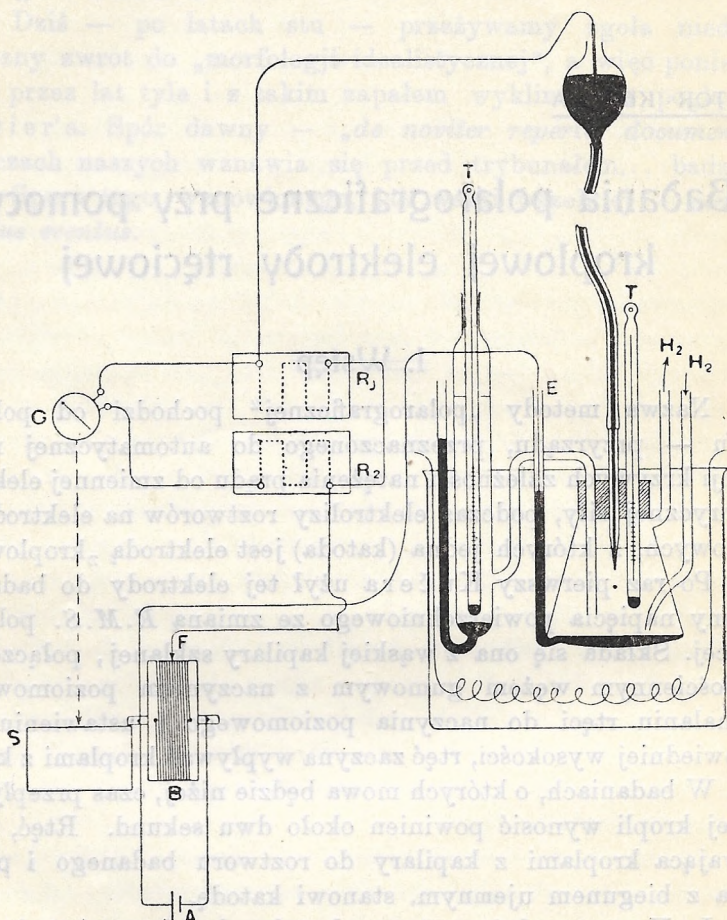
J. Heyrovský zastosował taką kropłową katodę do badania procesów elektrolitycznych.

Anodę stanowi wielka powierzchnia rtęci, nalana na dno naczynia elektrolitycznego i połączona z biegunem dodatnim źródła prądu polaryzującego (p. rys. 37).

Zalety takiego elektrolitycznego urządzenia są następujące:

- 1) Powierzchnia katody stale się odnawia, a więc unika się powstawania polaryzacji stężeniowej podczas elektrolizy.

2) „Przepięcie“ tworzenia się gazowego wodoru jest największe na takiej idealnie czystej powierzchni rtęci i dlatego wydzielanie się wodoru nie następuje, a więc nie przeszkadza badaniu rozkładu roztworów wodnych.



Rys. 37.

Uproszczony schemat polarografu.

3) Anoda o wielkiej powierzchni, jako elektroda odwracalna przy małych natężeniach prądu, które przy tego rodzaju elektrolizie wchodzi w grę — utrzymuje stały potencjał, zwłaszcza gdy są obecne jony tworzące mało rozpuszczalne

połączenia rtęci. Przeto podczas elektrolizy zmienia się wyłącznie potencjał katody.

Heyrovský i Shikata zaprojektowali „polarograf“ — aparat rejestrujący automatycznie w sposób ciągły przebieg zmiany natężenia prądu z wzrostem *E.M.S.* polaryzującej, czem znacznie uprościli badanie zjawisk przy pomocy kroplowej rtęciowej katody.

Uproszczony schemat polarografu jest uwidoczniiony na rys. 37 wraz z urządzeniem, pozwalającym dokonywać polaryzacji w różnych temperaturach.

Prądu polaryzującego dostarcza 2 lub 4-woltowy akumulator. Na kole potencjometrycznym *B* nawiniętych jest 20 zwojów drutu. Kontakt *F* ślizga się po tym drucie i, posuwając się na prawo, nabija katodę na coraz bardziej negatywny potencjał. Galwanometr *G* o czułości rzędu  $5 \times 10^{-9}$  amp na mm wykazuje wychylenie proporcjonalne do prądu, przepływającego przez naczynie elektrolityczne. Wartości prądu są automatycznie rejestrowane w bębnie *S*, gdzie nawinięty jest światłoczuły papier. Czułość galwanometru możemy zmieniać przy pomocy oporów  $R_1$  i  $R_2$  (z nich jeden służy jako shunt) — dobierając je tak, aby tłumienie obwodu było odpowiednie.

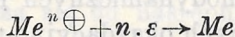
Na rysunku jest również uwidoczniiona elektroda kalomelowa, względem której mierzymy potencjał anody, aby móc wyliczyć następnie potencjały wydzielania lub redukcji jonów. Przy pomocy polarografu bezpośrednio otrzymujemy tylko krzywe zależności natężenia prądu od zewnętrznej *E.M.S.* polaryzacji, na drodze fotograficznej. Jest to „polarogram“.

## II. Część teoretyczna

**Potencjał wydzielania i redukcji.** Procesy, zachodzące na katodzie, polegają na wydzielaniu katjonów lub na ich redukcji.

Równowaga elektrochemiczna na katodzie pomiędzy ciałem pierwotnym a produktami jego redukcji, jeżeli proces jest odwracalny, zależy od potencjału katody.

Przypadek wydzielenia *n*-wartościowego katjonu możemy przedstawić następująco:



Gdy katoda jest spolaryzowana do potencjału  $\pi$  i metal wydziela się na rtęci, tworząc amalgamat o stężeniu  $C$ , zależność stężenia amalgamatu od  $\pi$  określa wyrażenie:

$$\pi = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C \cdot K_{Me}}{[Me^{n\oplus}]} \quad (1)$$

$K_{Me}$  jest stałą charakterystyczną dla każdego metalu, określającą „prężność roztwórczą“ amalgamatu tego metalu.

W przypadku redukcji częściowej, którą ogólnie można przedstawić w postaci:  $Me^{n\oplus} + z \cdot \varepsilon \rightarrow Me^{(n-z)\oplus}$ , gdzie  $[Me^{(n-z)\oplus}]$  jest stężeniem zredukowanych jonów w najbliższej warstewce dookoła katody, potencjał redukcji obliczamy następująco:

$$\pi = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{K[Me^{(n-z)\oplus}]}{[Me^{n\oplus}]} \quad (2)$$

jeżeli równowaga nastaje dostatecznie szybko.

Stan równowagi w warstewce, otaczającej katodę, przy każdym potencjale katody  $\pi$  jest przedstawiony równaniem (2). Zachodzi więc tutaj — co do przebiegu zjawiska — analogja między redukcją jonu a wydzielaniem metalu na katodzie (1).

Wartości otrzymanych na kropłowej katodzie potencjałów redukcji jonów i wydzielania metali są inne, aniżeli t. zw. odwracalne potencjały elektrolityczne, zmierzone przy pomocy ogniw stężeniowych.

Heyrovský widzi przyczynę tej różnicy w powinowactwie metali do rtęci. Naprzykład metale alkaliczne wydzielają się o 1,2—1,4 wolta bardziej pozytywnie, aniżeli wynosi ich odpowiedni potencjał elektrolityczny; metale posiadające mniejszą zdolność do tworzenia amalgamatów — wykazują różnicę 0,15 wolta, gdy żelazo, tworzące metastabilny amalgamat (p. str. 353) — wykazuje rodzaj „pasywności“, wydzielając się na rtęciowej katodzie przy znacznie bardziej negatywnym potencjale, aniżeli wynosi odpowiedni odwracalny potencjał żelaza.

Wartości potencjałów redukcyjnych katjonów (2) muszą przebiegać równolegle do wartości, zmierzonych przy pomocy elektrod platynowych, zanurzonych do roztworu mieszaniny soli danego metalu o wyższej i niższej wartościowości.

Wynika to z termodynamicznych rozważań, stosowanych przy badaniu odwracalnych oksydacyjno-redukcyjnych procesów,

gdzie materiał elektrody nie gra żadnej roli, przeto energia redukcji jonu ma być niezależna od materiału elektrody.

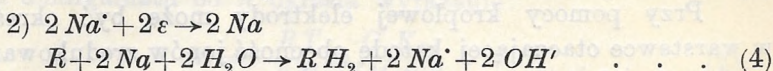
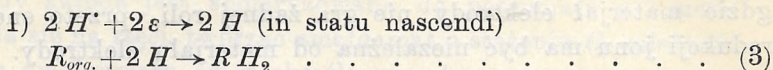
Przy pomocy kroplowej elektrody może być określona w warstewce otaczającej katodę obecność jonów zredukowanych o stężeniu  $10^{-6}$  g równoważnika w litrze. Położenie wzrostu krzywej prądu n. p. w 0,1 norm. roztworze jonu o wyższej wartościowości będzie się różniło od normalnego potencjału elektroredukcyjnego o wielkość  $\frac{RT}{nF} \ln \frac{0,1}{10^{-6}}$  albo potencjał będzie bardziej pozytywny o  $\frac{0,058}{n} \cdot 5$  woltów. Tak samo dla każdego stężenia można obliczyć normalny potencjał elektrolityczny z przebiegu krzywej polaryzacji, otrzymanej przy pomocy polarografu, t. j. z potencjału wydzielania.

Potencjał redukcji zmienia się stosownie do wzoru Nernsta, przeto w odpowiednich warunkach potencjał wydzielania może być spóźniony o tyle (dzięki małemu powinowactwu do rtęci), że redukcja jonu może się rozpocząć, zanim osiągnięty jest potencjał wydzielania. Stwarza to możliwość obserwowania nowych katodowych procesów, nie występujących na elektrodach z innego metalu.

Redukcja katjonów wywołuje powstawanie mieszaniny katjonów o wyższej i niższej wartościowości w warstewce elektrolitu, przylegającej do powierzchni katody; wydzielanie metalu wywołuje tylko wzrost stężenia metalu w rtęci (faza z wodą się nie mieszająca). Na ostatni proces dyfuzja musi przeto mieć mniejszy wpływ, aniżeli na częściową redukcję. Stąd wynika, że odwracalność procesów jest więcej zbliżona w przebiegu do idealnej dla procesów związanych z wydzielaniem metalu, tworzącego amalgamat, aniżeli dla częściowej redukcji, gdzie produkt redukcji pozostaje około katody; w związku z tem i forma krzywej polaryzacji będzie w pierwszym przypadku więcej zbliżona do teoretycznej.

Przy redukcji związków organicznych nie może być mowy o odwracalności.

M. Shikata, rozważając możliwości redukcji związków organicznych, ogranicza się do następujących schematów:



a z tych dwu uważa schemat 1) za bardziej prawdopodobny dla redukcji na kropkowej katodzie.

### Określanie wartości potencjałów wydzielania i redukcji.

Polarograficzne krzywe, t. zn. krzywe zmiany natężenia prądu ze zmianą *E.M.S.* polaryzacji, stanowiące polarogram, wykazują „zwroty“, odpowiadające wzrostowi prądu, spowodowanemu wydzielaniem się metalu na katodzie z chwilą osiągnięcia t. zw. „napięcia rozkładowego“ lub częściowej redukcji katjonów.

Prąd o natężeniu *i* wyzwała na katodzie w jednostce czasu równoważną ilość metalu i musi być proporcjonalny do stężenia amalgamatu *C* w stale odnawiającej się powierzchni kropli, czyli  $i = k \cdot C$ . Po wstawieniu wartości *C*, otrzymanej z równania (1) (str. 336), otrzymamy:

$$i = k \cdot e^{-\frac{\pi \cdot n \cdot F}{RT}} \cdot \frac{Me^{n\oplus}}{K_{Me}} \quad . . . . . (5)$$

Wyrażenie to wykazuje, że wzrost prądu w zależności od wzrostu *E.M.S.* polaryzacyjnej  $\pi$  jest eksponencjalny.

Porównanie zmiany potencjału wydzielania dla dwu różnych stężeń tego samego elektrolitu musimy czynić w jednakowych warunkach, wybranych dowolnie. Celem określenia potencjału wydzielania używać należy w miarę możliwości maksymalnej czułości galwanometru. Potencjał wydzielania lub redukcji określamy w myśl umowy, zaproponowanej przez Heyrovskiego, zapomocą odciętej, która przechodzi przez miejsce, gdzie styczna przeprowadzona pod kątem 45 stopni dotyka krzywej prądu. Podobne określanie potencjału wydzielania jest przyjęte zupełnie dowolnie, wystarcza jednak do określenia przesunięcia potencjałów wydzielania ze zmianą stężenia.

Weźmy dwa potencjały  $\pi_1$  i  $\pi_2$  (otrzymane jak wyżej) z elektrolizy dwu roztworów o stężeniu jonów  $C_1$  i  $C_2$ . Przez zróżniczkowanie wzoru:

$$\frac{di}{d\pi} = \left( -\frac{nF}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{\pi_1 n \cdot F}{RT}} \cdot \frac{C_1}{K_{Me}} \cdot k = \left( -\frac{\pi \cdot F}{RT} \right) \cdot e^{-\frac{\pi_2 n \cdot F}{RT}} \cdot \frac{C_2}{K_{Me}} \cdot k \quad (6)$$



otrzymamy formułę na zmianę potencjału wydzielania ze zmianą stężenia:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

albo dla temperatury pokojowej:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (8)$$

Ze wzoru tego wynika, że z dziesięciokrotnym rozcieńczeniem potencjał wydzielania  $\pi$  przesuwa się w stronę ujemną o 58 milivolt (dla  $n=1$ ), 29 milivolt (dla  $n=2$ ) i t. d.

Metoda elektrolizy na kropłowej katodzie daje więc te same wyniki, co metoda ogniów stężeniowych; ma jednakże jeszcze tę wyższość, że może być stosowana i do pierwiastków ziem alkalicznych, ziem rzadkich, do elektrolizy cynku w alkalicznym roztworze i t. d.

Wzór Nernsta, pozwalający obliczyć zmianę potencjału elektrody ze zmianą stężenia elektrolitu, w którym ona się znajduje — według badań M. Shikaty zawodzi, gdy mamy do czynienia z ciałami powierzchniowo-aktywnymi. Takie własności powierzchniowo-aktywne posiadają niektóre ciała organiczne.

Redukcja ciał organicznych wogóle odbywa się zapomocą atomowego wodoru (jak wyżej). Dla takich procesów z wzoru (3) otrzymamy nowy wzór:

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k \cdot C_{RH_2}}{[H \cdot]^2 C_R} \quad (9)$$

gdzie  $C_R$  = stężenie ciała redukującego się i  $C_{RH_2}$  = stężenie ciała zredukowanego w warstwie około katody. Z tego wyrażenia — analogicznie do (5) — otrzymamy nowe:

$$i = e^{-\frac{2\pi F}{RT} \cdot \frac{[H \cdot]^2 C_R \cdot k}{K}} \quad (10)$$

( $k$  = współczynnik proporcjonalności).

Po zróżniczkowaniu tego wyrażenia otrzymujemy formułę, gdzie uwzględniona jest zmiana stężenia ciała redukującego się i jonów wodorowych:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{R_1} \cdot [H \cdot]_1^2}{C_{R_2} \cdot [H \cdot]_2^2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{R_1}}{C_{R_2}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H \cdot]_1}{[H \cdot]_2} \quad (11)$$

Równanie ogólne na potencjał elektrodu redukcji będzie więc takie:

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K'}{[H\cdot]^n C_R} = -\frac{RT}{nF} \ln K' + \frac{RT}{nF} \ln C_R + \frac{RT}{nF} \ln [H\cdot] \quad (12)$$

gdzie  $K' = K \cdot C_{RH_2}$ .

Dla silnie adsorbowanych ciał organicznych przypuszcza M. Shikata, że stężenie ciała rozpuszczonego jest większe na rtęci, aniżeli w roztworze. Do obliczenia takiej poprawki posługuje się izotermą adsorpcji Freundlicha i w ten sposób otrzymuje ostateczny wzór następujący:

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 - \pi_2 &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{R_1}^{\frac{1}{m}}}{C_{R_2}^{\frac{1}{m}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H\cdot]_1}{[H\cdot]_2} = \\ &= \frac{RT}{2mF} \ln \frac{C_{R_1}}{C_{R_2}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H\cdot]_1}{[H\cdot]_2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$m$  w przypadku adsorpcji  $> 1$

" " " desorpcji  $< 1$

" " " normalnym  $= 1$  (np. dla większości elektrolitów).

Zastosowany przez Shikatę powyższy sposób przedstawienia przebiegu redukcji powierzchniowo-aktywnych związków organicznych (czysto termodynamiczny) nie jest wolny od zarzutów. Eksperymentalnie bowiem zostało udowodnione, że często produkty reakcji ciał organicznych nie mają wpływu na potencjał redukcyjny, a więc nie jest ona ściśle odwracalna. Oprócz tego potencjał elektrody — określony termodynamicznie — zależy tylko od stężenia amalgamatu i jonu danego metalu w roztworze. Adsorpcja na powierzchni elektrody według tego przedstawienia rzeczy na wartość potencjału nie wpływa.

Według W. Kemuli procesy elektrodukcji nieelektrolitów na kropkowej katodzie — na które niema wpływu zmiana stężenia  $H\cdot$  — są nieodwracalne. Dla wytłumaczenia redukcji i jej przebiegu proponuje on użyć kinetycznych rozważań, posługując się pojęciem aktywacji drobiny.

Przebieg rozumowania jest następujący. Załóżmy, że na zredukowanie (zerwanie wiązania gr. drob. ciała) potrzebna jest energia  $A$  i że na wartość tej energii składają się: 1) energia

aktywacji drobiny przez zderzenie i 2) energia pola elektrycznego w warstewce międzyfazowej  $-\pi \cdot n \cdot F$ . ( $\pi$  = potencjał katody,  $F=96500$  Coul.  $n$  = ilość nabożów zużytych na redukcję jednej drobiny; całość z ujemnym znakiem, ponieważ energia pola wzrasta, gdy  $\pi$  staje się bardziej negatywne). Warunkiem koniecznym do zredukowania gr. drobiny jest tedy, aby  $E - \pi \cdot n \cdot F \geq A$ . Ilość drobin aktywujących się na powierzchni elektrody można obliczyć z formuły Boltzmann-Maxwella:

$$\frac{N_E^\infty}{N} = \frac{1}{RT} \int_E^\infty e^{-\frac{E}{RT}} dE \quad (14)$$

gdzie  $N$  = całkowita ilość drobin,  $RT = E_0$  = średnia energia kinetyczna gr. drobiny. Wzór ten jest ścisły dla dwu stopni swobody i nadaje się do większości przypadków spotykanych w chemii<sup>1)</sup>.

Z równania (14) otrzymamy wyrażenie, pozwalające obliczyć ilość drobin, posiadających większą energję od ustalonej

przez nas energii  $E$ ; wynosi ona:  $C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ .

Natężenie przepływającego prądu da nam wtedy wyrażenie:

$$i = K \cdot C \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = K \cdot C \cdot e^{-\frac{\pi n F + A}{RT}} = K' \cdot C \cdot e^{-\frac{\pi n F}{RT}} \quad (15)$$

gdzie  $K' = K \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ .

Albo:

$$\pi = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K' \cdot C}{i} \quad (16)$$

Stąd dla dwu krzywych „ekwitangencjalnych“:

$$\frac{di}{d\pi} = K'' \cdot C_1 \cdot e^{-\frac{\pi_1 n F}{RT}} = K'' \cdot C_2 \cdot e^{-\frac{\pi_2 n F}{RT}} \quad \text{otrzymamy wzór:}$$

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (17)$$

Równanie to ma wygląd analogiczny do otrzymanego na drodze rozważań termodynamicznych. Do niego trzeba wprowadzić poprawkę na adsorbcję ciał powierzchniowo-aktywnych na powierzchni rtęci, co możemy uczynić bez zastrzeżeń ważnych dla równania Shikaty.

<sup>1)</sup> Hinshelwood. The kinetics of chemical change in gaseous systems. 1929.

Stosując wzór Langmuira:

$$C_p = \frac{a \cdot b \cdot C_r}{1 + a C_r} \quad \dots \quad (18)$$

gdzie  $C_p$  = stężenie ciała na powierzchni rtęci,  $C_r$  = stężenie w roztworze,  $a$  i  $b$  = stałe charakterystyczne, otrzymamy zmodyfikowaną formułę dla ciał powierzchniowo-aktywnych:

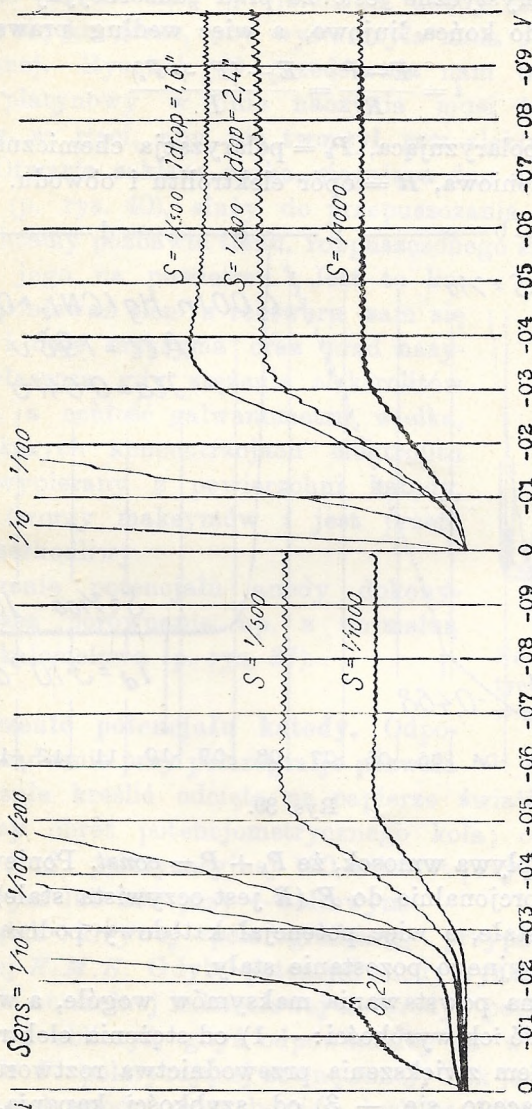
$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{p_1}}{C_{p_2}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{r_1}}{C_{r_2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 + a C_{r_2}}{1 + a C_{r_1}} \quad (19)$$

Określanie wartości  $n$  musi być dokonywane na drodze analizy krzywych polarograficznych (p. str. 348).

„Fale“ prądu nasycenia („dyfuzyjnego“). Z chwilą, gdy prąd  $i$ , osiągnąwszy „zwrotny“ punkt (p. str. 338), wzrasta eksponencjalnie, stężenie ciała w warstewce otaczającej katodę, które początkowo jest proporcjonalne do stężenia ciała w roztworze, zaczyna maleć z powodu wydzielania lub redukcji i w końcu w najbliższym otoczeniu katody roztwór będzie zupełnie wyczerpany. Ponieważ do powierzchni katody ciało dostaje się wyłącznie drogą dyfuzji, przeto prąd przestaje wzrastać eksponencjalnie, a idzie równoległe do osi rzędnych. Wartość natężenia prądu jest proporcjonalna tedy do stężenia i zależy od temperatury i szybkości kapania rtęci z katody. Z wysokości takiego „schodka“ albo „fali“ można określić ilościowo — z pewną dokładnością — stężenie ciała w roztworze, aż do  $10^{-6}$  gr. równoważnika w litrze (Rys. 38).

„Maksyma“ na krzywych polaryzacji i „prąd adsorbacyjny“. Nie zawsze eksponencjalny przebieg wzrostu prądu  $a$  (Rys. 39) przechodzi w prąd dyfuzyjny  $e$  w sposób wyżej podany. Często obserwowano t. zw. „maksyma“  $b$ . Powstają one, gdy elektrolizujemy roztwory zarówno elektrolitów, jak i nieelektrolitów. Heyrovský tłumaczy to zjawisko w sposób następujący. Ciało redukujące się czasem adsorbuje się w warstewce międzyfazowej. Jak długo szybkość tej adsorbcji jest większa od szybkości redukcji, prąd może wzrastać i osiągnąć wartości znacznie większe, aniżeli prąd „dyfuzyjny“ (Rys. 38). Prąd taki nazywamy „prądem adsorbacyjnym“  $b$  (Rys. 39). Maksymalna wartość prądu adsorbacyjnego zostaje osiągnięta przy takim natężeniu prądu, przy którym szybkość adsorbcji

jest równa szybkości redukcji; gdy szybkość redukcji nawet nieznacznie wzrośnie (skutkiem zwiększenia *E.M.S.*) warstewka około katody wyczerpie się.



Rys. 88.

Siły, wywołujące adsorbcję, działają na odległość  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  cm. Jeżeli więc — według Heyrovský'ego — taka warstewka będzie wyczerpana z ciała redukującego się, to siły adsorbcyjne

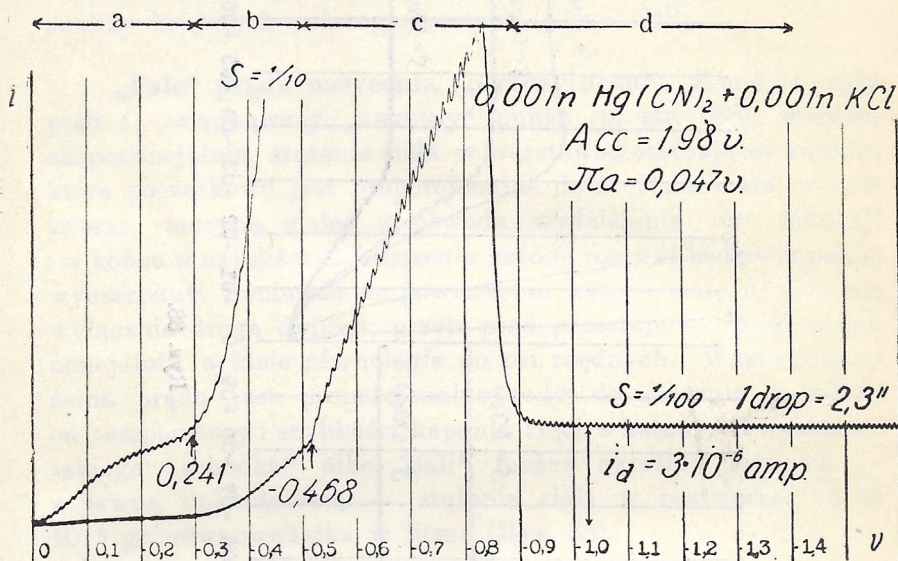
\*

przestaną działać; do warstewki dostanie się więc ciało wyłącznie drogą dyfuzji: prąd nagle spadnie na prąd „dyfuzyjny“ ( $i_d$  — Rys. 39).

Charakterystyczne jest, że prąd „adsorbcyjny“ przebiega od początku do końca linjowo, a więc według prawa Ohma.

$$i = \frac{E-P}{R} = \frac{E - (P_k + P_c)}{R} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

$E = E.M.S.$  polaryzująca,  $P_k =$  polaryzacja chemiczna,  $P_c =$  polaryzacja steżeniowa,  $R =$  opór elektrolitu i obwodu.



Rys. 39.

Stąd wypływa wniosek, że  $P_k + P_c = const.$  Ponieważ nadto  $i$  rośnie proporcjonalnie do  $E$  ( $R$  jest oczywista stałe),  $P$  musi być również stałe, a więc potencjał katodowy podczas trwania prądu adsorbcyjnego pozostanie stały.

Przyczyna powstawania maksymów wogóle, a w szczególności zależność ich wysokości: — 1) od steżenia elektrolitów dodawanych celem zwiększenia przewodnictwa roztworu, — 2) od ciała redukującego się, — 3) od szybkości kapania, — 4) od obecności aktywnych jonów — była studjowana przez wielu badaczy, nie doprowadziła jednak jeszcze do zupełnego wyświeślenia szczegółowego mechanizmu tego zjawiska.

### III. Część eksperymentalna.

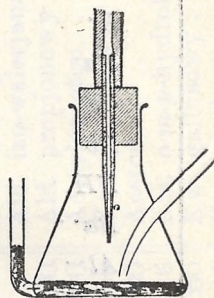
Naczynia elektrolityczne, których forma została specjalnie zastosowana do metody polarograficznej, posiadają w zasadzie wielkie dno (powierzchnia anody ma być wielka) i zwężają się ku górze, aby wystarczyła mała objętość cieczy analizowanej. Rysunek 40 przedstawia nam takie naczynie. Kontakt platynowy w dnie naczynia musi być dokładnie zanurzony w rtęci, aby nie tworzył sam elektrody platyna-roztwór. Otwarta szklana rurka, sięgająca dna z prawej strony naczynia (p. rys. 40), służy do przepuszczania wodoru, gdy roztwór chcemy pozbawić tlenu, rozpuszczonego skutkiem przyrządzenia jego na powietrzu. Jest to konieczne, ponieważ tlen z roztworu sam się redukuje i daje maksyma oraz prąd nasycenia, zwłaszcza gdy stężenie elektrolitów jest małe, a czułość galwanometru wielka. Przy większych koncentracjach elektrolitu jest on wypierany z powierzchni katody, więc nie tworzy maksymów i jest przeto prawie nieszkodliwy.

Mierzenie potencjału anody dokonywamy przez porównanie np. z normalną elektrodą kalomelową (p. rys. 37).

**Obliczenie potencjału katody.** Odpowiednie urządzenie przy polarografji pozwala automatycznie kreślić odcięte na papierze światłoczułym, co jeden pełny obrót potencjometrycznego koła; odpowiada to różnicy *E.M.S.* polaryzacyjnej 100 miliwolt przy akumulatorze dwuwoltowym lub 200 przy 4-woltowym.

Początek krzywej polarograficznej przypada na zero zewnętrznej *E.M.S.* Gdyby potencjał anody wynosił zero (w porównaniu do normalnej kalomelowej elektrody), potencjał katody byłoby łatwo obliczyć, gdyż odpowiadałby on w każdym momencie *E.M.S.* polaryzującej zewnętrznej. Tak jednak nie jest.

Potencjał anody może bowiem być bardziej pozytywny lub negatywny od elektrody porównawczej. Należy tedy wartości otrzymane dodać lub odjąć i w ten sposób skorygować początek układu współrzędnych.



Rys. 40.

Naczynie elektrolityczne, używane w metodzie polarograficznej.

Tabela I.

Potencjał wydzielania z molarnego obojętnego roztworu	Położenie początku „fali“ przy stężeniu $10^{-5}$ mola w litrze	
	W obojętnym lub słabo kwaśnym roztworze	W molarnym <i>Na OH</i>
<i>Li</i> ·     -2,023	—	—
<i>Ca</i> · ·   -2,023	—	—
<i>Mg</i> · ·   -1,903	—	—
<i>Sr</i> · ·   -1,962	—	—
<i>K</i> ·       -1,883	—	—
<i>Na</i> ·      -1,860	—	—
<i>Cs</i> ·      -1,837	—	—
<i>Rb</i> ·      -1,796	—	—
<i>NH<sub>4</sub></i> ·   -1,787	—	—
<i>Ba</i> · ·   -1,761	—	—
<i>Al</i> · · ·   -1,660	—	—
<i>Cr</i> · ·   (-1,42 )	-1,585	—
<i>Mn</i> · ·   -1,326	-1,500	—
<i>Fe</i> · ·   -1,114	-1,272	-1,53
<i>H</i> ·       -1,10	-1,54	—
<i>Co</i> · ·   (-0,9 )	-1,200	-1,41
<i>Ni</i> · ·   (-0,7 )	-1,060	—
<i>Zn</i> · ·   -0,865	-1,020	-1,38
<i>In</i> · · ·   -0,503	-0,600	-1,10
<i>Cd</i> · ·   -0,348	-0,590	-0,80
<i>Sn</i> · ·   -0,285	-0,440	-1,15
<i>Pb</i> · ·   -0,264	-0,430	-0,78
<i>Tl</i> ·      -0,151	-0,432	-0,432
<i>As</i> (-0,1 )	(-0,5 )	—
<i>Sb</i> -0,04	-0,180	(-1,2 )
<i>Bi</i> 0,00	-0,140	(-0,65)
<i>Cu</i> · ·   0,210	-0,050	?



Tabela II.  
(podług Shikaty)

$10^{-4}$  mola ciała rozpuszczonego w  $0,1 n NH_4Cl$  ( $H = 1,2 \cdot 10^{-4} n$ ) wykazuje następujące potencjały redukcyjne:

	Volt		Volt
Tlen czysty . . . . .	0,064	<i>p</i> -Hydroksybenzofenon . . . . .	-1,190
Chinhydron . . . . .	-0,016	Błękit metylenowy (II) . . . . .	-1,193
Tlen (z powietrza) . . . . .	-0,033	Furfurol . . . . .	-1,220
Oksyhemoglobina . . . . .	-0,060	Acetyloaceton (forma enolowa) . . . . .	-1,230
Błękit metylenowy . . . . .	-0,113	Aldehyd benzoosowy . . . . .	-1,245
<i>o</i> -Nitrofenol . . . . .	-0,320	<i>o</i> -Hydroksybenzoosowy aldehyd . . . . .	-1,249
<i>m</i> -Nitrofenol . . . . .	-0,333	Metahemoglobina ( $P_H = 5,17$ ) . . . . .	-1,254
Nitrobenzen . . . . .	-0,345	Pirydyna . . . . .	-1,296
Benzil . . . . .	-0,400	Acetofenon . . . . .	-1,320
<i>p</i> -Nitrofenol . . . . .	-0,420	Aldehyd krotonowy . . . . .	—
Dwufenyl-trójketon . . . . .	-0,613	Hematyna . . . . .	-1,362
Dwuacetyl . . . . .	-0,620	Acetoina . . . . .	-1,380
Kw. fumarowy . . . . .	—	Ald. glicerynowy . . . . .	-1,460
Kw. akonitowy . . . . .	—	Ald. octowy . . . . .	-1,520
Kw. pirogronowy . . . . .	—	Ald. izo-walerjanowy . . . . .	-1,596
Aldehyd cynamonowy . . . . .	-0,800	Ald. propjonowy . . . . .	-1,599
Benzoina . . . . .	-0,820	Acetyloaceton . . . . .	-1,610
Benzofenon . . . . .	-0,895	Kw. krotonowy . . . . .	-1,616
Dwubenzoilometan (forma enolowa) . . . . .	-1,000	Aceton . . . . .	-1,620
Kw. nikotynowy . . . . .	-1,016	Kw. <i>o-m-p</i> -hydroksybenzoosowy . . . . .	—
Benzylidenoaceton . . . . .	-1,050	Kw. gallusowy . . . . .	—
Benzofenon (II) . . . . .	-1,140	Kwas itakonowy . . . . .	—
Benzoina (II) . . . . .	-1,180		

Np. gdy zmierzmy, że potencjał anody wynosi 0,123 volt, należy tę wartość odjąć w myśl wzoru:

$$\pi \text{ katody} = E.M.S. - \pi \text{ anody.}$$

Potencjały wydzielania metali na kropkowej katodzie przesuwają się stosownie do formuł (7) i (8). Wyjątek stanowi wódór, którego potencjały wydzielania nie przesuwają się stosownie do tej formuły, lecz posiadają wartości prawie dwa razy większe. Zjawisko to tłumaczy Heyrovský przepięciem wodoru na katodzie (p. str. 351).

Z wzorów (7) i (8) również wynika, że elektroanaliza dwu metali, których potencjały wydzielania leżą blisko siebie, nie zawsze jest możliwa, a specjalnie, jeżeli stężenie jonu wydzielającego się przy bardziej pozytywnym potencjale jest mniejsze, aniżeli wydzielającego się przy bardziej negatywnym potencjale, ponieważ może on znajdować się w tem samym miejscu; możnaby natomiast określić ich sumę w wysokości „fali“.

Powyższe tabele dają nam zestawienie eksperymentalnie określonych potencjałów wydzielania i elektrodukcji jonów oraz ciał organicznych.

Jak już wspomniano w teoretycznej części — na redukcję ciał organicznych bardzo często mają wpływ dodane elektrolity, bądźto z powodu zmiany stężenia jonów wodorowych, bądźto z powodu wycieśniania z powierzchni katody adsorbowanego ciała organicznego.

Następująca tabelka daje nam ilustrację tego zjawiska:

Nitrobenzen	4,47 · 10 <sup>-4</sup> mol	rozpuszczony w	0,1 <i>n</i> HCl	-0,109 volt
"	"	"	0,001 <i>n</i> HCl + 0,1 <i>n</i> KCl	-0,227 "
"	"	"	0,001 <i>n</i> NaOH + 0,1 <i>n</i> KCl	-0,615 "
"	"	"	0,1 <i>n</i> KCl	-0,576 "

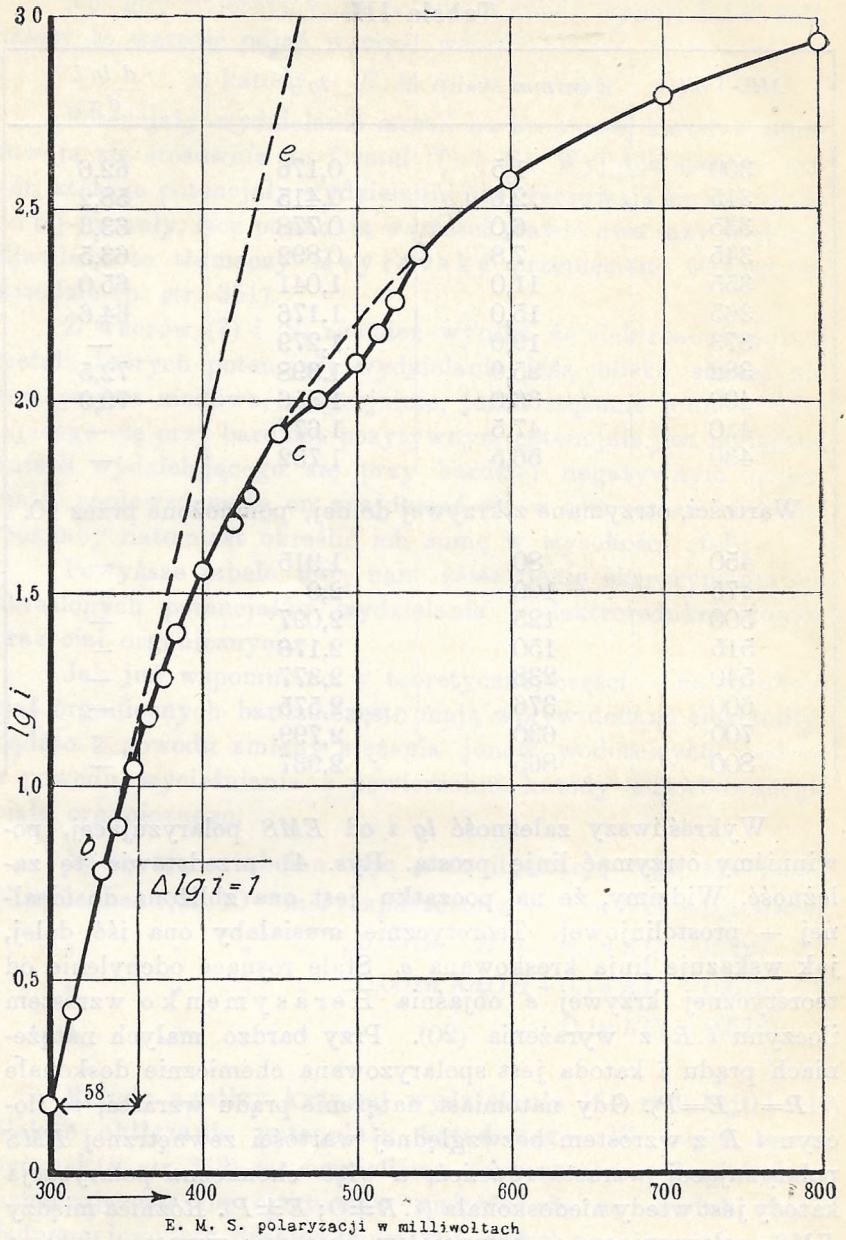
**Metoda analizy krzywej wydzielania lub redukcji i ściślejsze obliczanie potencjału katodowego.** W części teoretycznej (p. str. 342) wspomnieliśmy, że wartość współczynnika *n* oznaczającego ile elektronów zużywa się na zredukowanie jednego jonu lub drobinę musi być określona z analizy krzywej „*i* — *E*“.

Dane polarogramu (rys. 39) są zestawione w tab. III.

Tabela III.

Mil.-Volt	$i$ (w mm skali)	$lg i$	$\frac{d lg i}{d \pi}$
300	1,5	0,176	62,6
315	2,6	0,415	58,2
335	6,0	0,778	63,3
345	7,8	0,892	63,5
355	11,0	1,041	65,0
365	15,0	1,176	64,6
373	19,0	1,279	—
382	25,0	1,398	72,5
400	36,0	1,556	79,9
420	47,5	1,677	—
430	56,5	1,752	—
Wartości, otrzymane z krzywej dolnej, pomnożone przez 10.			
450	80	1,915	—
475	100	2,0	—
500	125	2,097	—
515	150	2,176	—
540	238	2,377	—
600	376	2,575	—
700	630	2,799	—
800	865	2,937	—

Wykreśliwszy zależność  $lg i$  od  $EMS$  polaryzującej, powinniśmy otrzymać linię prostą. Rys. 41 przedstawia tę zależność. Widzimy, że na początku jest ona zbliżona do idealnej — prostoliniowej. Teoretycznie musiałaby ona iść dalej, jak wskazuje linia kreskowana  $e$ . Stale rosnące odchylenie od teoretycznej krzywej  $e$  objaśnia Herasymenko wzrostem iloczynu  $i \cdot R$  z wyrażenia (20). Przy bardzo małych natężeniach prądu  $i$  katoda jest spolaryzowana chemicznie doskonale ( $i \cdot R = 0, E = P$ ). Gdy natomiast natężenie prądu wzrasta, to iloczyn  $i \cdot R$  z wzrostem bezwzględnej wartości zewnętrznej  $EMS$  polaryzującej wzrasta również, a więc chemiczna polaryzacja katody jest wtedy niedoskonała ( $i \cdot R \neq 0; E \neq P$ ). Różnica między  $EMS$  polaryzującą a potencjałem katody wzrasta linijowo z wzrostem  $EMS$  polaryzującej. Np. potencjał katody przy 400 miliwoltach w rzeczywistości wynosi tylko 375. (p. rys. 41).



Rys. 41.

Zależność między  $lgi$  a  $E.M.S.$  powinna być linjowa (prosta  $e$ ), przebiega natomiast przy silniejszych prądach, jako krzywa  $c$ .

Anomalny przebieg na początku okresu  $e$  (p. rys. 39 i 41) należy przypisać polaryzacji stężeniowej.

Na początku krzywej polarograficznej, gdy różnice te są małe, możemy określać  $n$  z nachylenia krzywej  $e$ . Z rys. 41 wynika, że redukcja jest jednoelektronowa ( $\Delta E.M.S. = 58 \text{ mm-volt}$ , gdy  $\Delta \lg i = 1$ ).

Widoczne więc jest, że analiza krzywej, przeprowadzona powyższym sposobem, pozwala określić: 1<sup>o</sup> rząd redukcji i 2<sup>o</sup> rzeczywistą wartość potencjału katody przy danej  $E.M.S.$  polaryzującej.

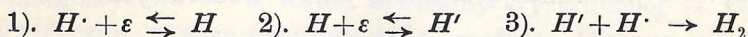
#### IV. Zastosowanie elektrolizy na kroplowej rtęciowej katodzie.

Ilość prac, wykonanych przy pomocy kroplowej elektrody i polarografu w ciągu kilku lat ostatnich, jest pokaźna; za-warta ona jest w przeszło sześćdziesięciu publikacjach.

Zagadnienia, badane metodą polarograficzną, można po-dzielić na dwie grupy: a) teoretyczne i b) praktyczne.

##### a) Problemy teoretyczne.

**Teorja przepięcia.** W pracy z roku 1925 Heyrovský podaje oryginalną koncepcję powstawania drobinowego wo-doru  $H_2$  na katodzie rtęciowej podczas elektrolizy roztwo-rów, zawierających jony wodorowe — wyrażoną równaniami następującymi:



Zakłada więc, że z atomowego wodoru na katodzie w równo-wadze z elektronami mogą powstać negatywne jony wodoru (równ. 1 i 2).

Szybkość powstawania wodoru  $H_2$  (równ. 3) (mierzymy ją natężeniem prądu  $i$ ) musi być tedy wyrażona wzorem:

$$i = k \cdot [H'] \cdot [H \cdot] \quad (21)$$

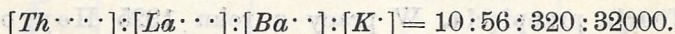
zakładając, że szybkość reakcji  $2H \rightarrow H_2$  jest bardzo mała. Z tej koncepcji wynika, że potencjały wydzielania wodoru muszą się przesuwac z rozcieńczeniem nie o wartość  $\frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$ , lecz stosownie do wzoru:  $\pi_1 - \pi_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$  i w tem widzi

Heyrovský przyczynę przepięcia wodoru na katodzie rtęciowej ze zmianą stężenia jonów wodorowych.

Herasymenko eksperymentalnie potwierdził prawdziwość powyższych formuł. W późniejszych badaniach nad przepięciem wodoru, prowadzonych bardziej szczegółowo w obecności różnych koncentracji obojętnych elektrolitów, stwierdził on zależność wartości przepięcia 1<sup>o</sup> od stężenia soli dodanej jako elektrolit, oraz 2<sup>o</sup> wpływ wartościowości katjonów soli dodawanych na wartość przepięcia wodoru.

Po zastosowaniu formuły Langmuira (18) na podstawie wyrażenia (21) dochodzi Herasymenko do wyniku, że przesunięcia potencjału wydzielania mogą się zmieniać od 60 do 120 milivolt, w zależności od ilości zaadsorbowanych na powierzchni katody obcych jonów, co eksperymentalnie zostało potwierdzone.

Eksperymentalnie również stwierdzono, że działanie katjonów zależy od ich wartościowości; wpływ ich na wartość przepięcia jest analogiczny do wpływu tych jonów na przebieg koagulacji koloidów (prawo Hardy-Schultzego). N. p. jednakowy wpływ na przepięcie wodoru wywierają jony różnowartościowe dodane w ilościach następujących:



W ten sposób przy pomocy powyższej koncepcji, posługując się metodą elektrody kroplowej, zjawisko przepięcia wyjaśniono najdoskonalej, a mianowicie stwierdzono, że wartość przepięcia jest funkcją stężenia jonów wodorowych.

**Badania nad tworzeniem się i trwałością soli zespolonych (kompleksów).** Pines i Dobryszycy badali sole zespolone kadmu i cynku. Elektroliza kadmu z cjanków zespolonych przebiega odwracalnie (Pines). Ze zmian potencjału wydzielania  $Cd \cdots$  można obliczyć stałe dysocjacji kompleksu  $Cd(CN)_3'$ . Natomiast elektroliza roztworu cjanku cynku w obecności  $KCN$  nie przebiega odwracalnie, mianowicie powstające kompleksy mogą się rozpadać bardzo powoli (w przeciwieństwie do kadmu). Kompleksy powstałe redukują się przy różnych potencjałach dzięki małej szybkości wytwarzania się równowagi.

Stalność ich jest spowodowana nie trwałością kompleksu, lecz powolnością rozpadu.

Fakty powyższe są w zgodzie z wynikami pracy Le Blanca i Spitzera nad elektrolizą podobnych kompleksów przy pomocy prądów zmiennych o wielkiej częstotliwości.

Dobryszyccki bada kompleksy amonjakalne tych samych soli. Stwierdza, że elektroliza tych kompleksów przebiega odwracalnie nawet przy wielkim nadmiarze amonjaku. Równowaga między kompleksami i ciałami wyjściowymi następuje bardzo prędko. Zachowanie się amonjakalnych kompleksów cynku jest więc zupełnie inne, niż cjanowodorowych.

Oprócz kompleksów kadmu i cynku badane były inne kompleksy: srebra, złota (Sanigar), manganu (Březina), niklu i kobaltu (Emeljanowa) i inne. Najciekawszym przypadkiem jest elektroliza  $K_2Pt(CN)_4$  (Demassieux i Heyrovský) w którym platyna tworzy najstalszy kompleks, zupełnie nie wydzielający się aż do potencjału przy którym się wydziela potas. Nie można było w tym wypadku stwierdzić czy szybkość rozpadu jest taka mała, czy stałość kompleksu wielka.

### Inne badania :

1. Udowodniono, że wodorotlenki żelaza  $Fe(OH)_2$  i  $Fe(OH)_3$  posiadają w bardzo małym stopniu własności amfoteryczne (Schrager),

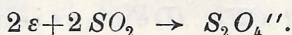
2. Potencjał rozcieńczonego amalgamatu żelaza, otrzymanego elektrolitycznie, zmienia się z czasem (Heyrovský i Souček) z powodu przejścia doskonałego roztworu żelaza — forma paramagnetyczna — w formę zawiesiny krystalicznej — ferromagnetyczną, a więc energetycznie uboższą. Dlatego na kroplowej katodzie, gdzie amalgamat jest stale świeży, (forma metastabilna „superaktywna“), wydzielanie się żelaza następuje przy potencjale o 0,8 wolta bardziej negatywnym, aniżeli wynosi potencjał amalgamatu starego (forma ferromagnetyczna), który jest identyczny z potencjałem odwracalnym żelaza.

3. Zmiany potencjału wydzielania z temperaturą można eksperymentalnie przeprowadzić w urządzeniu uwidocznionem na rys. 37. Wielki wpływ wywiera podwyższenie temperatury roztworu na czułość metody (Nejedly), ponieważ szybkość dyfuzji znacznie wzrasta z podwyższeniem temperatury: a mianowicie wzrasta wysokość „fali“ prądu dyfuzyjnego, tak że w niektórych przypadkach może być wykryty polarograficznie np.  $Pb$  w ilości  $10^{-7}$  gr równoważnika w litrze.

Z analizy krzywej natężenia prądu przy redukcji można określić dokładnie jakiego ona jest rzędu. Przy redukcji soli uranowych na tej drodze np. wykazano istnienie pięciowartościowego uranu (Herasymenko)

4. Przy pomocy kropłowej katody badano również redukcję siarczynów (Gosman); stwierdzono przytem, że redukcja na kropłowej katodzie nie następuje w roztworach siarczynów obojętnych aż do potencjału wydzielenia sodu. W roztworach kwaśnych natomiast niezdysocjowane drobiny kwasu siarkowego redukują się przy potencjale  $-0,2$  wolta, przyczem zależy on od stężenia  $SO_2$  i jonów wodorowych.

Schemat redukcji jest następujący:

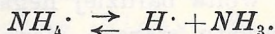


Powstaje kwas hydrosiarkowy. W roztworach obojętnych objawia się druga redukcja przy potencjale około  $-1,2$  wolt, przy którym przypuszczalnie następuje redukcja na kwas sulfosylowy.

W ten sposób stwierdzono, że tutaj nie następuje redukcja jonów (Jellinek), lecz drobin  $SO_2$ .

5. Bardzo interesujące dla fizjologów są ostatnie badania Heyrovskiego i Babički nad polarograficznym oznaczeniem ciał białkowych. W obecności soli amonowych dają się one oznaczyć ilościowo z wysokości fali. Obecność albuminów w roztworach surowicy krwi, w wyciągach z różnych rodzajów mąki, w mleku, w piwie, urynie zawierającej białko — daje się określić nawet w ilości  $0,0001\%$ . (Rys. 42).

Według Heyrovskiego jon  $NH_4^+$  można przedstawić w formie zespolonego jonu wodoru  $NH_3H^+$ . Forma ta znajduje się w stanie równowagi:



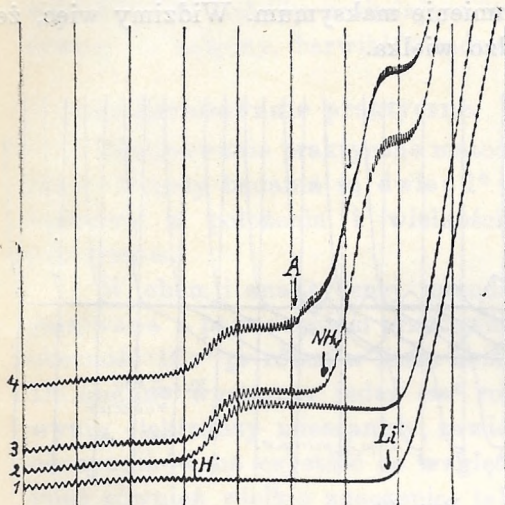
Wydzielanie się wodoru przeto następuje z norm.  $NH_4^+$  przy potencjale o około  $0,6$  wolta bardziej ujemnym, aniżeli z norm.  $H^+$ .

Jony amonowe łączą się z drobinami albuminów  $A$  (adsorbując się na nich) dając połączenia typu  $A.NH_3.H^+$ , gdzie wiązanie między wodorem i grupą  $NH_3$  staje się słabsze, aniżeli w jonie  $NH_3H^+$ . Kompleks, w którym się znajduje wodór, jest po utworzeniu takiego połączenia mniej trwały, wodór wydziela



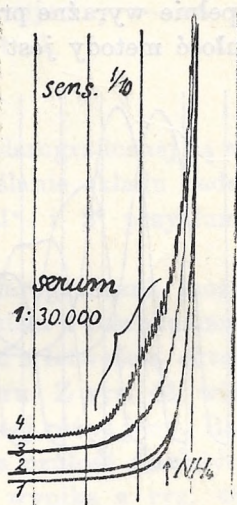
się przeto przy potencjale bardziej pozytywnym o około 0,2 volta: jest to fala białkowa.

Opisane powyżej przykłady zbadanych zagadnień są to przypadki elektroredukcji; otrzymane wnioski są oparte na obserwacji potencjałów wydzielania i wysokości fali. Inny rodzaj zagadnień można badać, posługując się zjawiskami „maksymów“.



Rys. 42.

1. Czysty 0,02 n.  $LiCl$
  2. Dodano 6 kropli 0,1 n  $HCl$
  3. „ 5 „ n  $NH_4Cl$
  4. „ 4 „ 20%-ego
- roztworu mąki, do 35 cm<sup>3</sup> roztworu pierwotnego. Czulość galw.  $\frac{1}{100}$ .



Rys. 42.

1. Czysty 0,146 n  $NH_4Cl$
  2. dodano surowicy 1:300.000
  3. „ „ 1:100.000
  4. „ „ 1:30.000
- Elektrolizowano w atmosferze wodoru.

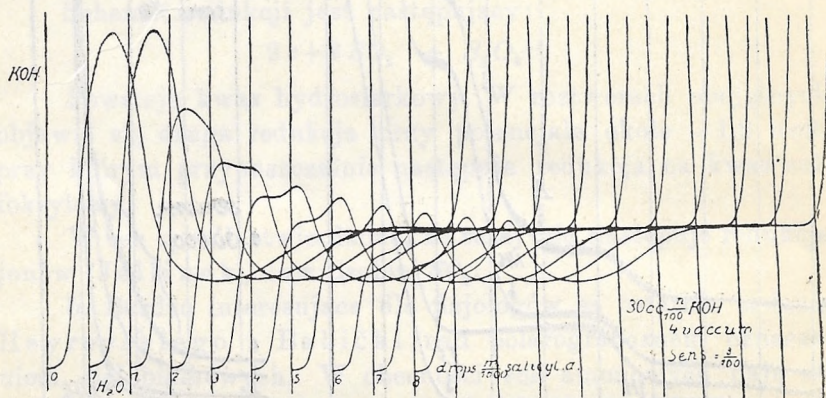
Każdy roztwór wodny, sporządzony na powietrzu, zawiera tlen. Tlen rozpuszczony np. w 0,0001 norm.  $KCl$  daje przy polaryzacji „maksymum“ i falę dyfuzyjną, której wysokość jest proporcjonalna do koncentracji tlenu rozpuszczonego.

Otóż maksimum takie jest bardzo czułe na obecność w roztworze ciał powierzchniowo-aktywnych. Minimalne ślady tych ciał powodują przytłumienie maksimum. Jednakże

nietylko tlen daje maksyma. Każde ciało w odpowiednich warunkach może je wytworzyć przy elektrolizie na katodzie kroplowej.

Przytłumienie maksymów daje więc możność obserwowania obecności ciał powierzchniowo-aktywnych. Rys. 43 ilustruje nam w dostatecznej mierze, jak zmieniają się maksyma ze stopniowym dodawaniem ciał powierzchniowo-aktywnych, np. kwasu salicylowego. Dodane w dostatecznej ilości ciało takiego charakteru może przytłumić maksimum zupełnie.

Roztwór mydła np. o stężeniu 1:6.000.000 jeszcze daje zupełnie wyraźne przytłumienie maksimum. Widzimy więc, że czułość metody jest bardzo wielka.



Rys. 43.

Przytłumianie maksimum tlenu w 0,01 *n.* KOH przez dodawanie kroplami 0,001 mol. roztworu kw. salicylowego.

Napięcie powierzchniowe polaryzowanej rtęci ze zmianą elektromotorycznej siły polaryzacji przebiega po paraboli. Helmholtz obliczył jej kształt, zakładając istnienie warstwy podwójnej, naładowanej elektrycznie. Lewa część paraboli jest t. zw. elektrododatnia, prawa elektroujemna. Maksyma można otrzymać na dodatniej i ujemnej części.

Adsorbcja powierzchniowo-aktywnych jonów ( $J'$ ,  $CN'$ ,  $CNS'$ ) i drobin (kwas salicylowy, chinina, fuksyna i t. d.) zależnie od ich naboju odbywa się na powierzchni rtęci przy potencjałach, odpowiadających lewej lub prawej części paraboli. Gdyby więc otrzymać dwa maksyma (spowodowane adsorbacją jonów lub molekuł) na lewej lub prawej połowie paraboli,

a następnie dodawać np. koloid elektrycznie naładowany, można poznać odrazu znak jego ładunku elektrycznego, obserwując które maksimum jest przytłumione. W ten sposób metodą przytłumiania maksymów można określić obecność i rodzaj ładunku ciała powierzchniowo-aktywnego lub koloidu (Heyrovský). Przytłumianie maksymów może mieć praktyczne zastosowanie np. przy rozpoznawaniu octów syntetycznych od fermentowanych (p. niżej).

Na pozytywnej części paraboli adsorbują się anjony, barwiki kwaśne, koloidy posiadające nabój ujemny, — na negatywnej — katjony, barwiki zasadowe i t. d.

### b) Zastosowanie praktyczne.

Zastosowanie praktyczne metody polarograficznej są różnorakie. Metody badania są dwie: 1<sup>o</sup> określanie składu badanego roztworu z położenia i wielkości „fal“ i 2<sup>o</sup> przytłumiania maksymów.

W chemii analitycznej metoda polarograficzna może być stosowana z powodzeniem przede wszystkim z powodu czułości; obecność  $10^{-4}$  gr równ. w litrze może być z łatwością określona. Do analizy wystarczy jeden  $cm^3$  roztworu. Z rys. 44 widzimy wynik elektrolizy mieszaniny, zawierającej różne jony. Badanie odczynników na czystość ze względu na czułość metody może mieć również wielkie znaczenie, jak to wynika z rys. 45. Po przeprowadzeniu analizy cały roztwór może być użyty do dalszego badania, ponieważ pozostał w stanie niezmienionym i t. d.

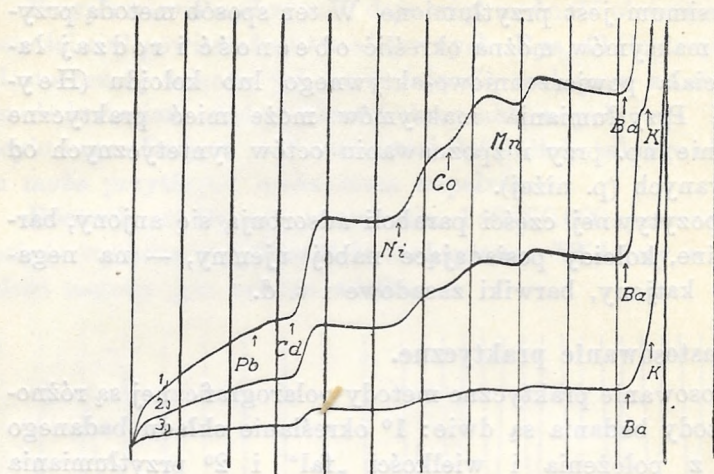
Obok katjonów można określić niektóre anjony np.  $JO_3'$ ,  $BrO_3'$ ,  $ClO$ ,  $BrO$ ,  $JO$ . Praktycznie udało się stwierdzić 0,006%  $JO_3'$  w saetrze chilijskiej (Rylich — dotąd nieopublikowane).

Rozpatrzmy kilka typowych przypadków.

Różnica potencjałów wydzielania metalów alkalicznych jest wystarczająca, aby odróżnić wyraźnie wydzielanie się poszczególnych jonów.

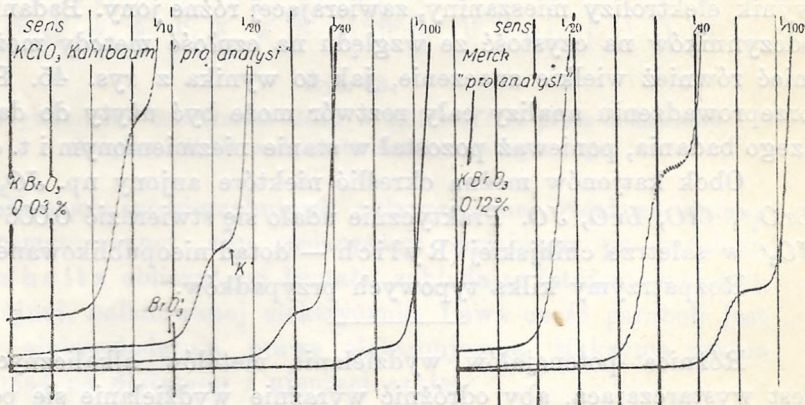
Ślady radu mogą być określone w każdej ilości w stronczie i wapniu, nawet w obecności zasad; dopiero gdy stosunek  $Ra:Ba$  jest większy aniżeli 1:10 aż do 25:1, gdy stężenie jonów wynosi  $10^{-4}$  mola — obecność jego staje się trudną do rozeznania (p. str. 359, rys. 46).

Ślady baru dają się wykryć we wszystkich roztworach zawierających potasowce lub metale ziem alkalicznych.



Rys. 44.

Polarograficzne badanie śladów jonów metali w roztworze.  
Mieszanka:  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  w ilości  $10^{-4}$  gr równ. w litrze;  
 $[Ba^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$ .  $[KCl] = 0,1n$ . Czulość galwanometru: 1)  $\frac{1}{4}$ , 2)  $\frac{1}{11}$ , 3)  $\frac{1}{33}$   
Akumulator 4 V.



Rys. 45.

Porównanie  $KClO_3$  „pro analysi“ Kahlbauma i Mercka  
na zawartość  $KBrO_3$ .

Małe ilości strontu mogą być określone jedynie w roztworach wapnia i litu, które mają najbardziej negatywny potencjał

wydzielania. Stront bowiem może być maskowany przez sód, potas i magnez. W wielkim nadmiarze baru stront znika w fali barowej. (Heyrovský i Berežický).

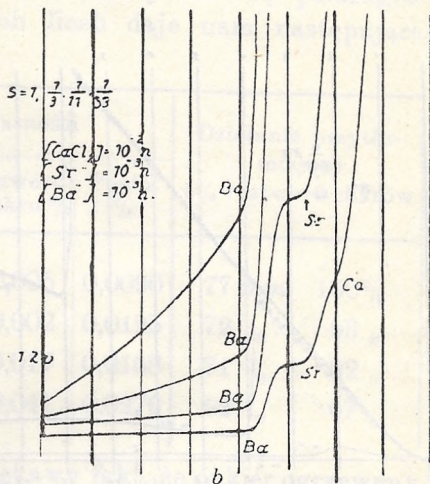
Ponieważ potencjały wydzielania przesuwają się z rozcieńczeniem, metale, których potencjały wydzielania leżą blisko siebie, mogą być rozpoznane tylko wtedy, gdy ich stężenia nie przekraczają pewnych stosunków jednego do drugiego. Dla metali, których potencjały wydzielania leżą dalej od siebie, trudności nie są tak znaczne (p. rys. 46).

Ogólny przypadek elektroanalizy widzimy na rys. 44. Metale, których potencjały wydzielania leżą daleko od siebie, dają na polarogramie zupełnie wyraźne fale, z których można obliczyć nie tylko jakość, lecz i koncentrację jonów danego rodzaju.

Często występują przy elektrolizie maksyma, które należy usuwać przez dodanie nieredukującego się ciała powierzchniowo - aktywnego; wywołuje ono przytłumienie maksymów i pozostają wyłącznie prądy dyfuzyjne. Np. w ten sposób można oznaczyć stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworze soli (p. rys. 47). Tak zbadano mieszaniny *As*, *Bi*, *Sb*, niklu i kobaltu i t. d. (patrz bibliografię).

Do innej kategorii należą badania z przytłumieniem maksimów; poniżej podaję kilka przykładów.

Metody badania zanieczyszczeń przy fabrykacji cukru są bardzo trudne i niedoskonałe. W Instytucie Cukrowniczym w Pradze są prowadzone rozliczne badania nad kontrolą fabrykacji i nad określaniem stałych fizycznych cukru. Badania wpływu zanieczyszczeń na napięcie powierzchniowe nie dało



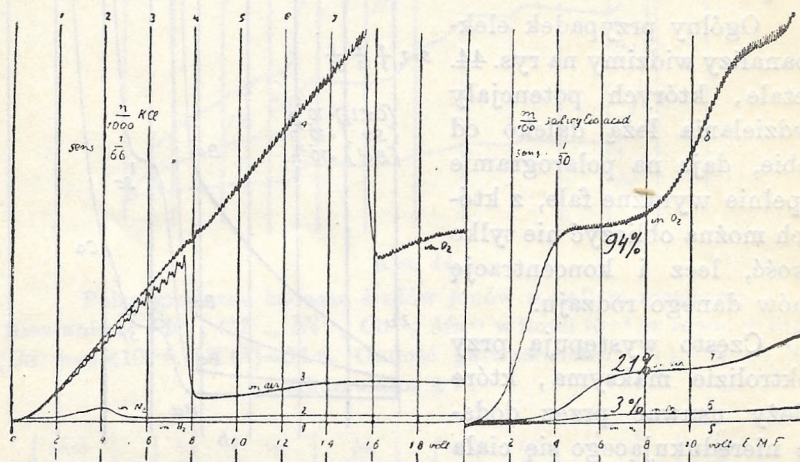
Rys. 46.

Przebieg elektrolizy roztworu zawierającego  $Ba^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ca^{++}$ .

dokładnych rezultatów. Metoda polarograficzna dała natomiast wyniki zupełnie zadowalniające.

Przy tem badaniu stosowano metodę przytłumiania maksimumów, ponieważ szło o określenie bardzo małych ilości ciał powierzchniowo-aktywnych w cukrach.

Jak stwierdzono eksperymentalnie, najlepiej nadają się do badań metodą polarograficzną 5% roztwory cukrów w 0,001 norm. roztworze  $K_2SO_4$ , niepozbawione powietrza rozpuszczonego. Metodą przytłumiania można śledzić obecność zanie-



Rys. 47.

Lewy rysunek. Maksyma tlenu w roztworze 0,001  $KCl$ . Wysokość prądu nasycenia proporcjonalna do stężenia tlenu w roztworze. — Prawy rysunek. Celem ilościowego oznaczenia tlenu dodano kw. salicylowego. Wysokość prądu nasycenia odpowiada stężeniu tlenu. Krzywa górna (8) — tlen techniczny z bomby. Krzywa (7) — tlen z powietrza. Krzywa (6) — azot techniczny (3%  $O_2$ ). Krzywa (5) — w obecności wodoru (0%  $O_2$ ).

czyszczeń lub powstawanie ciał powierzchniowo-aktywnych podczas rozpadu cukrów. Ma to znaczenie praktyczne np. przy badaniu wytrzymałości cukrów przy suszeniu, składaniu, transporcie i t. d.

W roztworze, przygotowanym powyższym sposobem, da się wykryć 0,00002% organicznych zanieczyszczeń z melasy.

Inwertowany cukier w obecności sacharozy nie powoduje przytłumienia maksimumów, sam natomiast powoduje silne przytłumienie, najsilniej przy koncentracji 0,2%.

Według Zimmermanna a beteina, mrówczany, glutaminaty, leucyna wykazują małą powierzchniową aktywność; kaprylany, stearyniany, adenina, wernina, terozyna — silnie przytłumiają. Ciała tłuszczowe obecne w melasie są bardzo powierzchniowo-aktywne, zwłaszcza sole potasowe kwasu fuskainowego i ciała barwne koloidalne. Ultramarina, indantren wykazują również przytłumienia, ale nie w tej koncentracji w której są obecne w cukrze.

Stopień oczyszczania cukru określony metodą polarograficzną w porównaniu do innych liczb daje nam następująca tablica :

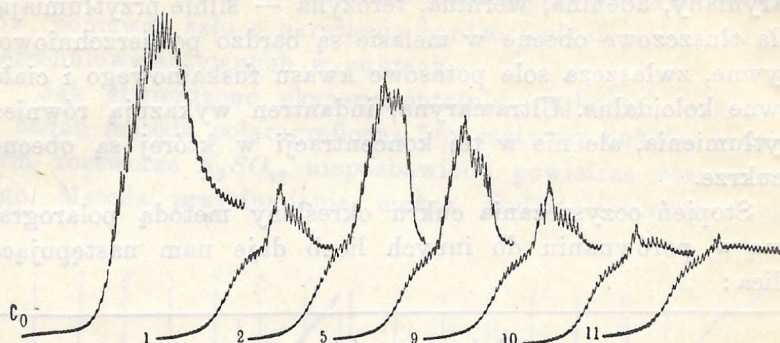
Gatunek	Skład i własności				Działanie przytłumiające 5% roztworu cukrów	
	Polaryzacja	Sacharoza	Inwert. cukru %	Popiół %		
„Cubes“ . . .	99,84	99,96	0,005	0,0090	77 mm	100%
„Pile“ . . .	99,82	99,95	0,002	0,0125	72 „	93 „
„Powder“ . . .	99,77	99,91	0,017	0,0158	71 „	92 „
„Crystalline“	09,75	99,90	0,041	0,0276	52 „	67 „

Oprócz tego stwierdzono ciekawy fakt, że cukier ogrzewany krótko do 80° C (10—20 min.) silnie przytłumia, ale po dłuższym staniu własność ta zanika. Natomiast ogrzewany dalej wykazuje powstawanie trwałych powierzchniowo-aktywnych ciał. Różne gatunki cukru wykazują te zjawiska. Rys. 48 ilustruje nam działanie przetłumiające cukru „Cubes“ po ogrzewaniu do 100° C trwającym (1) — 15 min., (2) — 30 min., (5) 3 godz. do 120° C, (9) 8 godz., (10) 9 godz., (11) 10 godz.

Badanie octów (Heyrovský, Smoler, Štastný) prowadzone było dwiema metodami: metodą przytłumiania i elektroredukcji. Octy sztuczne (nie fermentacyjne) nie zawierają substancyj powierzchniowo-aktywnych, dla tego w nich powstaje maksimum tlenu, gdy w octach fermentowanych jest ono bardzo znacznie przytłumione.

Rys. 49 ilustruje powstawanie maksimum w roztworach octów różnego pochodzenia.

Badanie odbywa się w ten sposób, że się kroplami dodaje badany ocet do 0,01 norm. *KOH* i obserwuje się, ile  $cm^3$  badanego

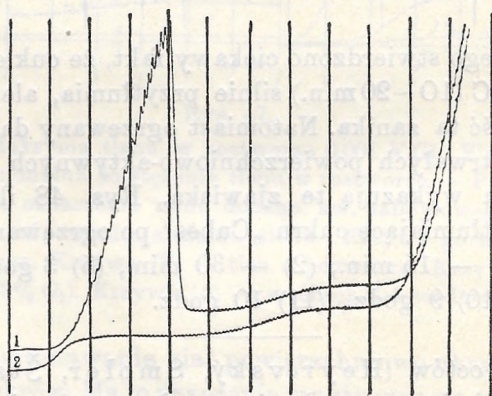


Rys. 48.

$C_0$  czysty roztwór 0,001 norm.  $K_2SO_4$ .

Dodano: cukru ogrzewanego do  $100^\circ C$ . 1. 15 min. 2. 30 min. 5. 3 godz.;  
 „ „ „ „  $120^\circ C$ . 9. 8 godz. 10. 9 godz. 11. 10 godz.

octu powoduje zupełne stłumienie maksimum tlenu pierwotnie powstałego w czystym *KOH*. Z ilości  $cm^3$  zużytych można wywnioskować, czy dany ocet jest fermentowany, czy nie.



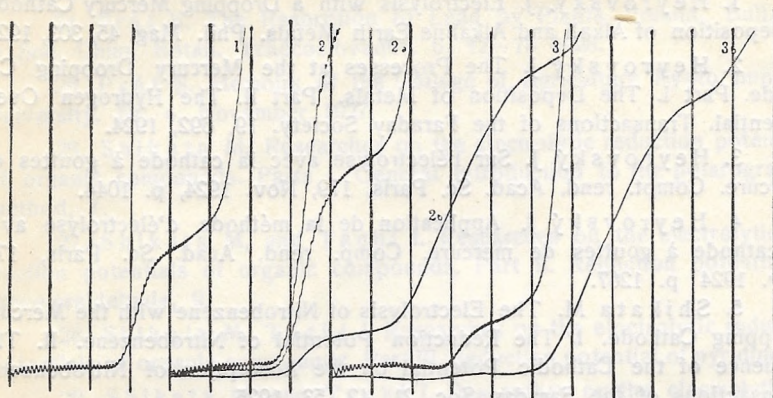
Rys. 49.

Krzywa 1. 0,2 molarne kw. octowy z destylacji drzewa.  
 „ 2. 0,2 „ ocet fermentowany.

W octach, otrzymanych drogą fermentacji, zawsze jest obecny aldehyd octowy. Ilość aldehydu można oznaczyć polarograficznie w destylacie, otrzymanym po zobojętnieniu octu i wpro-



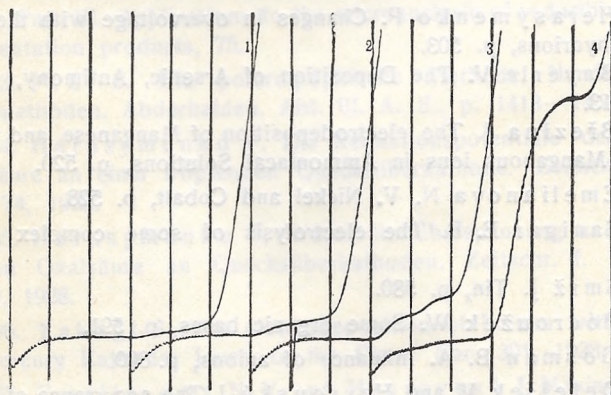
wadzonym do roztworu  $LiOH$  — z wysokości fali aldehydu (p. rys. 50).



Rys. 50.

Destylaty 10% roztworów octów, zobojętnione  $LiOH$ . Obecność aldehydów w: 1. occie fermentowanym z spirytusu, 2. occie z wina, 3. occie otrzymanym przez zmieszanie octu syntetycznego i fermentowanego. (1, 2, 3 — Czulość galw.  $\frac{1}{10}$ ; 2a —  $\frac{1}{20}$ ; 2b, 3b —  $\frac{1}{100}$ ).

Temi więc dwoma sposobami określamy pochodzenie octu. Czas trwania takiej kompletnej analizy trwa 2 godziny.



Rys. 51.

Ślady aldehydu octowego w destylatach 10%-ego spirytusu. Krzywa: 1. Najlepszy rektyfikowany (finest). 2. Dobry (fine). 3. Średni (medium). 4. Surowy rektyfikowany (Crude rectified).

Badanie spirytusu na zawartość aldehydów również jest możliwe na drodze analogicznej. (Rys. 51). Aldehyd można określić w ilości  $0,0001\%$ .

## BIBLIOGRAFJA.

1. Heyrovský J. Electrolysis with a Dropping Mercury Cathode. I Deposition of Alkali and Alkaline Earth Metals. *Phil. Mag.* 45, 303, 1923.
2. Heyrovský J. The Processes at the Mercury Dropping Cathode. Part I. The Deposition of Metals. Part II. The Hydrogen Overpotential. *Transactions of the Faraday Society.* 19, 692, 1924.
3. Heyrovský J. Sur l'électrolyse avec la cathode à gouttes de mercure. *Compt. rend. Acad. Sc. Paris*, 179, Nov. 1924, p. 1044.
4. Heyrovský J. Application de la méthode d'électrolyse avec la cathode à gouttes de mercure. *Comp. rend. Acad. Sc. Paris*, 179, Nov. 1924 p. 1267.
5. Shikata M. The Electrolysis of Nitrobenzene with the Mercury Dropping Cathode. I. The Reduction Potential of Nitrobenzene. II. The Influence of the Cathodic Potential on the Adsorption of Nitrobenzene. *Transactions of the Faraday Soc.* 21, 42, 53, 1925.
6. Heyrovský J. Příspěvek k analytické chemii india. *Chem. listy* 19, 168, 1925.
7. Heyrovský J. and collaborators. Researches with the Dropping Mercury Cathode. *Rec. des trav chim. des Pays-Bas.* 46, 488 till 607, 1925.
8. Heyrovský J. General Introduction, p. 448.
9. Heyrovský J. and Shikata M. The Polarograph, p. 495.
10. Heyrovský J. A Theory of Overpotential, p. 499.
11. Herasymenko P. Changes in overvoltage with the concentration of hydriions, p. 503.
12. Bayerle V. The Deposition of Arsenic, Antimony, and Bismuth, p. 513.
13. Březina J. The electrodeposition of Manganese and the Complexity of Manganous ions in Ammoniacal Solutions, p. 520.
14. Emelianova N. V. Nickel and Cobalt, p. 528.
15. Sanigar E. B. The electrolysis of some complex cyanides, p. 549.
16. Smrž J. Tin, p. 580.
17. Podroužek W. Some organic bases, p. 591.
18. Gosman B. A. Influence of anions, p. 600.
19. Delejšek V. and Heyrovský J. The occurrence of Dwimanganese Salts, *Nature* 116, 782, 1925.
20. Prát S. Die Anwendung der polarographischen Methodik in der Biologie. *Biochem. Zeitschr.* 175, 268, 1926.
21. Shikata M. and Tachi I. Reduction Potential of Isovaleraldehyde. *Proc. of the Imperial Acad. Tokio*, 2, 226, 1926.
22. Heyrovský J. et Souček B. Le potentiel électrolytique de l'amalgame de fer *Comp. rend. Acad. Sc. Paris*, 183, 125, 1926.

23. Heyrovský J. Sur la méthode analytique d'électrolyse avec la cathode à goutte de mercure. Bull. de la Soc. Chim. de France. 41, 1224, 1927.
24. Prát S. The Resorption of Lead by Plants. Presla. Bull. de la Soc. Chim. Botan. Tchécoslovaque. 6, 72—78 1928.
25. Prát S. Memoirs of the College of Agriculture Kyoto Imperial University. Nr. 4, November 1927.
26. Shikata M. Researches on the electrolytic reduction potentials of organic compounds. Parts I. General introduction to the polarographic method, 1.
27. Shikata M, and Tachi I. Researches on the electrolytic reduction potentials of organic compounds. Part II. Reduction potential of isovaleraldehyde, 9.
28. Shikata M. Tachi I. Researches on the electrolytic reduction potentials of organic compounds. Part III. Reduction potential of pyridine, 19.
29. Shikata M. and Tachi I. Researches on the electrolytic reduction potentials of organic compounds. Part IV. Reduction potential of nicotinic acid, 35.
30. Shikata M. Tachi I. and Hozaki N. Application of the polarographic method. Part I. Application on the analysis of abnormal mineral constituents, 49.
31. Shikata M. Application of the polarographic method. Part II. On copper complex saltz, 59.
32. Shikata M. and Shoji K. Application of the polarographic method. Part III. Applications to the microanalysis of reducible substances in fermentation products, 75.
33. Prát S. Die polarographische Methode. Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden. Abderhalden. Abt. III. A. II., p. 1413—1442, 1928.
34. Herasymenko P. Die Reduktionspotentiale der Malein- u. Fumarsäure an einer tropfenden Quecksilberkathode. Zeitschr. f. Elektrochem., 74, 1928.
35. Herasymenko P. Wasserstoffüberspannung und die Reduktion von Oxalsäure an Quecksilberkathoden. Zeitschr. f. Elektrochem., 34, 129, 1928.
36. Takagi S. The electrodeposition of Indium with the Dropping-Mercury Kathode. Journ. of the Chem. Soc. 301, 1928.
37. Emelianowa N. V. and Heyrovský J. Maxima on Current-Voltage Curves. I. Transactions of the Faraday Soc. 24, 267, 1928.
38. Herasymenko P. Maxima on the Current-Voltage Curves. II. Transactions of the Faraday Soc. 24, 267, 1928.
39. Herasymenko P. Electroreduction of Uranyl Salts by Means of the Mercury Dropping Cathode. Transactions of the Faraday Soc. 24, 272, 1928.

40. Heyrovský J. and Berezický S. The deposition of radium and other alkaline earth metals at the dropping mercury cathode. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1, 19, 1929.
41. Heyrovský J. and Berezický S. Polarographic studies with the dropping mercury cathode. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1, 1929.
42. Part I. Schragger B. The amphotericity of ferrous hydroxide, 275.
43. Part II. Nejedlý V. Influence of temperature, 319.
44. Part III. Pines I. Deposition of cadmium from cyanite solutions, 387.
45. Part IV. Pines I. The deposition of zinc from cyanide solutions, 429.
46. Part V. Kačirková K. The electro reduction in acidic solutions of arsenious oxide, 477.
47. Part VI. Rasch J. Influence of fatty acids on the maximum of the current due to atmospheric oxygen, 560.
48. Part VII. Dillinger M. A study of the maximum of current occurring in electrolysis of mercuric cyanide solutions, 638. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 2, 1930.
49. Part VIII. Varasova E. Maxima of current due to electro-reduction of oxygen in solutions of strong electrolytes, 8.
50. Part IX. Dobryszewski M. The deposition of zinc and cadmium from ammoniacal solutions, 134.
51. Part X. Gosman B. The reuaction of sulphurous acid, 185.
52. Part XI. Kemula W. Overpotential of mercury deposited from mercuric salt solutions, 347.
53. Part XII. Šandera K. Investigations on the beginning of the decomposition of saccharose, 363,
54. Part XIII. Heyrovský J. and Babička J. The effect of albumins, 370.
55. Herasymenko P. and Tyvoňuk Z. On the rate of formation of fumaric acid in molten malic acid. Collection, 2, 77, 1930.
56. Heyrovský J. and Šimůnek R. Electrolysis with a Mercury Cathode. Part II. Explanation of the Anomalies on the Electro-capillary Curves, Phil. Mag. 7, 952, 1929.
57. Herasymenko P. Heyrovský J. Tančakivský K. Maxima on current-voltage curves, Part III. The Electrolysis of mercury salt solutions with dropping and steady mercury cathodes. Transactions of the Faraday Society, 26, 1929.
58. Demassieux M. et Heyrovský J. Contribution à l'étude du chrome trivalent. Journal de chimie phisique, 26, 219, 1929.
59. Demassieux M. et Heyrovský J. Etude de quelques complexes par la méthode polarographique. Bull. de la Soc. Chim. de France, 45-46, 30, 1929.

60. Gosman B. Analysis of crude oil, its distillates and residues by means of the dropping mercury kathode method. American Petroleum Institute, Bulletin, 10, No. 55, 24, 1929.

61. Herasymenko P. Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen I Teil. Wasserstoffabscheidung aus reiner Salzsäure. II Teil. Einfluß von Neutralsalzen auf Überspannung. Zeitschrift für physikalische Chemie A, 1930.

62. Šandera H. Zimmermann B. Polarografické měření v cukrovarnickém výzkumnictví. (Polarographische Messungen in der Zuckerraffinerieforschung). Listy cukrovar. 47, 377, 1929. Zeitsch. f. Zuckerindustrie 53, 373, 1929.

63. Heyrovský J., Smoler J., Šťastný J. Výskum octů methodou polarografickou se rtuťovou kapkovou kathodou. (Recherches sur les vinaigres par la méthode polarographique avec la cathode en gouttes de mercure). Věstník čsl. Akademie Zemědělské 6, 490, 1930.

64. Kémula W. Polarographic studies with the dropping mercury Kathode. Part XIV. A Study of discontinuities on curvet obtained in solutions of mercuric cyanide. Collection II. 502, 1930.

65. Heyrovský J. and Dillinger M. To samo. Part. XV. Positive and negative maxima on current-voltage curves. Collection. II. 627, 1930.

## Sprawy Towarzystwa.

### Sprostowanie omyłek druku.

W zeszycie II/III w „Sprawozdaniu Kasowem Zarządu Głównego“  
na str. 320 wiersz 12 ma być 1.128·27 zł. zamiast 1.128— zł.

” ” ” ” 21 liczba 1.774·68 zł. ma być podkreślona, a obok  
wyrzucona suma 68.191·64 zł.

” ” ” ” 25 ma być roku 1929 zamiast roku 1928.

” ” ” ” 32 ” ” 4.889·67 ” 4.789·67

” ” ” wiersz ostatni ma być: Do przeniesienia 86.632·97 zł. za-  
miast 18·341·33 zł.

a to samo w pierwszym wierszu str. 321: Z przeniesienia 86.632·97 zł.  
zamiast 18.341·33 zł.

na str. 321 wiersz 19 ma być 497·35 zł. zamiast 496·35 zł.

” ” ” ” 11 od dołu ma być znaczne zamiast zwrócone.



**Do P. T.  
Członków Towarzystwa!**

**Administracja „Kosmosu“  
prosi o niezwłoczne zawiada-  
mianie o wszelkich zmianach  
adresu.**

# KOSMOS

Czasopismo Polskiego Towarzystwa  
Przyrodników im. Kopernika

WYCHODZI W DWU SERJACH PO 4 ZESZYTY ROCZNIE

SERJA A. ROZPRAWY

Redaktor **Prof. Dr. Ignacy Zakrzewski**, ul. Jabłonowskich 8.

SERJA B. PRZEGLĄD ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH

Redaktor **Dezydery Szymkiewicz**, ul. Nabelaka 22.

Administracja Serji A. **Prof. Dr. F. Stroński**, Lwów, ul. Długosza 8,

„ „ B. **D. Szymkiewicz**, ul. Nabelaka 22.

Członkowie Towarzystwa otrzymują „Kosmos“ bezpłatnie.

Dla nieczłonków prenumerata w księgarniach.

Skład główny: Książnica-Atlas Lwów, ul. Czarnieckiego 12.

# WSZECHŚWIAT

Organ Polskiego Tow.  
Przyrodnik. im. Kopernika

wychodzi od stycznia 1930 w 11 zeszytach  
rocznie w Warszawie pod redakcją **Jana  
Dembowskiego** przy współudziale **Ludwika  
Wertensteina**

Adres redakcji i administracji: Polna 40, m. 10. P. K. O. 21.650.

Prenumerata roczna 15 zł., półrocznie 8 zł., kwartalnie 4 zł.

Członkowie Towarzystwa otrzymują czasopismo bezpłatnie.

# PRZYRODA i TECHNIKA

Miesięcznik, poświęcony naukom  
przyrodniczym i ich zastosowaniu

wydawany staraniem Polskiego Towarzystwa Przyrodników  
im. Kopernika. Nakład Spółki Akc. Książnica-Atlas T. N. S. W.  
Lwów-Warszawa.

Redaktor: **Dr. M. Koczwara**.

Adres redakcji: Katowice, Wydział Oświecenia Woj. Śląskiego.

Adres administracji: Lwów, ul. Czarnieckiego 12.

P. K. O. 149.598.

Prenumerata roczna 8-40.

Członkowie Towarzystwa w r. 1930 otrzymują czasopismo bezpłatnie.