

OBSAH

I. PRINCIP POLAROGRAFIE	15
1. Vznik polarografie	15
Elektrokapilarita	15
2. Jednoduché měřicí zařízení	22
Vliv odporu potenciometru	23
3. Polarisace rtuťové kapkové elektrody a depolarizační děje	24
4. Křivky závislosti proudu na potenciálu bez koncentrační polarisace. Exponen- ciální tvar polarografických křivek	27
5. Polarograf	29
Literatura	30
II. RTUŤOVÉ KAPILÁRNÍ ELEKTRODY	31
1. Rtuťová kapková elektroda	31
a) Mechanická regulace doby kapky	35
b) Speciální kapkové elektrody	35
c) Visící kapková elektroda	36
d) Rotační a vibrační kapková elektroda	36
2. Tryskavá rtuťová elektroda	37
Výhody rtuťové kapkové elektrody	38
Výhody rtuťové tryskavé elektrody	39
Literatura	40
III. KAPACITNÍ PROUD	42
Integrální a diferenciální kapacita elektrodové dvojvrstvy	47
Literatura	48
IV. VLIV ODPORU ELEKTROLYTU NA POLAROGRAFICKÉ KŘIVKY	49
Literatura	51
V. MIGRAČNÍ PROUDY	52
A. Vliv koncentrace indiferentního elektrolytu	52
1. Redukce kationtů	53
2. Redukce aniontů	55

3. Oxydace kationtů	55
4. Anodická depolarisace aniontů	56
B. Exaltace migračního proudu	56
Literatura	58
 VI. DIFUSNÍ PROUD	59
Úvod	59
1. Difuze k stálým elektrodám	59
Lineární difuze	59
Sférická difuze	60
2. Lineární difuze k rostoucí kapkové elektrodě — Ilkovičova rovnice	61
3. Důsledky plynoucí z Ilkovičovy rovnice	66
a) Závislost na koncentraci	66
Měření difusních proudů (výšek vln)	67
b) Závislost na výšce rezervoáru, konstantách kapiláry a potenciálu	67
4. Vliv teploty na difusní proud	69
5. Korekce na sférickou difuzi v Ilkovičově rovnici	71
6. Porovnání experimentálních výsledků s jednoduchou Ilkovičovou rovnicí a s rovnicí korigovanou na sférickou difuzi	73
A. Předpoklady pro odvození rovnice difusního proudu	73
B. Přehled experimentálních verifikací rovnice difusního proudu	74
a) Srovnání vypočtených a změřených středních difusních proudů	74
b) Závislost středního difusního proudu na konstantách kapiláry	76
c) Změny konstanty difusního proudu s konstantami kapiláry a s koncentrací	77
d) Studium závislosti okamžitého proudu na čase ($i-t$ křivky)	78
e) Měření proudu v určitém úseku života kapky	82
7. Rtuťová amalgamová kapková elektroda	83
8. Difusní koeficienty	83
9. Vliv viskosity a tvorby komplexů na difusní proud	87
10. Difusní proud na tryskové elektrodě	88
Literatura	89
 VII. ROVNICE REVERSIBILNÍ POLAROGRAFICKÉ VLNY	92
1. Rovnice katodické vlny	93
2. Rovnice anodické vlny	95
3. Rovnice anodicko-katodické vlny	97
4. Analýza reversibilních polarografických křivek	99
5. Derivace polarografických křivek	101
6. Význam půlvlnových potenciálů	103
7. Vliv iontové síly na půlvlnové potenciály	105
8. Rovnice polarografické křivky s ohledem na sférickou difuzi	106

9. $i-t$ křivky při různých potenciálech reversibilní polarografické vlny.....	106
Literatura	109
VIII. REVERSIBILNÍ DIFUSNÍ DĚJE. KOMPLEXNÍ IONTY	111
1. Reversibilní redukce komplexu na kov	111
2. Postupná tvorba komplexů, které se redukuji za tvorby amalgamy	115
3. Určení průměrného difusního koeficientu	118
4. Redukce komplexu z vyšší valence na nižší	119
5. Postupná redukce komplexů	121
Literatura	122
IX. REVERSIBILNÍ REDUKCE ORGANICKÝCH LÁTEK.....	124
Literatura	127
X. VYLUČOVÁNÍ IONTŮ RTUTI. TVORBA SOLÍ A KOMPLEXŮ SE RTUTÍ..	128
1. Vylučování rtuťných a rtuťnatých iontů	128
2. Redukce komplexů rtuti	129
3. Anodické rozpouštění rtuti	131
4. Tvorba nerozpustných solí se rtutí	132
5. Tvorba komplexů se rtutí	135
Literatura	138
XI. POLAROGRAFICKÉ KŘIVKY PŘI TVORBĚ SEMICHINONŮ A DIMERŮ.	139
1. Polarografická křivka při vzniku semichinonů	140
2. Polarografická křivka při úplné dimerisaci semichinonu	143
Literatura	144
XII. DIFUSNÍ PROUDY V NEPUFROVANÉM PROSTŘEDÍ A V PROSTŘEDÍ S NEDOSTATKEM KOMPLEXOTVORNÉHO ČINIDLA	145
1. Difusní proudy v nepufrovaném a nedostatečně pufrovaném prostředí.....	145
a) Nepufrované roztoky	145
b) Difusní proudy v nedostatečně pufrovaném prostředí	148
2. Difusní proudy komplexů při nedostatku komplexotvorného činidla	149
3. Reakce produktů depolarisace s jiným depolarisátorem	151
Literatura	153
XIII. SMÍŠENÉ PROUDY. SOUČASNĚ PROBÍHAJÍCÍ OXYDAČNÍ A REDUKČNÍ DĚJE	154
Literatura	157
XIV. IREVERSIBILNÍ ELEKTRODOVÉ DĚJE.....	158
1. Řešení pomalé elektrodové reakce přibližnou metodou.....	160
2. Řešení přesnou metodou.....	162

3. $i-t$ křivky ireversibilních dějů	165
4. Ireversibilní redukce komplexů	166
5. Určení aktivační energie ireversibilního elektrodového děje	167
6. Elektrodová dvojvrstva a rychlost elektrodové reakce	169
a) Vlastností elektrodové dvojvrstvy	169
b) Vliv složení elektrodové dvojvrstvy na rychlost ireversibilního děje	171
7. Vylučování vodíkového iontu — přepětí vodíku	173
a) Polarografické křivky vodíku bez koncentrační polarisace	174
b) Polarografické vlny vodíkových iontů poskytovaných silnými kyselinami	176
c) Polarografické vlny vodíkových iontů poskytovaných slabými neredukovatelnými kyselinami	177
8. Redukce aniontů a diskontinuita na jejich polarografických křivkách	178
a) Vliv elektrolytů na vylučovací a půlvlnový potenciál redukce aniontů	178
b) Limitní proudy aniontů	180
Vliv elektrolytů na poklesy proudů	182
Anionty typu persíranu a ferikyanidu	182
Anionty typu chloroplatnatanu	183
c) Vysvětlení redukce aniontů	184
Propady na limitních proudech	184
Tvar a posuny vln	186
d) Redukce dusičnanů a diskontinuita na polarografických křivkách	187
e) Neredukovatelné anionty	189
Literatura	189
 XV. ADSORPČNÍ JEVY NA RTUŤOVÉ KAPKOVÉ ELEKTRODĚ	194
A. Polarografické proudy ovlivněné adsorpcí elektroaktivních látek	194
a) Adsorpce depolarisátoru	195
b) Adsorpce depolarisačního produktu	197
B. Polarografické proudy ovlivněné adsorpcí elektroinaktivních látek	200
1. Inhibice a urychlení elektrodového děje povrchově aktivními látkami	200
2. Druhy povrchově aktivních látek	202
3. Kvalitativní výklady účinku povrchově aktivních látek na elektrodové děje	203
a) Aktivační mechanismus	203
b) Brzdění chemické reakce	204
c) Zpomalení, popř. zrychlení vlastního elektrodového děje	204
4. Kvantitativní teorie vlivu povrchově aktivních látek na elektrodové děje	205
a) Rychlost tvorby naadsorbované vrstvy	205
b) Zjednodušující předpoklady o vlivu adsorbované vrstvy na rychlost elektrodového děje	207
c) Výpočet proudů ovlivněných adsorpcí pro ireversibilní děje	208
Nenabitě adsorptivní látky	208
Některé vlastnosti okamžitých proudů při inhibici	211
Střední proudy při inhibici elektrodového děje	213
Povrchově aktivní kationty	216
Okamžité proudy při inhibici	216
Střední proudy při inhibici	219
Okamžité proudy při urychlení elektrodového děje	221

d) Vliv povrchově aktivních látek, jejichž řídícím dějem při adsorpci je difuze, na reversibilní elektrodové děje	224
Jiné případy adsorpce	225
Literatura	226
XVI. KINETICKÉ PROUDY	228
Úvod	228
Druhy chemických reakcí, ovlivňující polarografické proudy	229
Metody výpočtu kinetických proudů	229
A. Reakce předřazené elektrodovému ději	230
1. Proudý řízené rychlostí dehydratace	230
a) Redukce formaldehydu v pufovaném prostředí	231
b) Redukce formaldehydu v nepufovaném prostředí	239
c) Redukce některých dalších látek s hydratovanou aldehydickou skupinou ..	240
2. Proudý řízené rychlostí rekombinace aniontů kyselin s vodíkovými ionty a proudý řízené rychlostí disociace komplexů	242
a) Redukovatelné kyseliny	242
b) Neredukovatelné kyseliny	246
c) Disociace komplexů	248
3. Limitní proudý monosacharidů	251
4. Proudý dané rozpadem inaktivního dimeru na elektroaktivní monomer	253
5. Stanovení konstant komplexity z půlvolných potenciálů kinetických proudů ..	256
B. Reakce vřazené do elektrodového děje — katalysované elektrodové reakce	260
1. Katalysované reakce I. řádu	260
Řešení přibližnou metodou	260
Řešení přesnou metodou	262
Příklady katalysovaných reakcí	265
2. Katalysované reakce II. řádu	267
Řešení přibližnou metodou	267
3. Částečná regenerace depolarisátoru	268
Rozklad peroxydu vodíku katalasou	268
Dismutace iontu pětimocného uranu	269
C. Reakce následné k elektrodovému ději	270
1. Monomolekulární reakce	270
2. Bimolekulární reakce	272
3. Elektrodové děje s nestálými meziprodukty, spojené s následnými chemickými reakcemi	273
Literatura	276
XVII. KATALYTICKÉ PROUDY VODÍKU	280
Katalýsa platinovými kovy	280
Katalýsa vodíku látkami přítomnými v roztoku	281
1. Historický úvod	281
2. Vliv pH a koncentrace pufru na katalytické limitní proudý vodíku	282

3. Vlastnosti katalytických proudů	283
<i>i-t</i> křivky	283
Proudění elektrolytu	284
4. Katalyticky účinné skupiny	285
5. Výklad katalytického vylučování vodíku	286
a) Výklad Heyrovského	286
b) Výklad podle Frumkina a Andrejevové	286
c) Výklad Majranovského	287
d) Výklad v. Stackelbergův	288
6. Katalysa v pufrovaných roztocích za přítomnosti solí kobaltu	289
a) Závislost katalytických proudů na složení roztoku	290
Vliv valence kobaltu	290
Závislost proudu na koncentraci katalysátoru a koncentraci solí kobaltu ..	290
Vliv pH a druhu pufru	291
b) Katalyticky účinné látky a skupiny	291
Denaturace bílkovin	292
c) Výklad katalysy za přítomnosti solí kobaltu	292
d) Praktické využití bílkovinné reakce	293
Literatura	293
 XVIII. POLAROGRAFICKÁ MAXIMA	296
A. Maxima prvního druhu	296
Úvod	296
1. Výskyt a vlastnosti	297
2. Potlačování maxim prvního druhu	300
3. Polarita maxim prvního druhu	303
4. Proudění elektrolytu při maximech prvního druhu	305
5. Výklad maxim prvního druhu	307
B. Maxima druhého druhu	314
Úvod	314
1. Výskyt a vlastnosti	314
2. Potlačování maxim druhého druhu	315
3. Proudění elektrolytu u maxim druhého druhu	317
4. Výklad maxim druhého druhu	318
C. Současný výskyt maxima prvního a druhého druhu	319
D. Jiná maxima	321
E. Praktické využití polarografických maxim	322
Literatura	322
 XIX. POLAROGRAFIE V NEVODNÉM PROSTŘEDÍ A V TAVENINÁCH	326
Úvod	326
1. Referentní elektrody a vliv potenciálního spádu <i>iR</i>	326
2. Některá běžněji používaná rozpustidla	328

a) Alkoholy	328
b) Kyselina octová	329
c) Kyselina sírová	329
d) Kyselina mravenčí	330
e) Kapalný amoniak	330
f) Acetonitril	330
g) Ethylendiamin	331
h) Další zkoušená rozpustidla	332
3. Polarografie v taveninách	332
Literatura	333
 XX. PRŮMĚRNÉ PROUDY NA KALOUSKOVĚ PŘEPÍNAČI	336
Úvod	336
1. Volba přepínaného napětí a charakter registrovaných $i-E$ křivek	338
2. Pozdější úpravy přepínače	341
3. Experimentální výsledky	341
4. Výpočet proudů na Kalouskově přepínači	342
a) Velikost proudů pro reversibilní elektrodové děje	342
b) Kinetické proudy na rovině a stacionární kulové elektrodě	345
c) Průměrné proudy pro ireversibilní elektrodové děje	346
d) Kapacitní proudy	347
5. Metody příbuzné Kalouskovu přepínači	348
Literatura	349
 XXI. OSCILOGRAFICKÁ POLAROGRAFIE	350
Úvod	350
Oscilografické studium okamžitých proudů při konstantním potenciálu ..	350
Měření půlvlnových potenciálů	351
Vlastní oscilografická polarografie	351
A. Oscilografická polarografie vnuceným napětím	352
1. Impulsové metody	352
a) Nabíjecí proud	353
b) Elektrolytický proud	355
Reversibilní elektrodová reakce	355
Ireversibilní elektrodová reakce	356
Kinetické proudy	357
c) Druhy a tvary pulsů	358
2. Metody střídavé polarisace	360
Aparatura pro oscilografickou polarografii vnuceným napětím	360
B. Oscilografická polarografie vnuceným proudem	361
1. Metoda proudového pulsu	362
Aparatura	364

2. Oscilografická polarografie střídavým proudem	364
a) $E-t$ křivky	364
Nabíjecí proud	365
Elektrolytický proud	366
Oscilografické spektrum	368
b) $dE/dt-f(t)$ křivky	368
c) $dE/dt-f(E)$ křivky	370
Aparatura	372
Elektrody	372
Zvláštnosti oscilografických metod	373
Literatura	374
Tabulky půlvlnových potenciálů	376
Učebnice polarografie	410
Význam použitých symbolů	413
Věcný rejstřík	417