

## Polarografske studije s bizmutovim amalgamom I.\*

### Polarografske struja-napetost krivulje s kapajućom amalgamskom elektrodom

IVAN FILIPOVIĆ

Iako J. Heyrovský navodi u svojoj poznatoj monografiji<sup>1)</sup> mogućnost primjene razrijeđenih amalgama u kapajućoj elektrodi, malo je do sada publicirano radova s područja polarografije amalgama.<sup>2) 3) 4) 5) 6)</sup> Svi su ti radovi teoretskog karaktera, tako da upotreba amalgama u polarografskoj analizi nije još iskorištena za rješavanje raznih problema, koji bi mogli biti interesantni za praktičnu kemijsku analizu. Tako je poznato, da je primjena polarografske metode općenito ograničena na koncentraciono područje  $10^{-2}$  do  $10^{-6}$  n otopinâ depolarizatora. Radi li se dakle o mnogo razrijeđenijim otopinama, moglo bi se elektrolizom tih otopina sa živinom katodom ekstrahirati, t. j. koncentrirati metalni depolarizator u živi. Anodnom pak polarizacijom dobivenog amalgama moguće bi bilo ekstrahirani metal kvantitativno odrediti polarografskom metodom. Za rješavanje međutim ovog praktičnog problema potrebno je izvršiti sistematska kvantitativna ispitivanja razrijeđenih amalgama i to s jednom i više metalnih komponenata. Ova radnja odnosi se na ispitivanje razrijeđenog bizmutovog amalgama, koji još nije bio polarografski ispitan. Glavni zadatak ovog istraživanja bio je, da ustanovimo kvantitativni odnos između anodne granične struje i karakteristikâ kapilarâ, koje su uobičajene u polarografskoj analizi. Zatim, da nađemo odnos između veličine anodne granične struje i koncentracije amalgama, te konačno, da ustanovimo utjecaj medija i temperature na anodnu graničnu struju i poluvalni potencijal.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

Bizmutove amalgame koncentracijâ  $10^{-4}$  do  $5 \cdot 10^{-3}$  gram-atom bizmuta u litri žive pripremili smo otapanjem najčišćeg bizmuta u određenoj količine žive, koja je bila nakon čišćenja tri puta destilirana u vakuumu. Otapanje bizmuta u živi izvršili smo direktno u kapajućoj elektrodi i to u atmosferi vodika, da se isključi oksidacija amalgama kisikom iz uzduha.

\* Izvadak iz disertacije.

<sup>1)</sup> J. Heyrovský, *Polarographie*. Wien 1941, str. 274.

<sup>2)</sup> J. Heyrovský i M. Kalousek, *Collection Czech. Chem. Commns.*, **11** (1939) 464.

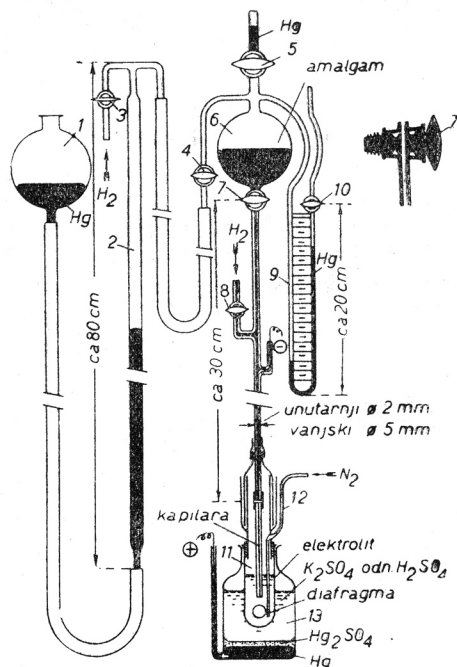
<sup>3)</sup> J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 976.

<sup>4)</sup> H. Strehlow i M. v. Stackelberg, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.*, **54** (1939) 51.

<sup>5)</sup> N. H. Furman i W. C. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 5667.

<sup>6)</sup> J. Kössler, *Collection Czech. Chem. Commns.*, **15** (1950), 723.

Iz kapajuće elektrode (v. sl. 1) ukloni se najprije uzduh, tako da se sistem preko pipca (3) i (4) evakuira i zatim preko pipca (8) pusti u aparaturu vodik. Ova se operacija ponovi više puta. Zatim se zatvori pipac (7) i (8), vodik uvodi kroz pipac (3) i (4) i uz struju vodika stavi se kroz pipac (5) određena količina žive a zatim bizmuta u kuglasti dio elektrode (6). Iza toga se ponovno evakuira sistem kroz pipac (3) i (4), a vodik se kontinuirano pušta kroz pipac (8). Kod toga je pipac (7) tek toliko otvoren, da vodik ravnomjerno i polagano mućka sadržaj kuglastog dijela (6). Nakon 20 do 60 minuta bizmut se posve otopi i mućkanjem se nastavi još oko 1 sat, da se amalgam dobro homogenizira. Zatim se zatvori pipac (8) i sistem se spoji sa razvijačem vodika preko



Sl. 1. Uredaj za pripremu amalgama i kapajuća elektroda s nepolarizirajućom anodom.

pipca (3) i (4). Iza toga se opreznim otvaranjem pipca (7) pusti amalgam u donju cijev elektrode i uz laganu struju amalgama pričvrsti se kapilara gumenom cijevi. Pipac (7) konstruiran je tako, da mu namazani vanjski dio ne dolazi u dodir s amalgamom, a osiguran je na kraju čeličnom oprugom.

Potreban vodik dobiven je elektrolizom i u svrhu čišćenja i sušenja provadan je redom kroz: vodu, otopinu živina (II) klorida, lužnatu otopinu pirogalola, kruti kalijev hidroksid, kalcijev klorid i silikagel.

Gore opisanim postupkom dobiven amalgam bio je potpuno stabilan. Pravilno jednakomjerno kapanje amalgama iz kapilare postignuto je na taj način, da je prije svakog mjerenja vrh kapilare na kratko vrijeme utaknut u koncentriranu dušičnu kiselinu, zatim opran vodom i preko

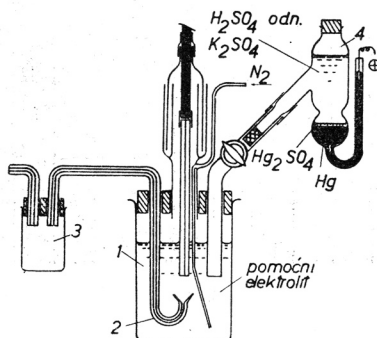
vrha kapilare prešlo se vrškom prsta. Ako je kapajuća elektroda prije mjerenja mirovala, nakon gornje operacije s dušičnom kiselinom pušten je amalgam da kapa oko pola sata i zatim je izvršeno mjerenje iza ponovnog pranja s dušičnom kiselinom.

Kod većine mjerenja upotrebljena je polarografska ćelija (11) (v. sl. 1) koju predlaže G. Maasen<sup>7</sup>. Zbog dosta pozitivnih potencijala bizmutovih stepenica uzeta je kao nepolarizirajuća elektroda merkuro-sulfat elektroda (13). Elektrolit ove elektrode bio je ili zasićena otopina kalijeva sulfata ili 0,1 odn. 0,5 odn. 1 n  $H_2SO_4$ , već prema prirodi osnovnog elektrolita u posudici (11).

Upotrebljene kapilare imale su karakteristike uobičajenih kapilara u polarografskoj analizi, t. j. vrijeme kapanja 2 do 5 sekunda:

Kapilara I: brzina istjecanja žive je 0,00151 g/sek kod 60 cm visine stupca žive u 0,5 n HCl kod potencijala 0 V prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi (z. k. e.), vrijeme kapanja 4,37 sek.

Kapilara II: brzina istjecanja žive je 0,00132 g/sek kod 50 cm visine stupca žive u 0,5 n HCl kod potencijala 0 V prema z. k. e., vrijeme kapanja 4,29 sek.



Sl. 2. Uređaj za određivanje brzine istjecanja žive iz kapajuće elektrode.

Kapilara III: brzina istjecanja žive 0,00294 g/sek kod 48 cm visine stupca žive u 0,5 n HCl kod potencijala 0 V prema z. k. e., vrijeme kapanja 2,95 sek.

Kapilare IV i V: rukom izvučene kapilare s vremenom kapanja 2,3 odn. 1,7 sek kod 48 cm visine stupca žive.

Brzina istjecanja žive odn. amalgama iz kapilare određena je metodom, koju daju J. J. Lingane i I. M. Kolthoff.<sup>8)</sup> Upotrebljen uređaj prikazan je na sl. 2.

Polarografske stepenice snimane su na polarografu tvrtke »Československa Zbrojovka Brno« model V-301. Zrcalni galvanometar imao je periodu njihaja 16 sekunda (prerađen u vlastitoj zavodskoj radionici) i unutarnji otpor  $590 + 80$  ohma. Osjetljivost galvanometra određena je metodom I. M. Kolthoff-a i J. J. Lingane-a<sup>9)</sup> i iznašala je  $2,37 \cdot 10^{-9}$  A/mm/m.

<sup>7)</sup> J. Heyrovský, Polarographie, Wien 1941, str. 224.

<sup>8)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography, New York 1946, str. 62.

<sup>9)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, ibid., str. 228.

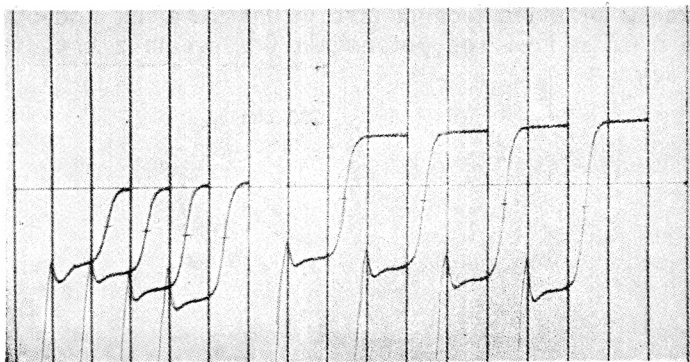
Reduktor osjetljivosti imao je otpor 550 ohma. Točan i određeni napon na potenciometričkom mostu kontroliran je normalnim Weston-elementom.

Upotrebene reagensije bile su čistoće »pro analisi« ili »purissimum«. Otopine bizmutovih soli pripravljene su otapanjem izarenog bizmutovog oksida u odgovarajućem reagensu.

Sva mjerenja izvršena su u termostatu kod  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Iz otopina elektrolita uklonjen je kisik pomoću vodika ili dušika.

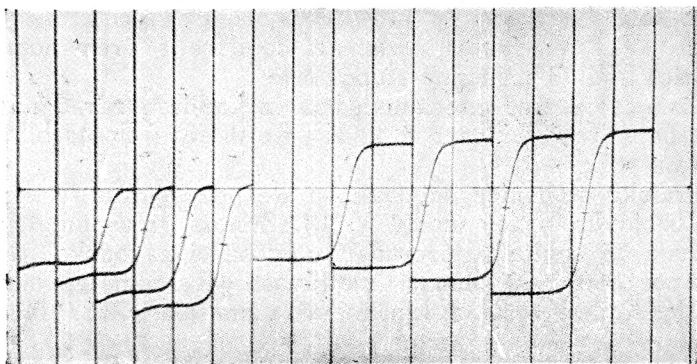
#### EKSPERIMENTALNI REZULTATI

1. *Utjecaj osnovnog elektrolita.* Anodnom odn, anodno-katodnom polarizacijom u otopinama solne, sumporne, dušične, perklorne i vinske kiseline, kao i u otopinama kalijeva natrijeva tartarata, te mono-, di- i trinatrijevog citrata dobivene su vrlo dobro izražene polarografske ste-

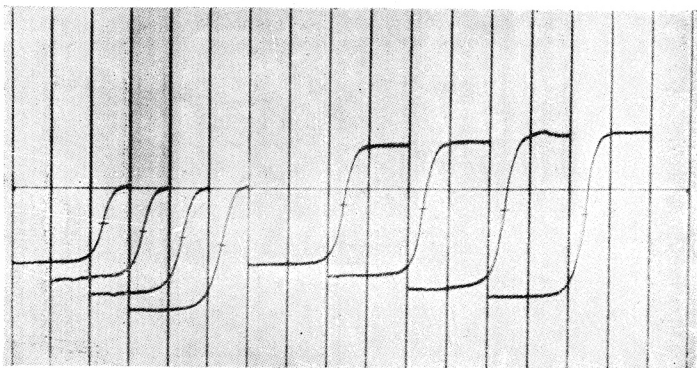


Sl. 3.

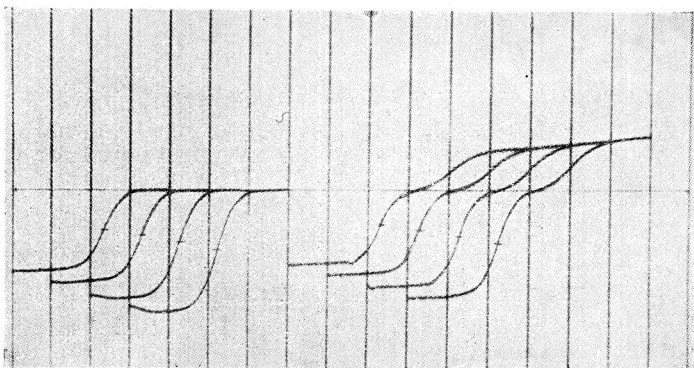
penice, kako se vidi na sl. 3-11. U otopinama solne, sumporne i dušične kiseline prelazi anodna stepenica direktno u katodnu, dok je u otopinama ostalih osnovnih elektrolita elektrodni proces izrazito ireverzibilan.



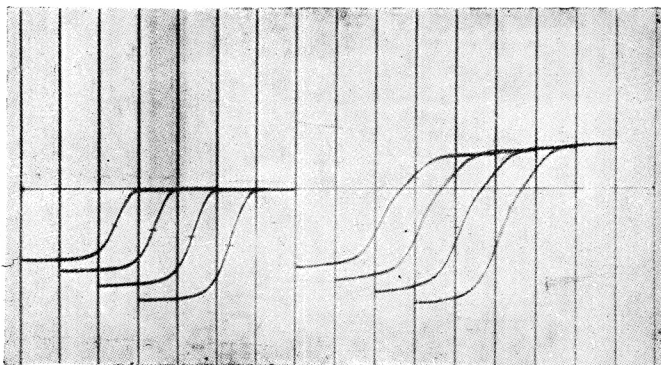
Sl. 4.



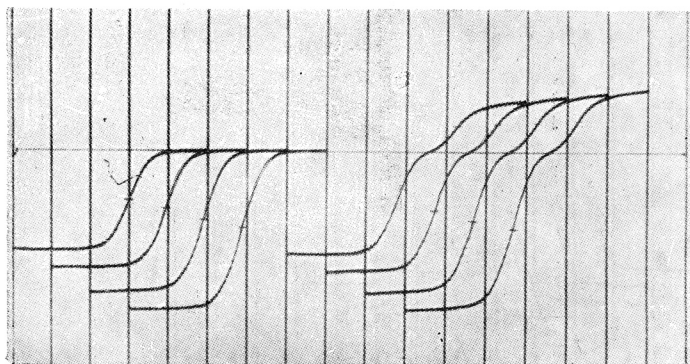
Sl. 5.



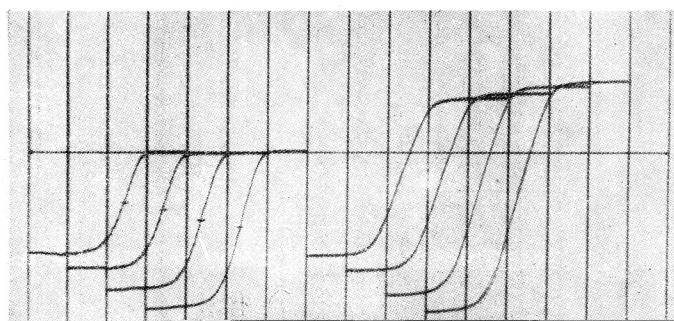
Sl. 6.

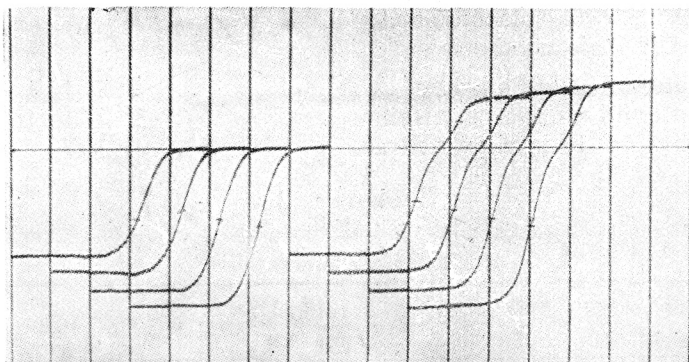


Sl. 7.



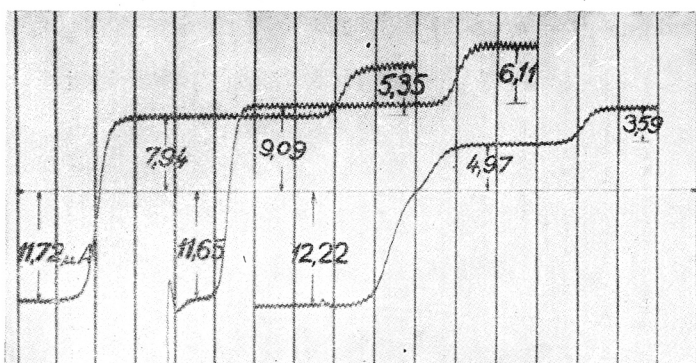
Sl. 8.





Sl. 11.

Visina anodne stepenice, za razliku od katodne stepenice, tek neznatno ovisi o prirodi i koncentraciji osnovnog elektrolita (v. sl. 12 i tabele 1 i 2). Katodni dio stepenice znatno je međutim niži od anodnog, iako je bila koncentracija bizmuta u amalgamu i u otopini ista.



Sl. 12.

Katodne difuzione struje bizmuta u otopinama solne i sumporne kiseline te trinatrijeva citrata odnose se kao 1:0,87:0,55. Za uspoređenje snimljene katodne difuzione struje kadmija u istim otopinama odnose se

Tabela 1

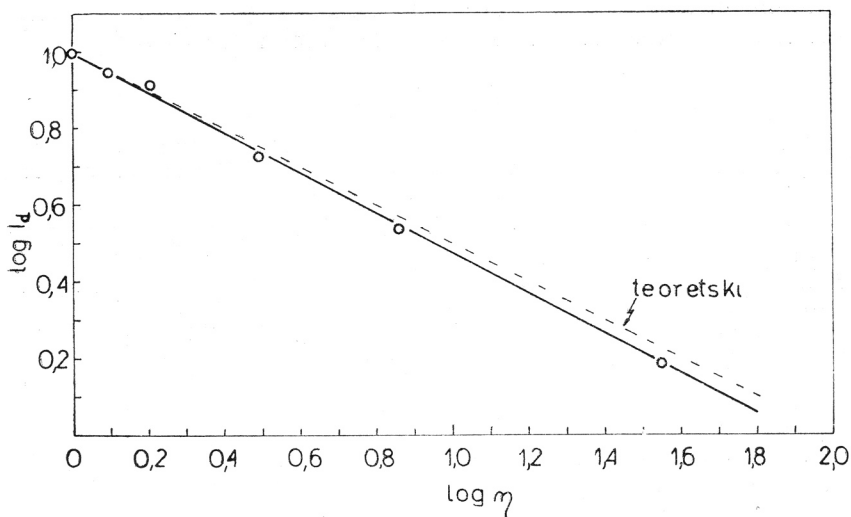
Anodno-katodna polarizacija milimolarnog bizmutovog amalgama u milimolarnim otopinama bizmuta i kadmija.  $i_a$  = anodna struja,  $i_d$  = katodna struja.

Osnovni elektrolit	$i_a$ $\mu$ A	$(i_d)$ $\mu$ A	$(i_d)_{Cd}$ $\mu$ A	$(i_d)_{Cd} : (i_d)$
1 n HCl	11,65	9,09	6,11	2 : 2,98
0,25 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,72	7,94	5,35	2 : 2,97
0,5 m Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	12,22	4,98	3,59	2 : 2,77

kao 1:0,88:0,59. Visine katodnih stepenica ekvimolarnih otopinâ bizmuta, kadmija i talija stoje u odnosu:

u otopini solne kiseline . . . . .	3 : 2,01 : 1,53
u otopini sumporne kiseline . . . . .	3 : 2,01 : 1,81
u otopini trinatrijeva citrata . . . . .	3 : 2,17 —





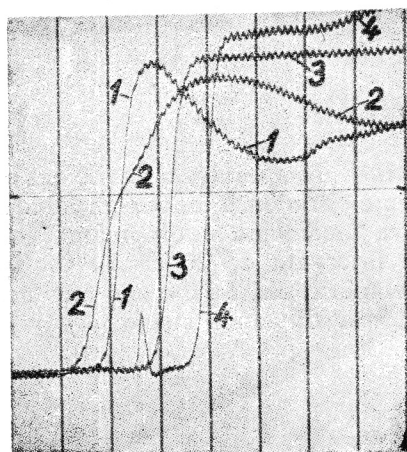
Sl. 14. Utjecaj viskoziteta na katodnu difuzionu struju.

Tabela 4

Utjecaj viskoziteta osnovnog elektrolita na katodnu difuzionu struju. Milimolarna otopina  $\text{BiCl}_3$  u 0,5 n HCl uz 0,01% želatine. Viskoзитet variran dodatkom glicerina

$\eta/\eta_0$ :	1,00	1,24	1,60	3,08	7,19	35,20
$i_d$ :	9,93	8,77	8,16	5,30	3,42	1,58 $\mu\text{A}$
$i_d\sqrt{\eta}$ :	9,93	9,74	10,36	9,28	9,16	9,37
$\pi_{1/2}$	-0,060	-0,064	-0,068	-0,077	-0,090	-0,110 V

Kapilarno aktivne tvari, kao želatina, fenol i amilni alkohol, također ne utječu na veličinu anodne granične struje, kako se vidi iz tabele 5 i sl.



Sl. 15.

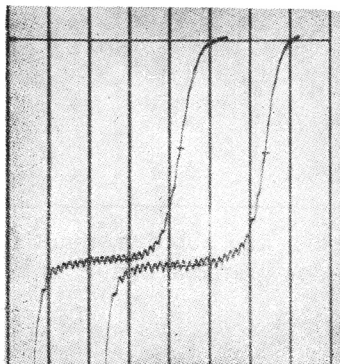
15. Katodna difuziona struja, međutim, opada s porastom koncentracije želatine kao i u prisutnosti fenola odnosno amilnog alkohola.

Tabela 5

Utjecaj želatine na anodnu graničnu struju ( $i_a$ ) i katodnu difuzionu struju ( $i_d$ ). Anodno-katodna polarizacija  $1,5 \cdot 10^{-4}$  m bizmutovog amalgama u  $1,5 \cdot 10^{-4}$  m otopini bizmuta u  $0,25$  m otopini  $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .

Koncentracija želatine ‰	$i_a$ mm	$i_d$ mm	$\pi_{1/2}$	
			anodne stepenice	katodne stepenice
0,005	34,0	22,0	-0,182	-0,265
0,05	34,0	14,5	-0,129	-0,36
0,1	33,0	4,0	-0,105	—

Anodnom polarizacijom bizmutova amalgama, čija je koncentracija manja od  $5 \cdot 10^{-4}$  gramatom (Bi/l Hg, dobivena je pravilna anodna stepenica u otopinama alkalijskih hidroksida (v. sl. 16). Kod koncentriranijih amalgama nastaju manje nepravilnosti na polarografskoj stepenici.



Sl. 16.

2. *Utjecaj temperature.* Temperaturni koeficijent anodne granične struje i katodne difuzione struje određen je anodnom odnosno anodno-katodnom polarizacijom bizmutova amalgama u otopinama solne i sumporne kiseline u temperaturnom intervalu od  $20$  do  $70^\circ\text{C}$ . Rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 6. Temperaturni koeficijent anodne granične struje ( $\alpha_a$ ) je  $+0,5\%$ , dok je katodne difuzione struje ( $\alpha_k$ )  $+1,6\%$ .

Tabela 6

Utjecaj temperature na anodnu graničnu struju ( $i_a$ ) i katodnu difuzionu struju ( $i_d$ ) bizmuta.  $\alpha_a$  = temperaturni koeficijent anodne granične struje,  $\alpha_k$  = temperaturni koeficijent katodne difuzione struje,  $\pi_{1/2}$  = poluvalni potencijal anodne stepenice.

°C	$i_a/(i_a)_{20^0}$	$\alpha_a$ %	$i_d/(i_d)_{20^0}$	$\alpha_k$ %	$\pi_{1/2}$ V
Amalgam koncentracije $10^{-3}$ gat Bi/1 Hg i 1 n HCl					
20	1,00		—	—	—0,086
30	1,04	0,4	—	—	—0,086
40	1,11	0,6	—	—	—0,086
50	1,15	0,5	—	—	—0,087
60	1,20	0,5	—	—	—0,089
70	1,25	0,5	—	—	—0,091
Amalgam koncentracije $8 \times 10^{-4}$ gat Bi 1 Hg i 0,4 n HCl					
20	1,00		1,00		—0,028
30	1,04	0,4	1,16	1,6	—0,028
40	1,09	0,5	1,34	1,7	—0,028
50	1,17	0,6	1,50	1,7	—0,028
60	1,22	0,6	1,66	1,7	—0,028
70	1,26	0,5	1,82	1,6	—0,028
Amalgam koncentracije $1,5 \times 10^{-4}$ gat Bi/1 Hg i 0,5 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
20	1,00		1,00		+0,016
30	1,04	0,4	1,15	1,5	+0,019
40	1,09	0,5	1,31	1,5	+0,024
50	1,09	0,3	1,47	1,6	+0,028
60	1,14	0,4	1,65	1,6	+0,032
70	1,17	0,4	1,79	1,6	+0,035

3. Odnos između anodne granične struje i karakteristikâ kapilare. Da nađemo odnos između veličine anodne granične struje i karakteristikâ kapilarâ, koje su uobičajene u normalnoj polarografskoj analizi, izmjerili smo kod raznih kapilarâ anodnu graničnu struju ( $i_a$ ) kod određene brzine istjecanja amalgama iz kapilare ( $m$ ) i odgovarajućeg vremena kapanja pojedine kapi ( $t$ ). Brzina istjecanja varirana je promjenom stupca amalgama iznad otvora kapire ( $k$ ). Rezultati mjerenja za razne osnovne elektrolite i amalgame raznih koncentracijâ nalaze se u tabeli 7.

Vidimo, da vrijednost  $t$ , zv. konstante anodne difuzione struje<sup>10)</sup>

<sup>10)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography. New York 1946, str. 60.

$$I = \frac{i_a}{C m^{2/3} t^{1/6}} = 607 z D^{1/2} = \text{konst.}$$

nije ni približno konstantna, već sistematski i znatno raste s porastom brzine istjecanja amalgama iz kapilare. Isto to vrijedi i za poznati odnos<sup>11)</sup>

$$\frac{i_a}{h^{1/2}} = \text{konst.}$$

Prema tome anodna granična struja dobivena uz normalne uslove s normalnim polarografskim kapilarama nije jednaka anodnoj difuzionoj struji, već brže raste s porastom brzine istjecanja amalgama iz kapilare, nego što odgovara normalnim uslovima difuzije depolarizatora na površinu kapi.

Da odredimo dakle približno empirijski odnos između anodne granične struje ( $i_a$ ) i brzine istjecanja amalgama ( $m$ ) odnosno vremena kapanja ( $t$ ) za normalne polarografske kapilare, poslužili smo se metodom, koju su dali J. J. Lingane i B. A. Loveridge<sup>12)</sup>. Ložaritimranjem Ilkovič-eve jednažbe  $i_d = K C m^{2/3} t^{1/6}$  dobivamo općenito:

$$\log (i_d / C t^{1/6}) = \alpha \log m + \text{konst.}$$

$$\log (i_d / C m^{2/3}) = \beta \log t + \text{konst.}$$

Stavimo li rezultate mjerenja iz tabele 7 na kapilare I, II i III u koordinatni sistem, vidimo iz sl. 17, da postoji linearni odnos između  $\log (i_d / C t^{1/6})$  i  $\log m$  s nagibom pravca oko 1,16, t. j.

$$\log (i_d / C t^{1/6}) = 1,16 \log m + \text{konst.}$$

Konstanta međutim ovisi o karakteristikama kapilare. Iz sl. 18 nadalje vidimo, da ne vrijedi odnos, koji daje gornja druga jednažba, već je

$$\log (i_d / C m^{1,16}) = \log t + \text{konst.}$$

Postupimo li analogno s odnosom  $i_d = k h^{1/2}$ , dobivamo općenito:

$$\log i_d = \gamma \log h + \text{konst.}$$

Na temelju rezultata iz tabele 7 vidimo iz sl. 19, da za anodnu graničnu struju približno vrijedi:

$$\log i_a = \log h + \text{konst.}$$

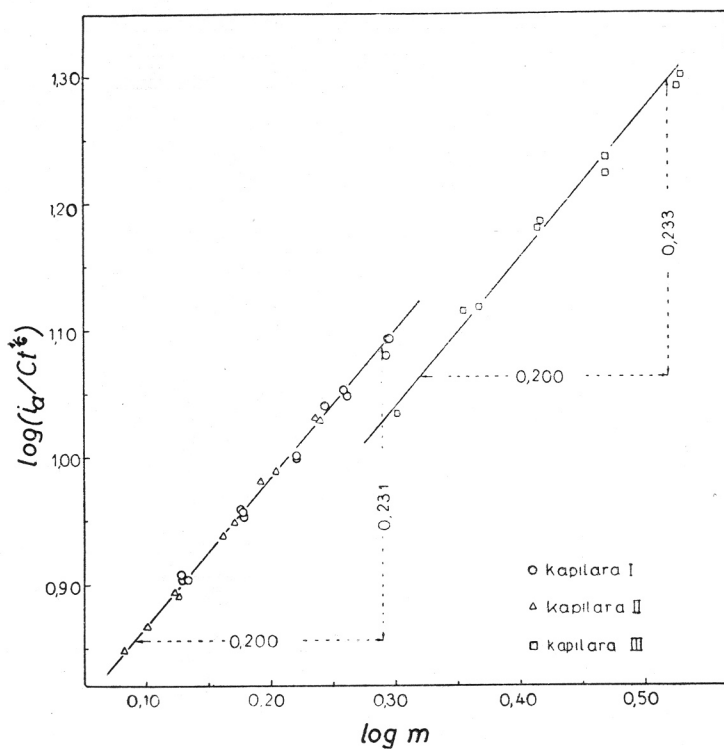
Prema tome, za jednu određenu kapilaru, uz normalne uslove polarografske analize, vrijede slijedeći odnosi između anodne granične struje ( $i_a$ ), brzine istjecanja ( $m$ ), vremena kapanja ( $t$ ) i visine stupca amalgama ( $h$ ):

$$\frac{i_a}{C m^{1,16} t^{1/6}} = \text{konst.} \quad \text{i} \quad \frac{i_a}{h} = \text{konst.}$$

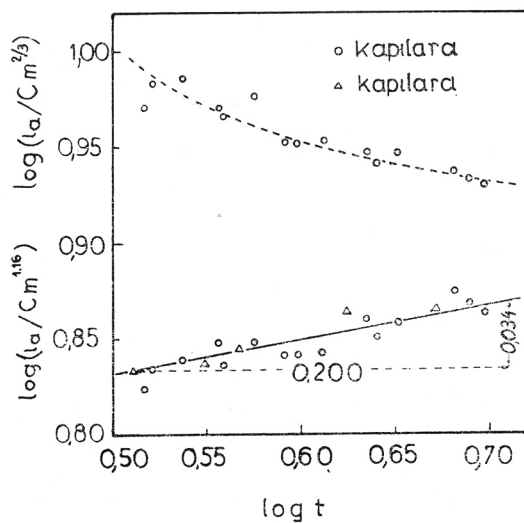
4. Odnos između anodne granične struje i koncentracije amalgama. Na temelju rezultata mjerenja u tabeli 7 i dijagrama na sl. 20 vidimo, da je u koncentracijom području od  $10^{-4}$  do  $5 \cdot 10^{-3}$  gram-atoma bizmuta u litri žive anodna granična struja direktno proporcionalna koncentraciji bizmuta u amalgamu.

<sup>11)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, *ibid.* str. 69.

<sup>12)</sup> J. J. Lingane i B. A. Loveridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (9146) 395.

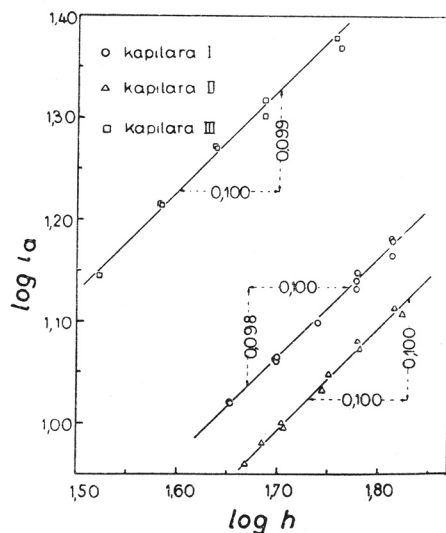


Sl. 17. Utjecaj karakteristikâ kapilare na veličinu anodne granične struje. Odnos između anodne granične struje i brzine istjecanja amalgama.

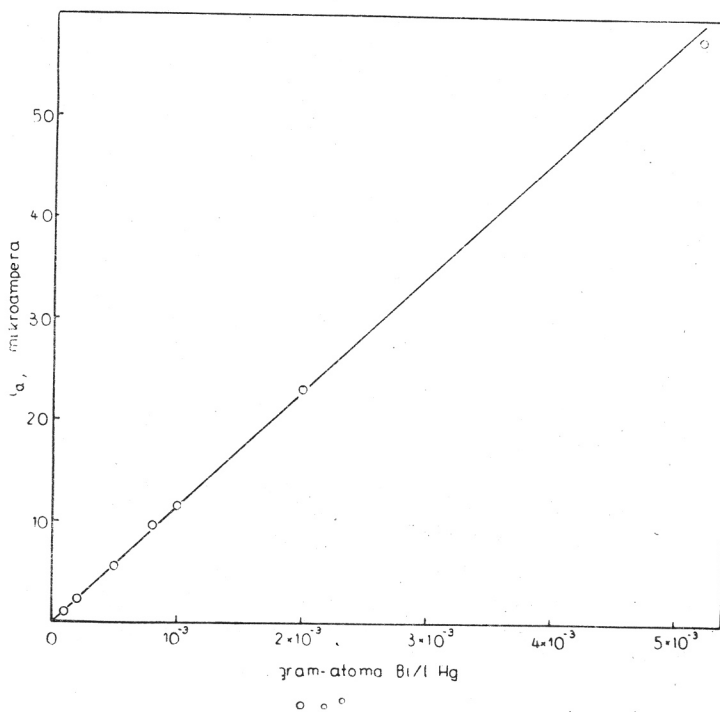


Sl. 18. Utjecaj karakteristikâ kapilare na veličinu anodne granične struje. Odnos između anodne granične struje i vremena kapanja.

5. Utjecaj osnovnog elektrolita na reverzibilnost elektrodnog procesa i polualni potencijal anodne stepenice. Već smo vidjeli, da je elektrodni proces izrazito ireverzibilan u svim otopinama osnovnog elektrolita osim



Sl. 19. Utjecaj visine stupca amalgama na veličinu anodne granične struje.



Sl. 20. Odnos između anodne granične struje i koncentracije amalgama.

Tabela 7

Amalgam koncentracije $10^{-3}$ gat Bi/1 Hg									
kapi- lara	elektrolit	h cm	$i_a$ $\mu A$	m mg/sek	t sek	$i_a$	$i_a$	$i_a$	$i_a$
						$Cm^2/st^{1/2}$	$Cm^{1,16t^{1/2}}$	$h^{1/2}$	h
I	0,5 n $H_2SO_4$	45	10,52	1,342	4,80	6,66	5,79	1,57	0,234
		50	11,60	1,498	4,31	6,95	5,69	1,64	0,232
		55	12,53	1,662	3,90	7,13	5,56	1,69	0,228
		60	13,55	1,754	3,60	7,54	5,72	1,75	0,226
		65	14,70	1,962	3,29	7,66	5,51	1,83	0,226
	0,5 m HCl	45	10,45	1,347	4,88	6,58	5,69	1,56	0,232
		50	11,48	1,510	4,36	6,82	5,57	1,62	0,229
		55	12,56	1,663	3,96	7,11	5,55	1,69	0,228
		60	13,83	1,827	3,67	7,47	5,56	1,79	0,231
		65	15,12	1,975	3,32	7,87	5,64	1,88	0,233
	0,5 n $Na_2HC_6H_5O_7$	45	10,47	1,363	4,97	6,52	5,61	1,56	0,233
		50	11,65	1,508	4,48	6,90	5,64	1,65	0,233
		55	12,60	1,664	4,08	7,10	5,53	1,70	0,229
		60	14,10	1,813	3,76	7,60	5,68	1,82	0,235
		65	15,19	1,966	3,44	7,88	5,66	1,89	0,234
I	0,5 n HCl	45	10,40	1,328	4,65	6,67	5,80	1,55	0,231
		50	11,74	1,495	4,15	7,07	5,81	1,66	0,235
	0,5 m $Na_2HC_6H_5O_7$	45	10,40	1,328	5,18	6,54	5,70	1,55	0,231
		50	11,57	1,523	4,54	6,80	5,52	1,64	0,231
II	0,5 n $H_2SO_4$	47,4	9,50	1,187	4,82	6,52	5,99	1,38	0,201
		51,1	10,27	1,327	4,31	6,67	5,81	1,43	0,201
		55,5	11,03	1,434	3,96	6,90	5,78	1,48	0,199
		60,2	11,80	1,712	3,33	6,75	5,19	1,52	0,196
		58,5	11,42	1,601	3,56	6,73	5,35	1,50	0,195
	0,5 m $Na_2HC_6H_5O_7$	48,5	9,56	1,261	4,59	6,31	6,03	1,37	0,197
		50,6	10,03	1,327	4,40	6,49	5,66	1,41	0,199
		56,4	11,18	1,483	3,72	6,85	5,87	1,49	0,199
		60,1	12,07	1,602	3,63	7,11	5,65	1,56	0,201
		66,5	13,15	1,720	3,37	7,48	5,77	1,61	0,198
	0,5 n HCl	46,5	9,12	1,207	4,69	6,22	5,67	1,34	0,196
		50,9	9,88	1,337	4,21	6,41	5,78	1,39	0,194
		55,6	10,80	1,452	3,88	6,77	5,65	1,43	0,194
		60,5	11,82	1,592	3,54	7,02	5,60	1,52	0,195
		65,5	13,00	1,737	3,24	7,40	5,64	1,61	0,199
III	1 n HCl	38,3	16,35	2,331	3,75	7,46	4,93	2,64	0,427
		43,3	18,72	2,609	3,36	8,07	5,05	2,85	0,432
		48,3	20,05	2,952	2,97	8,13	4,78	2,89	0,424
		56,8	23,88	3,365	2,50	8,91	5,05	3,17	0,422
	0,25 m $Na_2HC_6H_5O_7$	33,3	13,93	2,004	4,54	6,81	5,04	2,42	0,419
		38,3	16,42	2,265	4,00	7,56	5,04	2,65	0,428
		43,3	18,62	2,599	3,49	8,00	4,99	2,83	0,429
		48,3	20,75	2,952	3,06	8,37	4,92	2,98	0,429
		57,4	23,38	3,396	2,57	8,65	4,86	3,09	0,407

Kapi- lara	elektrolit	h cm	$i_a$ $\mu A$	m mg/sek	t sek	$i_a$	$i_a$	$i_a$	$i_a$	
						$Cm^{2/3}t^{1/3}$	$Cm^{1,16}t^{1/6}$	$h^{1/2}$	h	
IV	1 n HCl	33,3	10,40	—	3,60	—	—	1,80	0,312	
		38,3	11,93	—	3,12	—	—	1,93	0,312	
		43,3	13,02	—	2,71	—	—	1,98	0,301	
		48,3	15,40	—	2,40	—	—	2,22	0,319	
		43,3	13,86	—	2,72	—	—	2,10	0,320	
		48,3	15,75	—	2,42	—	—	2,27	0,326	
	53,3	17,52	—	2,18	—	—	2,40	0,329		
	0,25 m $Na_2HC_6H_5O_7$	33,3	9,94	—	3,70	—	—	1,72	0,299	
		38,3	11,75	—	3,24	—	—	1,90	0,307	
		43,3	13,92	—	2,86	—	—	2,12	0,322	
		48,3	15,80	—	2,55	—	—	2,27	0,328	
		53,3	17,30	—	2,26	—	—	2,37	0,325	
	V	1 n HCl	33,3	16,62	—	2,51	—	—	2,88	0,498
			38,3	19,68	—	2,20	—	—	3,18	0,514
43,3			22,73	—	1,92	—	—	3,46	0,524	
48,3			24,45	—	1,72	—	—	3,52	0,506	
34,8			18,16	—	2,42	—	—	3,07	0,522	
0,5 m $Na_2HC_6H_5O_7$		33,3	16,80	—	2,56	—	—	2,91	0,504	
		38,3	19,80	—	2,24	—	—	3,20	0,517	
		43,3	22,65	—	1,96	—	—	3,44	0,524	
		48,3	24,63	—	1,76	—	—	3,55	0,511	
		29,4	14,70	—	2,94	—	—	2,71	0,501	
Amalgam koncentracije $10^{-4}$ gat Bi/l Hg										
I		0,5 n HCl	45	0,98	1,363	4,84	6,14	5,28	0,146	0,0218
			50	1,06	1,513	4,34	6,31	5,15	0,150	0,0213
		0,25 m $Na_2HC_6H_5O_7$	45	1,01	1,342	5,04	6,36	5,49	0,151	0,0222
	50		1,14	1,522	4,47	6,70	5,45	0,161	0,0223	
	0,5 n $H_2SO_4$	45	0,99	1,353	4,80	6,19	5,33	0,148	0,0219	
		50	1,12	1,505	4,32	6,66	5,45	0,159	0,0223	
Amalgam koncentracije $2 \times 10^{-4}$ gat Bi/l Hg										
I	0,5 n HCl	45,8	2,07	1,358	4,84	6,50	5,58	0,306	0,0452	
		50	2,31	1,505	4,38	6,85	5,61	0,327	0,0462	
	0,5 m $Na_2HC_6H_5O_7$	45,8	2,10	1,366	4,97	6,55	5,60	0,310	0,0459	
		50	2,35	1,517	4,62	6,95	5,64	0,332	0,0469	
Amalgam koncentracije $5 \times 10^{-4}$ gat Bi/l Hg										
I	0,5 m $Na_2HC_6H_5O_7$	45	5,06	1,360	4,99	6,34	5,44	0,754	0,112	
		50	5,86	1,510	4,49	6,94	5,66	0,829	0,117	
	0,5 n $H_2SO_4$	45	5,02	1,360	4,78	6,30	5,42	0,748	0,111	
		50	5,57	1,506	4,31	6,64	5,44	0,789	0,111	
	0,5 n HCl	45	5,08	1,351	4,89	6,38	5,52	0,757	0,118	
		50	5,59	1,503	4,36	6,66	5,46	0,791	0,112	





Tabela 8

Poluvalni potencijali anodnih stepenica bizmuta u raznim osnovnim elektrolitima. Potencijali se odnose na zasićenu kalomelovu elektrodu.

Elektrolit	$\pi_{1/2}$
0,1 n HCl 0,5 n HCl 1 n HCl	— 0,007 — 0,053 — 0,093
0,1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,036 + 0,020 + 0,01
0,1 n HNO <sub>3</sub> 1 n HNO <sub>3</sub>	+ 0,053 + 0,023
1 m H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 1 m H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	— 0,03 — 0,03
0,5 m KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 0,5 m NaH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5 m NaH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5 m Na <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	— 0,20 — 0,16 — 0,21 — 0,25
0,1 n KOH 1 n KOH	— 0,43 — 0,54

Stepen reverzibilnosti elektrodnog procesa u otopinama solne, sumporne i dušične kiseline određen je analizom anodnih stepenica. Potencijal kapajuće elektrode ( $\pi_{k.e}$ ) anodnog procesa dan je izrazom<sup>13)</sup>

$$\pi_{k.e} = \pi_{1/2} - \frac{0,059}{z} \log \frac{i_a - i}{i}$$

ako umjesto  $(i_a)_a$  uvrstimo  $i_a$ . Odatle vrijedi za reverzibilni anodni elektrodni proces:

$$\frac{\Delta \pi_{k.e}}{\Delta \log \frac{i_a - i}{i}} = - \frac{0,059}{z}$$

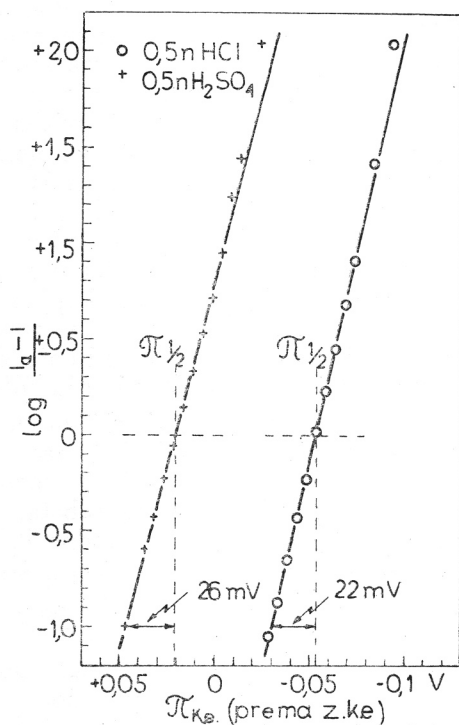
Dakle za reverzibilni elektrodni proces u slučaju bizmuta mora biti teoretski nagib pravca 20 mV. Analizom anodnih stepenica (v. sl. 21) dobivamo za gornji odnos slijedeće vrijednosti:

0,1 n HCl	0,5 n HCl	1 n HCl	0,1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 n HNO <sub>3</sub>	1 n HNO <sub>3</sub>
24 mV	22 mV	23 mV	29 mV	26 mV	29 mV	27 mV

<sup>13)</sup> J. Heyrovský i M. Kalousek, Collection Czech. Chem. Commns. 11 (1939) 464.

Prema tome je strogo reverzibilan samo elektrodni proces u solno kiselim otopinama.

Iz tabele 8 vidimo, da poluvalni potencijal jako ovisi o koncentraciji kiseline, pogotovo u solno kiselim otopinama.



Sl. 21. Analiza polarografskih stepenica u otopinama sumporne i solne kiseline na reverzibilnost elektrodnog procesa.

#### DISKUSIJA

Na temelju gornjih eksperimentalnih rezultata vidimo, da je anodna granična struja bizmutova amalgama direktno proporcionalna koncentraciji bizmuta u amalgamu. Ovo može poslužiti za njegovo kvantitativno

I. Kössler<sup>14)</sup> našao je međutim odnos:  $i = \text{konst. } C h^{2/3}$ . Očito je dakle, da depolarizator dolazi na površinu amalgamske kapi ne samo difuzijom, već i turbulentnim strujama amalgama, koje nastaju unutar kapi zbog razmjerno velike brzine istjecanja amalgama iz kapilare. Ovo su također nedavno našli na kadmijevom amalgamu H. Strehlow i M. v. Stackelberg<sup>15)</sup>. Prema tome, anodna granična struja ovisi o brzini difuzije depolarizatora i o brzini dovodjenja depolarizatora strujom amalgama na površinu kapi. Kako ova posljednja također ovisi o karakteristikama upotrebijene kapilare, to uz normalne uslove polarografiranja ne možemo govoriti o konstanti anodne granične struje koja ne bi ovisila o karakteristikama

nost bizmutova klorokompleksa, t. j. konstanta disocijacije kompleksa opada, što znatno uzrokuje pomak  $\pi$  prema negativnijim potencijalima, jer je<sup>21)</sup>:

$$\pi_{i_2} = \pi_a^0 + \frac{0,059}{z} \log K_k + \frac{0,059}{z} \log \frac{f_i D_m^{1/2}}{f_m D_i^{1/2}} - p \frac{0,059}{z} \log C_x f_x,$$

gdje je  $K_k$  konstanta disocijacije kompleksa,  $C_x$  je koncentracija stvaraoča kompleksa,  $p$  je koordinacioni broj kompleksa,  $f_i$ ,  $f_x$  i  $f_m$  su odgovarajući koeficienti aktiviteta kompleksnog jona i stvaraoča kompleksa u otopini odn. metala u amalgamu, a  $\pi_a^0$  je potencijal amalgamske elektrode, kada su aktiviteti jednaki 1.

Eksperimentalni rezultati o utjecaju kemijskog sastava osnovnog elektrolita na veličinu katodne difuzione struje bizmuta u suglasnosti su s rezultatima mjerenja na drugim jonima, koje je dobio Zajac<sup>22)</sup>. Odnos difuzionih struja u solnoj kiselini, sumpornoj kiselini i trinatrijevom citratu je 1:0,87:0,55, t. j. katodna difuziona struja bizmuta opada s porastom ireverzibilnosti elektrodnog procesa. Kapilarno aktivne tvari, kao želatina, fenol i amilni alkohol smanjuju također katodnu difuzionu struju i povećavaju ireverzibilitet elektrodnog procesa, ako u otopini nisu prisutni kloridni joni. Ovakvo ponašanje trovalentnog bizmutovog jona vrlo se dobro podudara s novom teorijom kočenja elektro-taloženja metala, koju je nedavno postavio J. Heyrovský<sup>23)</sup>. Zbog procesa dismutacije niževalentnih bizmutovih jona, koji nastaju na površini elektrode redukcijom trovalentnog jona, brzina elektrodne reakcije ovisi o brzini dismutacije. Što je brzina dismutacije manja — a naročito se može smanjiti adsorbiranim slojem kapilarno aktivnih tvari — to je elektrodni proces ireverzibilniji, a difuziona struja manja, jer je koncentracija bizmutovih jona na površini elektrode sve veća:

$$i_d = k(C - C_0)$$

gdje je  $C$  koncentracija bizmutovih jona u otopini a  $C_0$  na površini elektrode. U prisutnosti klorida, međutim, elektrodni proces je reverzibilan, jer kloridni jon daje s bizmutovim jonom klorokompleksni jon. Ovaj se zbog prisutnosti kloridnog jona lako polarizira u električnom polju, te omogućuje nesmetani prelaz elektrona s elektrode na bizmutov jon, odnosno znatno smanjuje energiju aktiviranja elektrodne reakcije<sup>24)</sup>.

Da se u svim otopinama osnovnih elektrolita, osim u solnoj kiselini, radi o usporenom elektrodnom procesu, vidi se iz pomaka poluvalnog potencijala anodne stepenice prema pozitivnijim vrijednostima, naročito u otopinama tartrata i citrata, ako se poveća brzina istjecanja amalgama odn. smanji vrijeme kapanja (v. sl. 8 i 11). Osim toga se poluvalni potencijal na pr. anodno-katodne stepenice bizmuta u otopini sumporne kiseline, pomiče s porastom temperature prema pozitivnijim vrijednostima (v. tabelu 6), t. j. s porastom temperature raste brzina dismutacije i time opada ireverzibilnost elektrodnog procesa. Međutim, u otopinama solne kiseline,

<sup>21)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, *Polarography*, New York 1946, str. 163.

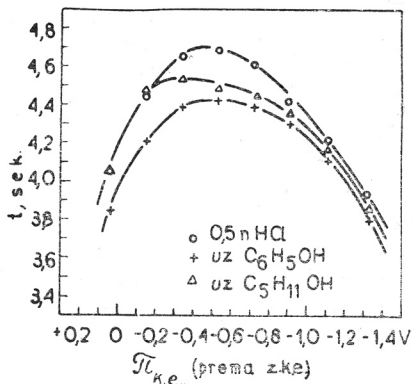
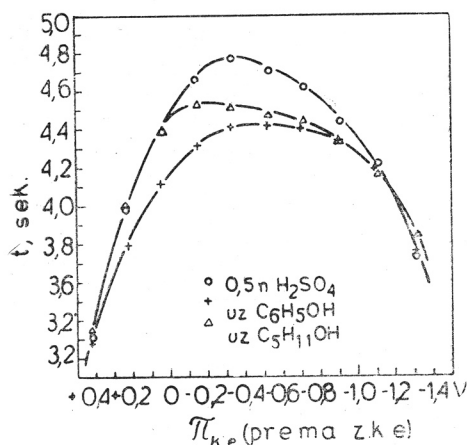
<sup>22)</sup> J. Heyrovský, *Faraday Soc. Discussions*, **1** (1947), 212.

<sup>23)</sup> J. Heyrovský, *ibid.*, **1** (1947), 212.

<sup>24)</sup> J. E. B. Randles, *Faraday Soc. Discussions*, **1** (1947), 11.

u kojima je proces reverzibilan, temperaturni koeficijent polovalnog potencijala je neznan i negativan.

Elektrodna reakcija u prisutnosti amilnog alkohola odn. fenola ide u prilog gornje teorije kočenja elektrodnih procesa, koju je postavio Heyrovský, dok se ne slaže s gledištem A. Frumkin-a<sup>25</sup>) o djelovanju kapilarno aktivnih tvari na veličinu difuzione struje. Frumkin naime drži, da je smanjenje difuzione struje kapilarno aktivnim tvarima uzrokovano jednostavnim usporenim penetriranjem jona kroz adsorbirani sloj, jer desorpcijom sloja difuziona struja poraste na veličinu, koju ima u odsutnosti kapilarno aktivne tvari. Međutim, naša ispitivanja elektrokapilarnih krivulja u otopinama sumporne i solne kiseline, koje su sadržavale fenola



Sl. 22. Elektrokapilarne krivulje u otopinama sumporne kiseline: 0,5 n  $H_2SO_4$ , 0,5 n  $H_2SO_4$  uz fenol, 0,5 n  $H_2SO_4$  uz amilni alkohol.

Sl. 23. Elektrokapilarne krivulje u otopinama solne kiseline: 0,5 n HCl, 0,5 n HCl uz fenol, 0,5 n HCl uz amilni alkohol.

odn. amilnog alkohola, pokazuju (v. sl. 22 i 23), da u oba slučaja postoji adsorbirani sloj, no njegovo djelovanje na veličinu katodne difuzione struje i reverzibilnost elektrodnog procesa dolazi do izražaja samo u sumporno kiselim otopinama i to u potencijalnom području, u kom postoji adsorpcija (v. sl. 15). Ne radi se dakle samo o adsorpciji i desorpciji, koje bi djelovale na brzinu penetriranja jona prema površini elektrode, već je očito, da adsorbirani sloj i koči elektrodni proces dismutacije odnosno prenosa elektrona, ako nije prisutan kloridni jon, koji prema gornjoj teoriji omogućuje nesmetani prijelaz elektrona s elektrode na bizmutov jon.

Prema spomenutoj teoriji kočenja elektrodnih procesa, koju daje Heyrovský, koncentracija depolarizatora na površini elektrode jednaka je nuli samo u slučaju reverzibilnog elektrodnog procesa i tada difuziona struja ovisi prema Ilkovič-ovoj jednadžbi jedino o koeficijentu difuzije jona. Dakle iz eksperimentalnih podataka o veličini difuzione struje moguće je izračunati koeficijent difuzije jona samo kod reverzibilnih elektrodnih pro-

<sup>25</sup>) J. Heyrovský, Faraday Soc. Discussions, 1 (1947), 212.

cesa. To se do sada nije uzimalo u obzir, jer se držalo, da visinu polarografske stepenice dirigira, uz ostale konstantne uslove, samo koeficijent difuzije.<sup>26)</sup> Kako je elektrodni proces u kloridnim otopinama reverzibilan, a odnos difuzionih struja ekvivalentnih otopina bizmuta i kadmija je 0,97, to se iz poznatog koeficijenta difuzije jona kadmija ( $D_{Ca} = 0,65 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sek<sup>27)</sup> može izračunati koeficijent difuzije klorokompleksnih jona bizmuta:

$$D_{Bi} = D_{Cd} [(i_a)_{Bi}/(i_a)_{Cd}]^2 = 0,63 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek.}$$

Analizom polarografskih stepenica bizmuta u otopinama solne, sumporne i dušične kiseline vidi se, da za ocjenu reverzibilnosti elektrodnog procesa nije dovoljno, da anodni dio stepenice direktno prelazi u katodni<sup>28)</sup>. Nagib stepenice je mnogo sigurniji kriterij.

Vidjeli smo, da zbog turbulentnih strujanja unutar amalgamske odnosno živine kapi dolazi do bržeg dovodjenja odnosno odvodjenja čestica depolarizatora na površinu odnosno sa površine elektrode unutar kapi, nego što odgovara normalnim uslovima difuzije. Posljedica toga je povećanje odnosno smanjenje koncentracije metala na površini kapajuće elektrode s porastom brzine istjecanja, što pak uzrokuje pomak potencijala kapajuće elektrode prema negativnijim (anodna polarizacija amalgamske elektrode) odnosno pozitivnijim vrijednostima (katodna polarizacija živine elektrode). Približni kvantitativni odnos između polualnog potencijala i brzine istjecanja žive iz kapilare možemo dobiti, ako u jednadžbu za potencijal kapajuće elektrode<sup>29)</sup>

$$\pi_{m^* e.} = - \frac{0,059}{z} \log \frac{k c_o}{C_o}$$

uvrstimo uslove difuzije na površinu elektrode i uslove odvodjenja sa površine elektrode u unutrašnjost živine kapi (normalna polarografija), t. j.

$$i = K D_i^{1/2} (C - C_o).$$

gdje je  $K$  proporcionalna  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ , i

$$i = K' D_m^{1/2} (c_o - c),$$

gdje je  $K'$  proporcionalna  $m^{1,16} \cdot t^{1/6}$ . Poznatom transformacijom dobivamo za polualni potencijal izraz:

$$\pi_{1/2} \frac{0,059}{z} \log \frac{K'}{K} - \frac{0,059}{z} \log \frac{k D_i^{1/2}}{D_m^{1/2}}$$

<sup>26)</sup> I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography, New York 1946, str. 53 i 77.

<sup>27)</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

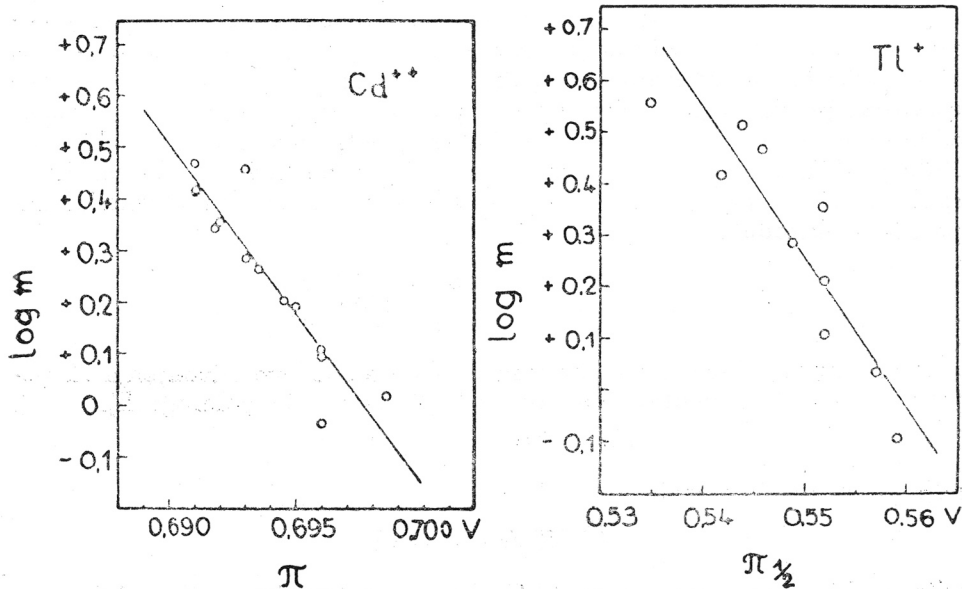
<sup>28)</sup> M. v. Stackelberg i H. v. Freyhold, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 46 (1940), 120.

<sup>29)</sup> J. Heyrovský, Polarographie, Wien 1941, str. 14 i 32.

Uvrstimo li sada približno za odnos  $K'/K$  kod normalnih polarografskih kapilara  $m^{1,16}/m^{2/3}$ , dobivamo za promjenu poluvalnog potencijala s promjenom brzine istjecanja izraz:

$$\frac{\Delta \log m}{\Delta \pi_{1/2}} \approx \frac{0,030}{z}$$

Točnost ovog izraza nije se mogla provjeriti na vlastitim rezultatima mjerenja s bizmutom, jer je kod naših eksperimenata variran  $\log m$  za oko 0,2, što bi izazvalo kod trovalentnog bizmuta promjenu poluvalnog potencijala od svega 1,5 mV. Zbog toga je valjanost gornjeg odnosa ispitana na rezultatima mjerenja, koja su dali za jone talija i kadmija H. Strehlow i M. v. Stackelberg<sup>30</sup>). Na temelju tih rezultata za kapilaru IV (kapilara normalnih karakteristika za polarografsku analizu) konstruirani su diagrami na sl. 24 i 25. Vidimo, da postoji stvarno linearni odnos između  $\pi_{1/2}$  i  $\log m$ . Teoretski nagib pravca morao bi biti prema gornjem odnosu za jednova-



Sl. 24. Utjecaj brzine istjecanja žive iz kapilare na poluvalni potencijal talijeva (I) jona. Eksperimentalni podaci H. Strehlow-a i M. v. Stackelberg-a.

Sl. 25. Utjecaj brzine istjecanja žive iz kapilare na poluvalni potencijal kadmijeva jona. Eksperimentalni podaci H. Strehlow-a i M. v. Stackelberg-a.

lentni jon talija 30 mV, dok se iz diagrama na sl. 24 dobiva 23 mV. Analogno za dvovalentni jon kadmija teoretski nagib pravca morao bi biti 15 mV, što je stvarno i nađeno, kako se vidi iz diagrama na sl. 25.

<sup>30</sup>) H. Strehlow i M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 54 (1950), 51.



Eksperimentalno je nađeno, da je temperaturni koeficient anodne granične struje bizmutova amalgama + 0,5% po stupnju. Ova se vrijednost vrlo dobro slaže s teoretskom vrijednosti, koja se može izvesti iz Stokes-Einstein-ovog zakona:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Uzmemo li, da je samo  $\eta$  funkcija temperature, dobivamo diferenciranjem obzirom na temperaturu:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$$

Odatle je u blizini 25°C temperaturni koeficient koeficienta difuzije metala u živi jednak:

$$\beta = \frac{100}{D} \frac{dD}{dT} = + 0,71\%$$

jer je temperaturni koeficient viskoziteta žive — 0,38%. Prema tome bio bi temperaturni koeficient anodne difuzione odnosno granične struje:

$$\alpha = \frac{100}{i_a} \frac{di_a}{dT} = \frac{1}{2} (\beta + 0,38) = 0,55\%$$

Na temelju poznatih podataka za koeficiente difuzije olova, kadmija i cinka kod 10° i 90°C<sup>31)</sup> dobiva se za  $\beta$  vrijednost 0,31 odn. 1,15 odn. 0,38%, te bi temperaturni koeficient anodne granične struje morao biti između 0,4 i 0,8% što je stvarno i nađeno. Prema tome je utjecaj temperature na anodnu graničnu struju bizmuta tri puta manji od utjecaja na katodnu difuzionu struju, jer je nađeno, da je njezin temperaturni koeficient između 1,5 i 1,7% što je također u skladu s podacima u literaturi za druge jone.<sup>32)</sup>

Bayerle<sup>33)</sup> je našao, da se u zasićenim otopinama bizmutova hidroksida u 1 n otopini kalijeve lužine dobiva mala katodna stepenica zbog neznatne topivosti  $\text{Bi(OH)}_3$  u lužini. Anodnom polarizacijom bizmutova amalgama u otopini kalijeve lužine pokazali smo, da se dobiva normalna i pravilna anodna stepenica, čija visina je proporcionalna koncentraciji bizmuta u amalgamu i jednaka visini stepenica u ostalim osnovnim elektrolitima. Poluvalni potencijal anodne stepenice u 1 n otopini KOH je —0,54 V (prema z. k. e.), dok je Bayerle našao za katodnu stepenicu —0,6 V. Radi se dakle sigurno o elektrodnom procesu:



Kod viših koncentracija bizmuta u amalgamu od  $5 \cdot 10^{-4}$  m nastaju nepravilnosti na graničnoj struji. Razlog je sigurno u hidrolizi nastalog jona  $\text{Bi(OH)}_4^-$  prema  $\text{Bi(OH)}_3$  i  $\text{OH}^-$  koji se talože na katodnoj strani i

Zahvaljujem se i ovom prilikom prof. dr. Hrvoju Ivekoviću, koji mi je kao predstojnik zavoda omogućio ovaj rad.

ZAVOD ZA ANORGANSKU, ANALITIČKU  
I FIZIKALNU KEMIJU  
FARMACEUTSKI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 2. srpnja 1951.

### ABSTRACT

#### Polarographic studies with bismuth amalgam I.

Polarographic current-voltage curves with dropping amalgam electrodes

by

IVAN FILIPOVIĆ

It has been shown, that the anodic limiting current, which is produced by the anodic polarisation of amalgam, grows stronger with the increase of flow of the amalgam from a capillary, than it would correspond to Ilković's conditions of diffusion. For a given capillary, which has the characteristics of a normal polarographic capillary, the approximate empiric relation is valid:

$$\log (i_a / Ct^{1/2}) = 1,16 \log m + \text{konst.}, \text{ and}$$

$$\log i_a = \log b + \text{konst.}, \text{ respectively}$$

## BITNE TISKARSKE POGREŠKE

(Errata)

u članku: I. Filipović, Polarografske studije s bizmutovim amalgamom I.

Glava tabele 1 na str. 139 treba biti:

Osnovni elektrolit	$i_a$ $\mu A$	$(i_d)_{Bi}$ $\mu A$	$(i_d)_{Cd}$ $\mu A$	$(i_d)_{Cd} : (i_d)_{Bi}$

Glava tabele 2 na str. 140 treba biti:

Osnovni elektrolit	$i_a$ $\mu A$	$(i_d)_{Bi}$ $\mu A$	$(i_d)_{Tl}$ $\mu A$	$(i_d)_{Tl} : (i_d)_{Bi}$

Tekst ispod sl. 12 na str. 139 glasi: Milimolaran Bi-amalgam u otopinama 0,25 n  $H_2SO_4$ , 1 n HCl i 0,5 m  $Na_3C_6H_5O_7$ , koje sadrže 0,001 m Bi-soli i 0,01% želatine.

Tekst ispod sl. 13 na str. 140 glasi: Utjecaj viskoziteta. Milimolaran Bi-amalgam u 1 n HCl koja sadrži 0,001 m Bi-soli. Viskozitet variran dodatkom glicerina od 1 do 7,09.

Tekst ispod sl. 15 na str. 141 glasi: Utjecaj kapilarno aktivnih tvari. Milimolaran Bi-amalgam u otopinama: 1 0,75 n  $H_2SO_4$  uz 1% amilnog alkohola; 2 0,6 n  $H_2SO_4$  uz 2 ml zasićene otopine fenola na 10 ml; 3 0,75 n  $H_2SO_4$ ; 4 0,5 n HCl uz 1% amilnog alkohola.

Tekst ispod sl. 16 na str. 142 glasi: Bi-amalgam  $1,5 \cdot 10^{-4}$  m u otopini 0,1 i 1 n KOH.

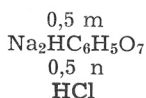
Na str. 144, 23. red odozgo jednadžba:

$$\log (i_a/C \text{ m}^{1,16}) = \log t + \text{konst.}$$

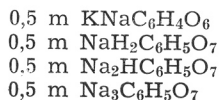
treba da glasi:

$$\log (i_a/C \text{ m}^{1,16}) = \frac{1}{6} \log t + \text{konst.}$$

U tabeli 7 na str. 149 u dvije posljednje kolone mora biti:



U tabeli 8 na str. 150 u 6. koloni mora biti :



Na str. 155, 5. red odozgo stoji  $D_{Ca}$  a mora biti  $D_{Cd}$ .

Na str. 155, 8. red odozgo stoji  $(i_d)_{Cl}$  a mora biti  $(i_d)_{Cd}$ .

Na str. 155, 24. red odozgo jednadžba:

$$\pi_{m,e} = - \frac{0,059}{z} \log \frac{kc_o}{C_o}$$

treba da glasi:

$$\pi_{k,e} = - \frac{0,059}{z} \log \frac{kc_o}{C_o}$$

Na str. 155, 1 .red odozdo jednadžba:

$$\pi^{1/2} \frac{0,059}{z} \log \frac{K'}{K} - \frac{0,059}{z} \log \frac{kD_i^{1/2}}{D_m^{1/2}}$$

treba da glasi:

$$\pi^{1/2} = \frac{0,059}{z} \log \frac{K'}{K} - \frac{0,059}{z} \log \frac{kD_i^{1/2}}{D_m^{1/2}}$$

Na str. 156, 4 .red odozgo jednadžba:

$$\frac{\Delta \log m}{\Delta \pi^{1/2}} \cong \frac{0,030}{z}$$

treba da glasi:

$$\frac{\Delta \pi^{1/2}}{\Delta \log m} \cong \frac{0,030}{z} \text{ v.}$$

Na str. 156, 3. red odozdo stoji 23 mV, a mora biti 33 mV.

Na str. 157, 8. red odozgo jednadžba:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$$

treba da glasi:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT}$$

Bilješka 31) na str. 157 treba da glasi:

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Na str. 158, 9. red odozdo jednadžba:

$$\frac{\Delta \log m}{\Delta \pi} \cong \frac{0,03}{z} \text{ v.}$$

treba da glasi:

$$\frac{\Delta \pi^{1/2}}{\Delta \log m} \cong \frac{0,03}{z} \text{ v.}$$