

SYSTEMATICKÉ DĚLENÍ ŠTĚPNÝCH PRODUKTŮ

POMOCÍ SIROVODÍKU.

Václav Jeřábek,

Václav Kouřim.

Vydána a opraveno v r. 1956.

O b s a h .

Úvod	1
Molybden	2
Selen a tellur	4
Cín a antimon	7
Dělení prvků II. třídy	10
Polarografická stanovení	12
Úvodní pokusy s aktivitou	14
Závěry	16
Dodatek. Polarografické praktikum	17
Literatura	19

Ú v o d .

Koncem minulého roku byl zadán úkol systematicky dělit směs štěpných produktů vznikajících v atomovém reaktoru nebo výbuchem atomové bomby. Tato práce dosud prováděna nebyla. V literatuře je uváděno jen dělení jednoho nebo několika štěpných produktů bez ohledu na ostatní.

Jedním z možných způsobů je dělení využívající různých rozpustností siričků. Tím, že sirovodík vysráží I. b a II. analytickou skupinu kationtů rozdělí se v našem případě celková suma elementů štěpných produktů na dvě přibližně stejné části. Jako siričky lze oddělit Sn, Sb, Se, Te, Mo, Ru, Rh, Pd, Tc a v roztoku zůstávají Rb, Cs, Sr, Ba, Y, Zr, Nb a vzácné zeminy, zanedbáváme-li některé krátce žijící a v malém množství se vyskytující štěpné produkty jakož i vzácné plyny.

Hlavní pozornost byla zaměřena na prvky II. analytické skupiny Sn, Sb, Se, Te a Mo. Bylo rozhodnuto zkoumat nejdříve každý samotný a pak teprve jejich směs. Tak je uspořádána též tato zpráva. Nejdříve jsou uvedeny práce s jednotlivými prvky a za nimi dělení směsi. Potom je uvedeno sdělení o užití polarografické metody v naší práci a nakonec úvodní pokusy s aktivitou.

Jest nám milou povinností poděkovat s. Haně Březinové, Jitce Douškové, Pavlu Gütlovi a Jaroslavě Hladíkové za pečlivé provádění experimentů a všem spolupracovníkům za připomínky a zájem o tuto práci.

M o l y b d e n .

Molybden byl určován methodou Knowlesovou /1/ srážením 2% Δ -benzoinoximem. Roztok k stanovení okyselený kys. sírovou se sráží tak, že na každou 0,1g Mo se přidá 15ml 2% alkoholického roztoku Δ -benzoinoximu. Molybden musí být přítomen v šestimocné formě, proto se eventuelně zredukovaný zoxidyje bromovou vodou a přidá se ještě srážedlo. Sraženina se po chvílce stání filtruje, důkladně promyje a v platinovém kelímku vypalí při 400-450°C na MoO_3 . Tato metoda je podle literatury /2/ vhodná k izolaci molybdenu ze štěpných produktů. Chemický výtěžek je 60 až 80%. První pokusy s touto methodou daly kolísavé výsledky a proto jí muselo být věnováno více času a pozornosti. Byl sledován vliv objemu sráženého roztoku i srážedla, teploty, rychlosti míchání, způsobu a délky doby přidávání srážedla a p. Ukázalo se výhodné přidávat srážedlo po kapkách, přerušovat srážení za stálého míchání a srážet delší dobu. Velmi důležité je intenzivní míchání. K lepšímu sbalení sraženiny je dobré srážet za tepla, což usnadní filtraci a zamezí ztrátám projitím sraženiny filtrem, nebo se tím zamezí absorpci ostatních prvků na sraženině při promývání a oddělování sraženiny odstřeďováním. Pokusy po těchto zkušenostech prováděné daly výsledky shodné s literaturou, t.j. 60-80%. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 1.

Srážení molybdenu benzoinoximem.

Navážka Mo g	g MoO_3	g Mo	% Mo
0,010014	0,0146	0,00773	77,3
0,010014	0,0153	0,00829	81,0
0,010014	0,0135	0,00713	71,48
0,010014	0,0142	0,00752	75,9
0,010014	0,0121	0,00640	64,06
0,010014	0,0142	0,00778	77,83

Roztoky ke srážení byly připravovány rozpuštěním molybdenanu ammonného ve vodě. V prvním sloupci tabulky je navážka přepočtená již na kovový molybden, v druhém sloupci váha vyžíhaného MoO_3 a v dalším váha Mo ve vyžíhaném MoO_3 . V posledním sloupci výtěžek molybdenu v procentech.

Při oddělení molybdenu sirovodíkem bylo shledáno, že pokud se sráží Mo sám a dodrží se všechny podmínky určení /a/, je oddělení molybdenu kvantitativní, jak je patrné v tabulce 2. Je-li však molybden ve směsi s jinými prvky a není-li možno dohržet zvláště dobu srážení přechází část molybdenu do III. třídy. Při dělení směsi prvků se provádí srážení molybdenu nejdříve. Musí být tedy věnována velká péče promytí, aby se neabsorbovaly některé z následujících prvků, čímž by docházelo ke snižování jejich výtěžků. Přehled o výsledcích pokusů se srážením molybdenu sirovodíkem je uveden v tabulce.

Tabulka 2.

Srážení molybdenu sirovodíkem.

Navážka Mo g	Theoretický výtěžek g	Praktický výtěžek g	%
0,1	0,203	0,2081	104,5
0,1	0,203	0,2050	101,1
0,04	0,0812	0,0791	97,3
0,04	0,0812	0,0754	93,4
0,04	0,0812	0,0821	101,1
0,02	0,0406	0,0414	102,0
0,02	0,0402	0,0422	103,9

V prvním sloupci je navážka kovového molybdenu v g, v druhém očekávaný theoretický výtěžek MoS_3 , ve třetím váha skutečně získaného siřníku a v posledním výtěžek vyjádřený v procentech.

S e l e n a t e l l u r .

Selen a tellur lze výhodně stanovit v roztoku kysličníkem siřičitým, jímž se redukuje až na prvek. Jsou ještě jiná redukovaďla, která mají stejný účinek, kysličník siřičitý je však pro svůj plynný stav, kterým se nezavádí žádná nová komponenta, nejvýhodnější. Oba prvky musí být ve čtyřmocné formě, což se dosáhne varem s kys. solnou pod zpětným chladičem. Kys. solnou se redukuje oba prvky ze šestimocných na čtyřmocné.

Oba prvky lze pomocí SO_2 v kyselině solné různé koncentrace též dělit. Při koncentraci kys. solné větší větší než 6n se sráží jen selen, v kyselině slabší než 6n se sráží oba./4/. Dále lze prvky od sebe oddělit destilací z prostředí kys. bromovodíkové nebo sírové, při které tĕká selen, zatím co tellur zůstává v destilační baňce/2/.

Působením sirovodíku se oba prvky částečně redukuje až na element, vzniká směs elementární síry, selenu, telluru a siřníku. Je to nedefinovatelná směs, takže zjištění, zda sirovodík oddělí Se a Te od III. třídy lze provést jen sledováním jejich stop ve filtrátu, což bylo u nás prováděno polarograficky.

Vlastními pokusy byly získány tyto zkušenosti: sirovodíkem lze kvantitativně oddělit selen a tellur od prvků následujících tříd /5/. Přesnost tohoto oddělení byla sledována kapkovými reakcemi a polarograficky. Kapkové reakce ve filtrátech po siřnicích byly vesměs negativní a polarograficky bylo dokázáno, že ve filtrátech může být přítomno méně než 0,5% z celkového množství 20mg Se nebo Te.

Při vlastním vázkovém stanovení pomocí SO_2 je prvním a nejdůležitějším krokem redukce kys. solnou. Ta musí být prováděna dostatečně dlouho, aby celé množství prvku bylo dokonale zredukováno. Srážení musí být provedeno pak bezprostředně po redukcii, aby stáním se prvek znovu neoxydoval. Srážení musí být prováděno za horka, pomalým proudem SO_2 a delší dobu. Tak lze oba prvky, selen a tellur

** pro čas nezískání SO_2 v funkci kee ?*

kvantitativně vysrážet. Zvláště důležitá je dokonalá redukce srážíme-li selen a tellur při systematickém dělení po rozpouštění sirníků a oddělení molybdenu.

Vzájemné dělení selenu a telluru bylo prováděno dvěma shora uvedenými způsoby. Při dělení v kys. solné různé koncentrace bylo shledáno, že při srážení selenu se strhuje ve všech případech i tellur, jehož výtěžky potom ve zředěné HCl klesají. Tím se stává, že prvky nejsou od sebe kvantitativně odděleny. Několik výsledků z tohoto způsobu dělení je v tabulce 3.

Tabulka 3.

Dělení Se a Te srážením v kys. solné rozdílné koncentrace.

Navážka g		Výtěžek g		Výtěžek %	
Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,020	0,020	0,01995	0,0196	99,8	98,0
0,020	0,020	0,02105	0,019	105,1	95,0
0,020	0,020	0,02105	0,019	105,1	95,09
0,020	0,020	0,021	0,019	105,0	95,0

První sloupec udává navážku Se a Te v g. Druhý sloupec váhový výtěžek obou prvků a v třetím je výtěžek vyjádřený v procentech. Výtěžky u Se nad 100% dokazují, že při srážení v konc. kys. solné vypadáva i Te.

Výhodnější je dělení destilační. Selen téká jako SeOCl_2 a tellur zůstává nepředestilován. Při tomto způsobu se docílí kvantitativního rozdělení obou prvků, když se provádí destilace dostatečně dlouho. Před jejich stanovením je opět nutno provést zvláště pečlivě redukci. V následující tabulce 4 je uvedeno několik výsledků destilačního dělení. Jako v předchozí tabulce je i zde v prvním sloupci navážka Se a Te, v druhém váhový výtěžek obou a v třetím procenta výtěžku. Výsledky obou jsou nižší než 100% což je způsobeno nedostatečnou dobou redukce kys. solnou.

Tabulka 4.

Dělení Se a Te destilací.

Navážka g)		Výtěžek g		%	
Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,020	0,020	0,0196	0,0197	98	98,5
0,020	0,020	0,0196	0,0199	98	99
0,020	0,020	0,0195	0,0199	97,5	99
0,020	0,020	0,0196	0,0197	98	98,5

Na toto destilační dělení selenu a telluru byl vypracovaný tento postup. Směs selenu a telluru se vnese do destilační baňky, přidá se 5 až 10ml konc. kys. sírové a po připojení kapačky a chladiče se zahřívá k rozpuštění. Po rozpuštění se nechá obsah vychladnout, po vychladnutí se začne přikapávat HCl a znovu zahřívá. Selen hned počne unikat, usazuje se v chladiči a další destilací se posunuje do jímadla. Tím se zabrání ztrátám selenu při rozpouštění vzorku a při přenesení do destilační aparatury.

Byl též podniknut pokus dělení telluru od selenu využitím tvorby málo rozpustného hydrátu kysličníku telluričitého v prostředí kys. sírové nebo dusičné. Pokusy ukázaly, že pokud je tellur koncentrovanější, t.j. 10^{-1} g v 10ml kyseliny, lze dosáhnout uspokojivých výtěžků kolem 98% a výše. Při nižších koncentracích výtěžky rychle klesají jakož i při nepřesném dodržení experimentálních podmínek, což lze zlepšit stáním vysráženého roztoku delší dobu, na př. přes noc. To je však pro analýsu nevýhodné. Rovněž koncentrace, při níž je tento způsob stanovení výhodný, není možná v našich analýsách. Proto tento způsob stanovení nebyl uvažován.

Nechyběl ani pokus o stanovení Se a Te v prostředí sircamoniakálním, k němuž se dojde při rozpouštění siričků II. třídy k oddělení od Ru, Rh, a Pd. Stanovení Se v tomto prostředí je velmi nereprodukovatelné a u telluru lze dosáhnout výtěžku asi 90% při zvlášť pečlivém provádění. Celkem tento způsob nemůže nahradit dříve uvedené metody, proto nebyl při dalších pracech uvažován.

- Cín a antimon -

Analytická chemie Sn^a Sb je dosti známá, takže zde šlo zvláště při siro-
vodíkovém srážení v přítomnosti Se, Te a Mo jen o stručnou verifikaci známých fakt.
Po konstatování, že sirovodíkové oddělení je kvantitativní bylo studováno vzájemné
dělení antimonu a cínu destilačně a elektrolyticky.

Antimon destiluje z kys. solné v mírném proudu CO₂ při teplotě 155 až
165°C /4/. Nemá-li při destilaci SbCl₃ přecházet i cín přidává se 85% H₃PO₄, čímž
vznikne nerozpustný fosforečnan ciničitý. Po skončení destilace Sb lze předestilovat
cín při teplotě 135-145°C za přikapávání směsi HCl+HBr. Předestilovaný antimon
byl stanoven titrací bromičnanem draselným a cín po redukci rovněž. Získané výsledky
byly velmi dobré, nejméně 98 až 99% u obou prvků, přesto však třeba poznamenat,
že tento způsob byl experimentálně velmi náročný. Bylo nutno dodržovat řadu
okolností podmiňujících dobrý výsledek, jako teplotu, délku doby destilace,
rychlost přikapávání i průchodu plynu atd. Nedodržení všech podmínek vede k vel-
kému prodlužování doby destilace a špatnému rozdělení obou prvků.

Proto bylo přikročeno k elektrolytickému dělení antimonu a cínu/4/.
Antimon se vyloučí elektrolyticky na platinové elektrodě a ve zbylém elektrolytu
se izoluje a vázkově stanoví cín. Elektrolysa antimonu byla zkoušena ve dvou
prostředích : v mírně kyselém a alkalickém. Závadou při stanovení v kyselém
prostředí je, že se současně vylučuje vodík, povlak není kompaktní, opadává i
promýváním jej lze smýt, takže výsledky nejsou kvantitativní. Zcela přijatelná
je elektrolysa v prostředí siroalkalickém. Siroalkalické prostředí bylo připraveno
rozpuštěním 15g Na₂S, 3g NaOH a 5g KCN ve 200 ml vody. Do tohoto roztoku byl pak
vnesen roztok antimonu a cínu. Za omezeného svorkového napětí 0,9-1,1 V a proudu
0,4-0,3 A lze oddělit antimon kvantitativně od cínu. Výsledky mohou být někdy
nad 100%, což je způsobeno adsorbí náektrátu na hrubém povrchu elektrody, nebo
nedostatečným promytím elektrody před usušením. Elektrát se potom okyselí kys.

octvou, čímž vypadne siričik cínu, tento se zachytí na filtru, spálí se a žihá na SnO_2 , který se váží. Nutné je řádně sraženu siričiku promýt.

Přehled o destilačním dělení antimonu a cínu uvádí následující tabulka. V prvním sloupci jsou uvedeny navážky antimonu a cínu v gramech, v druhém výtěžek v gramech a v třetím výtěžek vyjádřený v procentech. Z tabulky je vidět poměrná stálost výtěžků antimonu a značnější ztráty při stanovení cínu.

Tabulka 5.

Destilační dělení antimonu a cínu.

Navážka g		Výtěžek g		%	
Sb	Sn	Sb	Sn	Sb	Sn
0,01	0,01	0,01	0,011	100	110
0,01	0,01	0,00994	0,00872	99,4	87,2
0,01	0,01	0,00987	0,00895	98,7	89,5
0,01	0,01	0,01	0,0093	100	93

Výsledky elektrolytického dělení antimonu a cínu jsou zaneseny v následující tabulce.

Tabulka 6.

Elektrolytické dělení antimonu a cínu.

Navážka mg		Výtěžek mg		%	
Sb	Sn	Sb	SnO_2	Sb	Sn
21,85	25,00	22,4	36,7	102,5	115,5
27,28	25,00	27,7	36,7	101,5	116,0
27,28	25,00	27,3	33,0	100	103,5
27,28	25,00	26,7	33,4	98,0	101,5

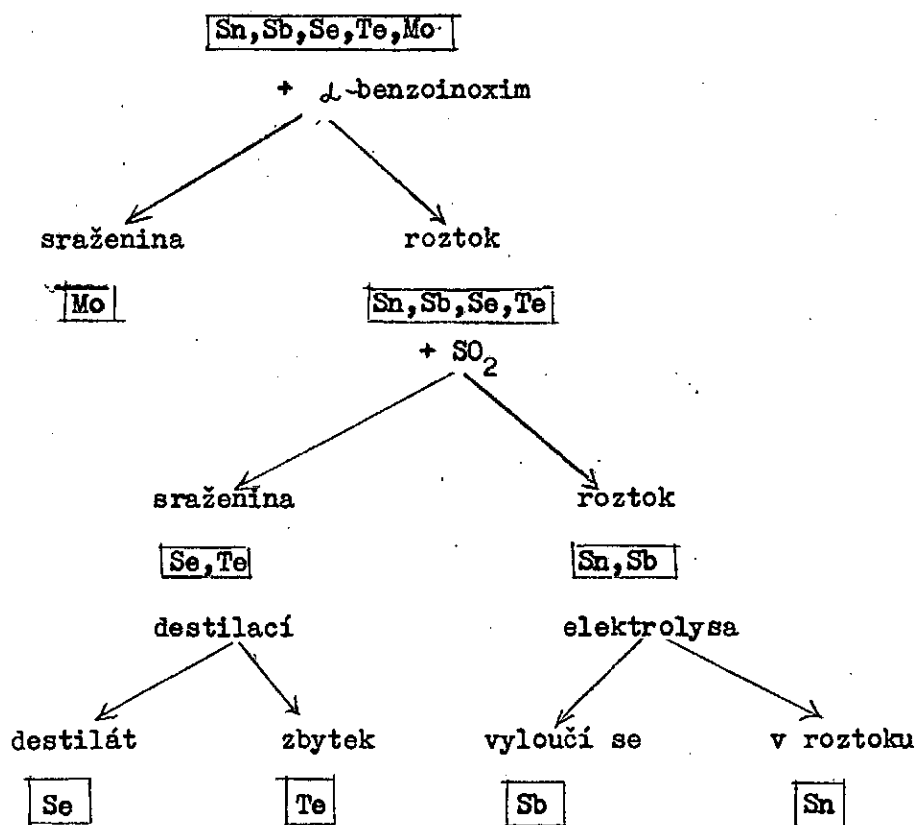
V prvním sloupci je navážka kovového antimonu a cínu v mg, v druhém výtěžek antimonu a SnO_2 rovněž v mg a v posledním procenta výtěžku. Procentuální výtěžky cínu jsou vyšší nedostatečným promytím vyloučeného siričiku od elektrátu. Procenta

antimonu jsou přijatelná s výjimkou posledního pokusu, kde nebylo za daných experimentálních podmínek elektrolysováno dostatečně dlouho.

D ě l e n í p r v k ů I I . t ř í d y .

Po vyzkoušení reakcí u jednotlivých prvků bylo přikročeno k dělení jejich směsi. Nebyly zatím pro toto dělení uvažovány prvky Ru, Rh, Pd a Tc. Rovněž nebyly uvažovány zástupci jiných analytických tříd nacházející se ve štěpných produktech.

Bylo navrhováno a zkoušeno několik schemat dělení a nakonec jako nejvhodnější bylo přijato následující:



Roztok, obsahující všech pět prvků v množství cca 20mg, se upraví na prostředí vhodné ke srážení molybdenu L-benzoinoximem. Sraženina se promyje a oddělí odstředováním od filtrátu, přenesse se do platinového kelímku a vyžihá při 450°C na MoO₃. Filtrát po redukci kys. solnou se sráží SO₂, čímž se oddělí společně selen a tellur. Ty se potom oddělí od sebe destilačně, jak uvedeno u stanovení selenu a telluru. Ve filtrátě zůstávají cín a antimon, které se dělí elektroliticky; na elektrodě se vyloučí antimon a v roztoku zůstane cín. Cín se potom

isoluje jako surník okyselením roztoku kys. octovou. Toto systematické dělení bylo prováděno 3krát vždy čtyři pokusy současně. Počáteční pokusy nedávaly dobré výsledky; byly ztráty při přenášení sraženin, promývání a objemy roztoků se velmi zvětšovaly. Nejlepší pokus je uveden v tabulce 7, kde v prvním sloupci jsou značky dělených prvků, v druhém jejich navážka, ve třetím, výtěžek v g a v posledním procenta výtěžku.

Tabulka 7.

Výtěžky při systematickém dělení.

	Navážka g	Výtěžek g	%
Sn	0,02	0,0192	96
Sb	0,02	0,0196	98
Se	0,02	0,0164	82
Te	0,02	0,0184	92
Mo	0,02	0,0152	76

Výtěžek Mo je podle očekávání jen 76% u Se a Te je nižší patrně vlivem nedostatečné redukce a u Se částečným vytěkáním. Výtěžky Sn a Sb jsou uspokojivé.

Oddělování sraženin od filtrátů se provádí odstředováním, jest při tom však třeba dbát aby se příliš nezvětšoval objem a tím nezředovaly obsažené látky, které lze potom těžko stanovit.

Nejobtížnějšími kroky v tomto schématu je upravení původně siroamoniakálního prostředí po předpokládaném dělení lehkých kovů platinových na kyselé vhodné ke srážení molybdenu. Celé toto schema bude ještě zevrubně zkoumán za použití radioaktivních isotopů.

Polarografická stanovení.

Polarografická metoda pro své četné výhody našla v naší práci mnohé uplatnění. Aby byla polarografie lépe využita bylo provedeno pro zacvičení nejdříve polarografické praktikum a potom teprve se užívalo polarografie v praktické analýze. Proto ve sdělení je referováno o jednotlivých polarografických stanoveních a v dodatku o polarografickém praktiku. K sledování oddělení jednotlivých prvků bylo vypracováno několik postupů stanovení vhodných pro naši práci.

Prvním úkolem, který se naskytl bylo zjistit možnosti polarografického stanovení selenu a telluru. Po prostudování literatury /7/ bylo nejdříve hledáno vhodné prostředí. Analyticky nejvhodnější pro naše potřeby bylo prostředí amoniakální, v němž lze získat dobře zhodnotitelné křivky. Tellur se redukuje při potenciálu $-0,7$ V v jediné vlně. Na difusním proudu se vytvářela maxima způsobená nečistotami v základním elektrolytu i v telluru samotném. Čištění všech látek se podařilo snížit tyto závady na přijatelnou mez. Roztok určovaného telluru nesmí být příliš kyselý aby nezneutralisoval amoniak a nevytvořil slabě kyselé prostředí, z něhož je vylučování telluru složitější a pro praktickou analýsu méně výhodné. Musí se tedy roztok telluru před analýzou upravovat.

Selen se projevuje v amoniakálním prostředí rovněž jedinou vlnou při potenciálu $-1,5$ V těsně před únikem galvanoměru. Dává však dosti velkou prodlevu na křivce, aby mohla být odečtena výška difusního proudu. Velká vzdálenost vylučovacích potenciálů selenu a telluru umožňuje jejich současné stanovení. Tak se podařilo zjistit v $0,1$ ml daného roztoku 10μ telluru, selenu však až 25μ . Ostatní prvky přítomné v roztoku tomuto stanovení nevadí.

Stanovení antimonu a cínu bylo prováděno v prostředí kyselého vinanu draselného v inertní atmosféře. Antimon se redukuje /8/ jedinou vlnou při potenciálu $-0,3$ V. Cín se projevuje ve dvou vlnách, jedné anodické při $-0,3$ V a

druhé katodické při $-0,5$ V. Toto prostředí bylo voleno proto, aby při stanovení cínu a antimonu neinterferovali jiné prvky. Antimon lze zachytit při koncentraci 20μ ve $0,2$ ml roztoku a cín $30-40 \mu$ v $0,3$ ml roztoku.

Stanovení molybdenu po provedení několika orientačních zkoušek /9/ byla prováděna v prostředí kys. citronové a sírové a byly získány velmi pěkné křivky vhodné pro naše stanovení. Podrobněji polarografické stanovení studováno zatím nebylo.

Úvodní pokusy s aktivitou.

Prvním aktivním isotopem k ověření našich výsledků byl antimon 124.

Tento isotop o poločase 60 dní měl k 6.XI., kdy se s ním začalo pracovat aktivitu 2,86 mc. Rozpuštěním byl získán roztok obsahující 28,6 μ c v ml. Z tohoto roztoku byly připraveny roztoky 10x a 100x zředěnější používané již v práci.

Tak bylo sledováno srážení antimonu sirovodíkem a odebírány vzorky před srážením, z filtrátu po srážení a z roztoku ve kterém byla srážena a rozpuštěna. Dále byla sledována elektrolyza antimonu samotného i spolu s cínem. Nakonec bylo provedeno systematické dělení všech pěti prvků a sledován při tom aktivní antimon.

U všech těchto pokusů bylo dosaženo přibližně očekávaných výsledků. Hlavní účel těchto pokusů byl ten, aby se pracovníci seznámili prakticky se zvláštnostmi práce s aktivitou, aby byly vyzkoušeny aparatury a přístroje, eventuálně doplněny dalším studiem potřebné vědomosti. Podle zkušenosti byla učiněna řada opatření v laboratoři a provedeny přípravy pro další práce.

Velkou překážkou je každé značná poruchovost a nestálost reduktorů a nedostatek Geiger-Müllerových trubic a olověných kontejnerů, který brzdí tempo práce.

Poněvadž další isotopy nejsou k dispozici, byla studována aktivační analýza 110 k přípravě aktivních isotopů Se, Te a Mo pomocí urychlovače. Splní-li urychlovač požadavky a očekávání na něj kladené bude zde další možnost práce s aktivními isotopy.

Stručnou představu o dosud prováděných pokusech dávají následující tabulky. V tabulce sledování srážení antimonu sirovodíkem je v prvním sloupci označení vzorků. V dalším je uveden počet impulsů za minutu roztoků antimonu před srážením sirovodíkem. Třetí sloupec ukazuje, že ve filtrátech po oddělení sráženy Sb_2S_3 nebyla zjištěna po odečtení nulového chodu žádná aktivita. Další sloupec udává aktivitu vzorků z roztoků získaných rozpuštěním Sb_2S_3 v polysulfidu

amonném. V posledním sloupci je zanesen výsledek měření filtrátů po opětném vysrážení antimonu okyselením siroamoniakálních roztoků. Srovnání druhého a čtvrtého sloupce ukazuje nepřesnosti vzniklé vinou reduktorů, a přepočítáváním počtu impulsů na celkový objem. Třeba poznamenat, že nebyl k dispozici žádný standart, pomocí něhož by se mohly výsledky upravovat. Třetí a pátý sloupec ukazuje dokonalost kvantitativního stanovení a oddělení antimonu sirovodíkem.

Tabulka 8.

Sledování srážení antimonu sirovodíkem.

Vzorek	Před srážením imp./min.	Ve filtrátu imp./min.	Po skončení elektrolysy imp./min.	Ve filtrátu po opětném vysrážení vzorku imp./min.
A ₁	6 600	0	8 100	0
A ₂	10 000	0	7 800	0
A ₃	9 000	0	7 480	0
A ₄	6 900	0	8 820	0

Tabulka 9.

Sledování elektrolysy antimonu.

Vzorek	Před elektrolysou v celém objemu imp./min.	Po skončení elektrolysy imp./min.	Po rozp.povlaku elektrody imp./min.
E ₁	15 500	0	9 000
E ₂	14 500	0	10 900
E ₃	207 000	43 000	142 000
E ₄	227 000	54 000	90 000

V prvním sloupci je označení vzorků, v druhém aktivita vzorků před elektrolysou a třetí sloupec udává počet impulsů v roztoku po skončení elektrolysy. Poslední sloupec udává aktivitu roztoku v němž byl rozpouštěn povlak elektrody s aktivním antimonem. U vzorků E₃ a E₄ nebylo elektrolysováno dostatečně dlouho, proto v roztoku po skončení elektrolysy byla zjištěna aktivita. O srovnání sloupce druhého a čtvrtého platí totéž co bylo řečeno u srážení sirovodíkem.

Z á v ě r y .

Prováděné pokusy ukázaly možnost dobrého dělení směsi štěpných produktů pomocí sirovodíku. S výjimkou molybdenu lze všechny studované prvky kvantitativně sirovodíkem od prvků ostatních skupin oddělit. Třeba ovšem podotknout, že dělení skutečné směsi štěpných produktů v níž vedle štěpných produktů je řada příměsí z konstrukčních materiálů a z extrakčního procesu bude vyžadovat úpravu navrhovaného schématu. Pro začátek byla směs poněkud zjednodušena a později budou podmínky pro srážení činěny složitější.

Vzájemné dělení jednotlivých prvků bude ještě pravděpodobně upravováno, aby dělení bylo co nejrychlejší a příprava vzorků co nejsnadnější.

Účinnou pomocí bude použití aktivních izotopů, což značně zkrátí dobu analýsy. V podstatě půjde o důkladné ověření navrhovaných schémat za podmínek blízkých skutečné směsi.

Vedle pokusů prováděných popsáním způsobem bude se provádět hned souběžně dělení štěpných produktů z ozářeného uranu za použití nosičů. Podle dosažených výsledků bude se potom řídit další práce.

D o d a t e k .

P o l a r o g r a f i c k é p r a k t i k u m .

Po seznámení s polarografickou aparaturou /6/ byl proveden první polarogram. Byla to registrace proudu procházejícího odporem $100k \Omega$. Podle Ohmova zákona $i = \frac{E}{R}$ je závislost proudu i na napětí E lineární, obrazem je tedy přímka. Ze získaných přímek lze zjistit citlivost galvanometru t.j. zjistit proud, kterým se světelný index ve vzdálenosti $1m$ vychýlí o $1mm$.

Účelem druhého polarogramu bylo vyzkoušet okruh s elektrolytickou nádobkou. Několik ml $0,001n$ KCl bylo nalito do elektrolytické nádoby, zapojena aparatura a zredukována citlivost galvanoměru. Na křivce se objevilo kyslíkové maximum, druhá kyslíková vlna a vlna draslíku. Z průběhu záznamu kyslíkového maxima lze usuzovat na správné tlumení galvanoměru.

Maxima, která se tvoří také u kovů jsou někdy v polarografické praxi nežádoucí, protože většinou měříme difusní proud a v přítomnosti maxima odečítání výšky vlny obtížné. Abychom se jim vyhnuli přidáváme do základního elektrolytu povrchově aktivní látky na př. želatinu a různá barviva, která maxima potlačí. Na polarogramu č. 3 je zaznamenáno potlačování kyslíkového maxima želatinou a Na_2SO_3 . Siřičitan nejen že potlačuje maximum, ale odstraňuje kyslík z roztoku vůbec.

Z Ilkovičova zákona pro difusní proud plyne, že výška vlny závisí také na výšce reservoáru h . Experimentálně bylo zjištěno, že závisí na \sqrt{h} . Tato závislost byla prováděna na polarogramu č. 4.

Na rtuťové kapkové elektrodě dochází k řadě elektrolytických dějů. Na kapkové katodě je to vylučování kationtů, částečná redukce kationtů, redukce aniontů i nedisociovaných molekul. Jedním z příkladů redukce je redukce kyslíku. Kyslík se nejprve redukuje na hydroperoxyd a hydroperoxyd na vodu. Tato reakce byla zaznamenána na polarogramu č. 5.

Dalším úkolem bylo získat polarografické vlny několika těžkých těžkých kovů, t.zv. polarografické spektrum. Aby bylo možno jednotlivé vlny rozeznat musí být potenciální rozíl $0,01V$. Jestliže je třeba přeměnit potenciál půlvlny, musí se vyřadit

ní rozdíl 60mV. Jestliže je třeba přesně měřit potenciál půlvlny, musí se vylučovací potenciály lišit alespoň o 100mV. Praktické měření půlvlnového potenciálu bylo prováděno na polarogramu č. 8. Při tomto měření se užívá té vlastnosti thallia, že se vylučuje ze všech elektrolytů při potenciálu -0,5V. K určení přesného rozložení napětí mezi jednotlivými abscisami používáme Westonova článku.

První analýza byla prováděna při stanovení Cu a Zn v mosazi. První polarogram obsahoval t. zv. kalibrační křivky, kde bylo užito Cu i Zn ve známých koncentracích. Výšky vln v mm a množství Cu a Zn v mg byly pak vyneseny do grafu. Pomocí těchto grafů bylo pak z výšek vln Zn a Cu z mosazi usuzováno na jejich obsah v daném vzorku.

Pokračováním polarografické praktika byla anodická depolarisace chloridovými ionty. Dochází k anodické reakci, při níž rtuťové ionty, které jdou do roztoku se srážejí chloridovými ionty na povrchu kapkové elektrody na kalomel. Při tom vzniká anodická vlna omezená difusním proudem chloridových iontů.

Jiným případem anodických vln je oxydace kys. askorbové na dehydroaskorbovou.

Máme-li zaregistrovat vlny dvou nebo několika prvků, jejichž vylučovací potenciály se liší o méně než 100mV, pomáháme si převedením jedné složky do komplexu a tak se její vylučovací potenciál posune na negativnější. Takovéto odlišení bylo prováděno při dělení vln thallia a olova. Zalkalisováním roztoku olovo vstupuje do komplexu a jeho vlna se posouvá od potenciálu -0,5V k -0,8V.

Posledním cvičným polarogramem byla Brdičkova serologická reakce, která má význam zejména v lékařství. Bílkoviny se projevují katalyticky v amoniakálním prostředí za přítomnosti dvojmocného a trojmocného kobaltu a na polarografické křivce se objevuje charakteristická dvojlina.

L i t e r a t u r a .

- 1/H.B.Knowles: Bur.Standards J.Research 2,1-7,1932.
- 2/Ch.D.Coryell,N.Sugarman : Radiochemical Studies : The Fission Products.
New York 1951.
- 3/O.Tomíček : Kvantitativní analyza.Praha 1954.
- 4/A.Jílek,J.Koča : Vážková analyza a elektroanalyza.Praha 1951.
- 5/J.H.Křepelka : Kvalitativní chemická analyza.Praha 1947.
- 6/J.Heyrovský,P.Zuman : Úvod do praktické polarografie.Praha 1953.
- 7/J.J.Lingane,L.W.Niedrach : J.Am.Chem.Soc.,71,196-204,1949.
- 8/V.Majer : Polarografické rozbory.Praha 1952.
- 9/M.Spálenka : Polarografické metody v metalurgii.Praha 1954.
- 10/Handbuch der mikrochemischen Methoden,E.Broda,T.Schönfeld et alii : Verwendung
der Radioaktivität in der Mikrochemie.Wien 1955.

L i t e r a t u r a .

- 1/H.B. Knowles: Bur. Standards J. Research 2, 1-7, 1932.
- 2/Ch. D. Coryell, N. Sugarman: Radiochemical Studies: The Fission Products.
New York 1951.
- 3/O. Tomíček: Kvantitativní analyza. Praha 1954.
- 4/A. Jílek, J. Koča: Vážková analyza a elektroanalyza. Praha 1951.
- 5/J. H. Křepolka: Kvalitativní chemická analyza. Praha 1947.
- 6/J. Heyrovský, P. Zuman: Úvod do praktické polarografie. Praha 1953.
- 7/J. J. Lingane, L. W. Niedrach: J. Am. Chem. Soc., 71, 196-204, 1949.
- 8/V. Majer: Polarografické rozborý. Praha 1952.
- 9/M. Spálenka: Polarografické metody v metalurgii. Praha 1954.
- 10/Handbuch der mikrochemischen Methoden, B. Broda, T. Schönfeld et alii: Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Wien 1955.