

srдца a ciev je hlavnou príčinou úmrtí. Otázka boja proti rakovine nie je len problémom lekárov, ale o tento problém sa musia zaujímať i širšie kruhy biologov, biochemikov i organických chemikov. Osvojením si teórie dialektického materializmu a opierajúc sa o učenie geniálneho Pavlova, intenzívnou prácou našich vedeckých pracovníkov môžeme i my, občania ľudovodemokratickej republiky, prispieť príslušnou časťou na odstránenie tejto pohromy ľudstva.

## Vývoj elektrografie a její použití v hutnické praxi\*)

RUDOLF JIRKOVSKÝ

### I. Počátky elektrografie.

Rychlé tempo dnešní techniky vyžaduje v hutnických provozech, aby chemik dodal výsledky rozborů v nejkratší době po dodání vzorku do laboratoře, neboť provoz čeká mnohdy netrpělivě, aby mohl na podkladě analyzování do hutnického procesu a zlepšit tak jakost výrobku.

Z tohoto hlediska je každá nová metoda, která zjednodušuje postup analýsy, vítána.

Takovou metodou, která dovoluje provést analýsu za velmi krátkou dobu, během několika minut, ba možno říci někdy během několika vteřin a to dokonce bez porušení analyzovaného vzorku, je metoda elektrografická.

Tato metoda se zrodila před 20 lety na Vysoké škole báňské v Příbrami v ústavu teoretického hutnictví a říkáme jí podle objevitele Glazunovova elektrografická metoda.

V té době hledal Glazunov nějaký jednoduchý způsob k reprodukci makrostruktury kovových vzorků. Jelikož se tehdy právě zabýval zákony elektrolysy, byla jeho pozornost zaměřena k využití elektrolysy pro zajištění fázové heterogenity vzorku, neboť mu bylo jasné, že každá fáze musí mít svůj vlastní potenciál a tudíž také svou rozpustnou tensi.

Použil tedy k zobrazení makrostruktury principu anodického rozpouštění kovů a po veliké řadě pokusů vznikla elektrografická metoda.

Je to metoda elektrografická, kde katodou je hliníková deska, anodou zkoumaný vzorek a elektrolytem citlivé činidlo, jímž je napuštěn reagenční papírek.

Po zapojení proudu vysílá anoda své ionty do roztoku a ty při průchodu vlhkým reagenčním papírkem ke katodě dávají s elektrolytem na papírku barevnou reakci, která je jednak důkazem přítomnosti jednotlivých prvků ve vzorku, jednak může být obrazem makrostruktury.

Chceme-li tedy obdržeti makrostrukturu nějakého kovu, řekněme profilu železné kolejnice, vyleštíme vzorek stejným způsobem jako jej

\*) Přednesené v Spolku chemiků na Slovensku, skupine Čs. spol. chemickéj pre Slovensko v Bratislave v januári 1951.

lešíme pro určení makrostruktury podle **Baumana**, přiložíme na papír navlhčený ferrokyanidem draselným, který leží na hliníkové desce a spojíme s kladným pólem.

Ionty železa, které přecházejí do roztoku, zabarvují reakční papírky berlínskou modří. Kdyby byl vzorek úplně stejnorodý, dostali bychom homogenně zabarvenou modrou plochu. Ježto vzorek nebývá nikdy homogenní, dostaneme zobrazení struktury našeho vzorku.

Nestejnorodost zbarvení různých míst otisku jest odvislá od různého potenciálu různých částí vzorku.

Je samozřejmé, že do elektrolytu přecházejí nejdříve ony části anody, které mají větší potenciál. Částičky strusky a vměsků zůstávají úplně bílými, partie s nižším potenciálem jsou zbarveny slaběji.

K získání pěkného obrázku makrostruktury je ovšem třeba určitého cviku a některých opatření. Reagenční papírek nesmí být ani příliš vlhký, ani příliš suchý. Aby vzorek lépe přilnul k reagenčnímu papírku, **podkládáme jej několika lístky filtračního papíru navlhčeného roztokem nějakého elektrolytu (NaCl, KNO<sub>3</sub>).**

Při práci se vzorky železa, oceli a mědi používáme papírků ferrokyanidových, železo dává obrázek modrý, měď hnědočervený, pro nikl je nejlepší papírek dimethylglyoximový, který červená, pro stříbro papírek dvojhromanový atd.

Je samozřejmé, že první obrázky se nám nepodaří, budou buď příliš tmavé, rozpité, anebo na nich nebude nic. Po určité praxi však dostaneme pěkné obrázky makrostruktury a bezvadné **elektrootisky.**

Elektrografický způsob zobrazování makrostruktury je jednoduchý, rychlý a lacinější než jakoukoliv jinou metodou (Baumann, Heyen).

Glazunovův postřeh ihned vytušil, že získaný obrázek nepodává jen místa mechanických vměsků a vycezenin, ale že je zároveň chemickým důkazem přítomnosti různých kovů a proto dalším rozvojem tohoto způsobu byl **pužití elektrografické metody pro účely analytické.**

Na tomto poli jsem pracoval od počátku s profesorem **Glazunovem** a aplikoval jsem elektrografickou metodu nejprve na **určení kobaltu a niklu v ocelích**, kteroužto práci jsem publikoval v Chemických listech v roce 1931 a později jsem se **pokusil o elektrografické určování prvků v nerostech**, pokud tyto byly vodivé (tedy v sírnících a sírných solích) i o **reprodukcii makrostruktury rudních sírníkových žil** a podařilo se mi vyřešit obě práce s úspěchem.

## 2. Pracovní technika.

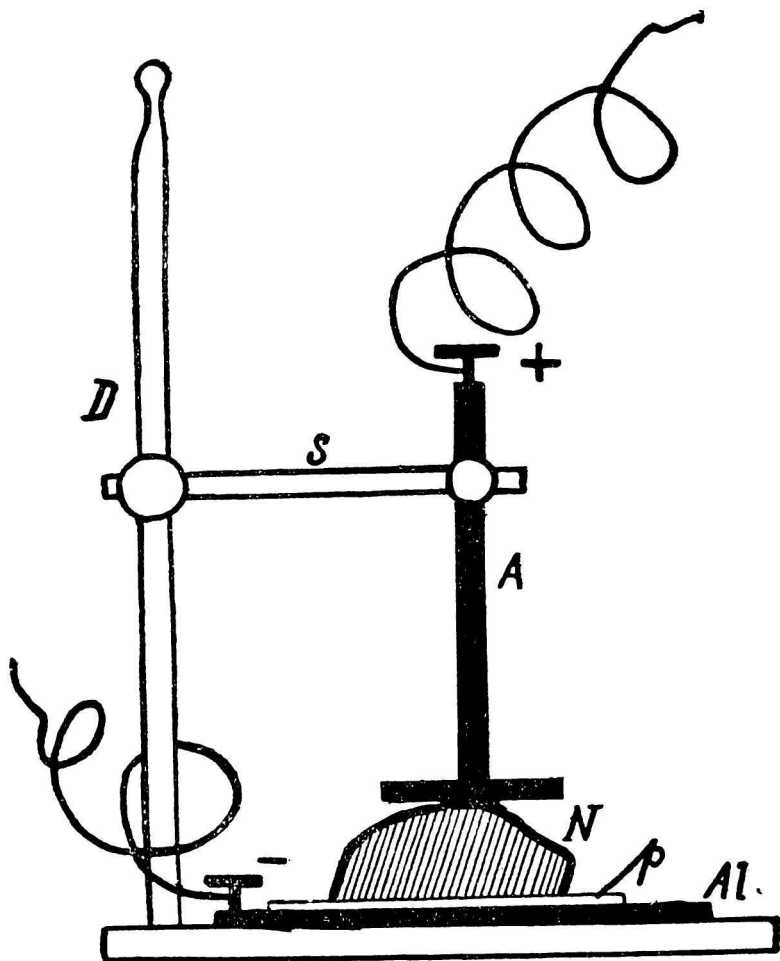
Chci poukázat všeobecně na problémy, s nimiž jsem se při analýze hlavně slitím setkávali, a jaké potíže se zde naskýtalý a jak se postupně vyvíjela pracovní technika elektrografie.

Původní zkoušky elektrografické prováděl **Glazunov** na **železné desce** jako katodě. Jelikož tato reagovala s četnými činidly, jimiž byly napuštěny reagenční papírky, podkládal tyto jakousi poduškou vrstvičky filtračních papírů, která měla ještě jeden účel a význam, totiž lepší, elastické přilehnutí nabroušeného vzorku při reprodukci makrostruktury.

Já sám jsem již použil jako katody desky hliníkové, která je málo reaktivní a dobře se osvědčila.

Stejně potíže byly s papírem, ze kterého jsme vyráběli reagenční papírky. Na filtračním papírku se otisky příliš rozpíjely. Jako nejlepší se osvědčil neklížený papír tzv. bankovní a celofán tloušťky asi 0,1 mm, který po delší době dobře nasákne specifickým činidlem, dovoluje pronikání iontů, lépe přilne ke vzorku, takže otisky jsou přesnější a jasnější.

Ve výzkumných laboratořích Aluminium Co. of Amerika v New Kensingtonu užívají podle zprávy v Metal Progressu k elektrografickým zkouškám papír s gelatinovou vrstvou, v níž je difuze celkem bezvýznamná, takže dostávají velmi ostré otisky kovových nečistot nebo pórů.



Obr. 1. Původní elektrograf.

Také pokud se týká máčení papírků se vyvinula časem odlišná technika.

Původně jsme máčeli papírky nastříhané na velikost asi  $4 \times 6$  cm v porcelánových miskách v citlivých činidlech pro jednotlivé prvky. Papírky jsme osušili na filtračním papíru a používali polovlhké k práci.

Později jsme vyráběli reagenční papírky **do zásoby**. Po impregnaci jsme je usušili a schovali do krabičky a před použitím jsme je jen ovlhčili nějakým elektrolytem na př. chloridem amonným.

Tímto způsobem jsme chtěli dosáhnout toho, aby bylo možno provést rozbor jakékoliv slitiny bez delší přípravy papírků.

Dnešní technika přípravy reagenčních papírků je odlišná. Papírek se napojuje jen neutrálním roztokem elektrolytu ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) a teprve **po expozici** přikápneme citlivé činidlo. Co nás svedlo k této změně? Fakt, že mnohdy docházelo k rozkladu činidla procházejícím proudem a vzniklé zabarvení vedlo k falešné interpretaci.

Tento postup má tu výhodu, že můžeme vyvolati různá místa téhož otisku různými činidly, což má význam zejména při analýse komplikovanějších slitin.

Nyní je třeba sledovati otázku, do jaké míry je možno **převést při anodickém rozpouštění do otisku** současně kovy ušlechtlejší a méně ušlechtilé.

V některých případech použijeme s výhodou maskování prvků. Na př. při určení Ni Čugajevovým činidlem, maskujeme Fe kyselinou vinnou.

Také změnou voltáže dosáhneme toho, že z několika kovů reaguje pouze jeden, jestliže se jejich rozpouštění tense liší značně od sebe.

Zde je třeba rozeznávati dva základní případy:

1. kovy dávají spolu **pouze mechanickou směs**,
2. kovy tvoří **tuhé roztoky**.

V prvním případě dosáhneme změnou voltáže oddělení kovů, v druhém nikoliv.

Proto se doporučuje při provádění elektrografických zkoušek použít raději vyšší voltáže, takové, aby veškeré kovy přítomné ve slitině mohly přejít do elektrolytu. K tomu stačí 10—12 Volt.

Jinou potíž máme s kovy, které se stávají snadno pasivními, jako na př. W, Cr a pod.

Ve speciálních ocelích pak jsou to zase karbidy Mo, Cr, V a pod., které jsou anodicky nerozpustny a lze počítat jen s kovovou fází těchto prvků v oceli.

### Jakých používá elektrografie chemických činidel?

Vyhledáváme takové reagenty, které dávají pokud možno specifické reakce, charakteristické pro určitý kov, pěkně barevné. Je třeba, aby byly také tyto reagenty dostupné a laciné.

Velmi často obracíme dnes zřetel k reagentům organickým, jichž používá Feigl v kapičkové analýse. Jejich vadou je, že jsou drahé a dají se těžko běžně opatřit.

Při nejnovějším způsobu techniky, kdy napouštíme reagenční papírky jen elektrolytem, nejčastěji 5%  $K_2SO_4$  nebo 5%  $KNO_3$  nebo  $KCl$  a citlivé činidlo jen kápneme na exponovaný papírek, pracujeme velmi úsporně a můžeme si dovolit i cennější reagentie.

Máčení celých papírků v roztoku citlivého činidla, anebo vyvolávání exponovaných papírků v činidle je značně neekonomické.

V některých případech se mu ovšem nevyhneme, na př. při zobrazení makrostruktury.

Uvádím pro ucelení obrázku alespoň několik činidel, která se dobře při elektrografických zkouškách osvědčila:

| Prvek | Elektrolyt | Činidlo na vyvolávání              | Barva                 |
|-------|------------|------------------------------------|-----------------------|
| Fe    | 5% $KNO_3$ | 5% $K_4Fe(CN)_6$                   | modrá                 |
| Cu    | 5% $KNO_3$ | 5% $K_4Fe(CN)_6$                   | hnědočervená          |
| Cu    | 5% $KNO_3$ | benzoinoxim<br>rubeanovodík        | zelená<br>zelenočerná |
| Ni    | 5% $KNO_3$ | 1% dimethylglyoxin                 | třešňově červená      |
| Pb    | 5% $KNO_3$ | 1% $K_2Cr_2O_7$ octová<br>10% $KJ$ | žlutá<br>žlutá        |
| Sn    | 5% $HCl$   | kakothelin                         | fialová               |
| Ag    | 5% $KNO_3$ | $K_2CrO_4$                         | oranž. červená        |
| Al    | 5% $KNO_3$ | alizarin, alumon                   | červená               |
| Mo    | $KNO_3$    | ethylxanthát + $H_2SO_4$           | purpurová             |

V úvahu bereme také tlak na vzorek, který má vliv na intenzitu otisku. Silný tlak vytlačuje reagentii z papírku, takže je potom slabší otisk. Je-li tlak slabý, není otisk dost jasný. Tlak musí být také stejnoměrný, jinak je část obrázku příliš intenzivní, část sotva zratelná.

Navlhčení reagenčního papírku má být přiměřené, papírek nemá být ani příliš mokrá, ani vysušený. Při správně zvlhčeném papírku je počáteční odpor asi 40  $\Omega$  a vhodná proudová hustota 0,01—0,02 ampérů.

Na změnu odporu má vliv tvořící se sraženina a ubývající reagens papírku. Vytvořenou sraženinou se odpor zvětšuje a zároveň se mění i intenzita proudu, na níž je závislá i intenzita otisku.

Doba elektrografické zkoušky bývá 10 — 60 vteřin.

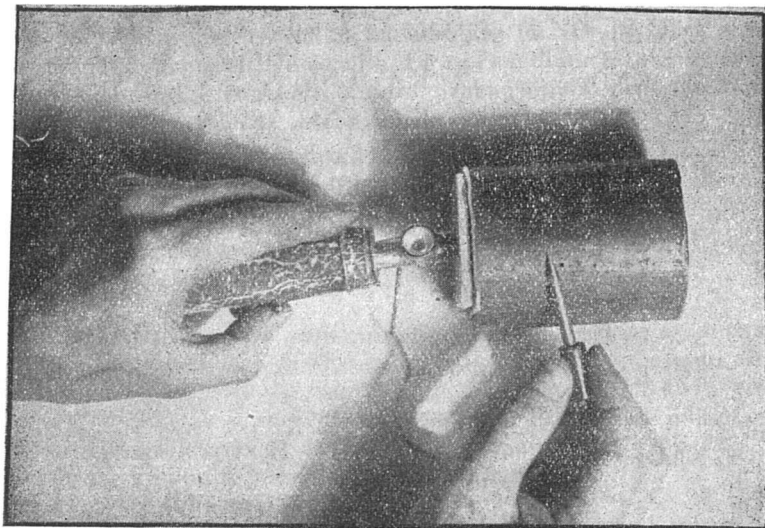
### 3. Vývoj elektrografické aparatury.

Jak jsem předeslal již v úvodu, používal Glazunov při prvních pokusech železné desky a anodové svorky drátu.

Při analýsě minerálů a reprodukci struktury rudních žil jsem použil hliníkové destičky, hřebíku a Palaba baterie. Tak jednoduchým přístrojem byl elektrograf.

Později jsem použil **desky hliníkové** upevněné na dřevěném stojánku a jako anody mosazného kontaktu s terčem, posunovatelným po nosiči stojanu. Zdrojem proudu byl 12 voltový akumulátor. K němu jsem připojil dodatečně ještě **voltmetr, ampérmetr a rheostat**.

Když jsem byl v roce 1933 na vídeňské universitě u prof. Fritze Feigla, zkonstruoval jsem tam **první elektrograf**, který měl dvě vyměnitelné katodové destičky (olověnou a hliníkovou) a **dvě anody**, jednu terčovou pro elektrografii kovů a slitin, druhou ve formě kovového ocelového štětce pro elektrografii nerostů. Zdrojem proudu byla baterie ruční svítilny.



Obr. 2. Vondráškova elektrografická lampička.

Obrázek tohoto elektrografu a popis metody jsem tehdy napsal Feiglovi pro jeho knihu „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“, kterou právě vydával a tak se rozšířil princip elektrografické metody rychle touto knihou do chemických laboratoří celého světa.

Glazunov podal zprávu o metodě na VIII. Congressu Chimie Industrielle ve Štrasburku v roce 1928 a na IX. Congressu v Barceloně roku 1929.

Feiglova recenze elektrografické metody způsobila, že jsem dostal řadu žádostí o zaslání elektrografu. Z Itálie se hlásí prof. **Luca Palasciano** z university v Bologni, z SSSR prof. **Poluektov** z Oděsy, z Německa prof. **Friedrich Müller**, z techniky ve Vídni **Helmuth Fritz** a **Niessner**.

V Americe propaguje elektrografickou metodu **Hruška** a prof. **Hynes** z Fordhamské university v New Yorku, dále **Clark** a **Hermance**, **Huntera**, **Churchil** a **Mearse**, ve Švýcařích **Gutzeit**, ve Španělsku **Jimeno**, **Bernal** a **Ibarez**, v Anglii **Calamari** a **Hubata** a celá řada jiných autorů.

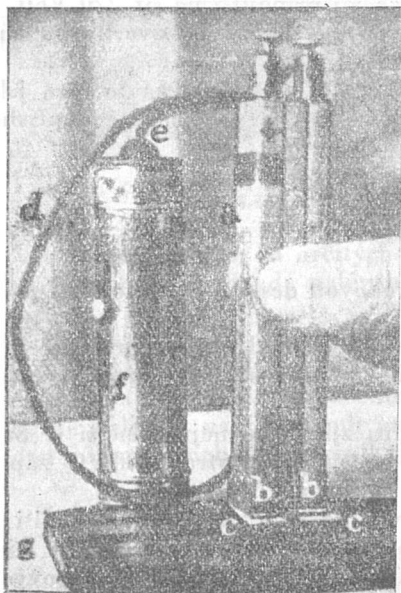
U nás se zabývali elektrografickou analysou vedle Glazunova a mne, Krívohlavý, Teindl, Ježek, Hummel, Hála, Havlíček, Lauda, Jeníček a jiní.

Tento zájem vedl k dalším konstrukcím a úpravám elektrografu. Inž. Vondrášek sestrojil t. zv. elektrografickou lampičku. Je to normální tubová kapesní baterie, na níž je našroubována místo žárovky katodová destička s kontrolní žárovkou v noze katody a anodický dotykový hrot je vveden izolovaným drátem přímo z baterie. Při dobrém kontaktu a správném provedení elektrografické zkoušky při konečném zapojení okruhu kontrolní žárovka svítí.

Používá se k určování složení velkých odlitků a součástí těžkých strojů.

Nový typ elektrografu sestrojil rada puncovního úřadu v Praze Ing. Miloš Hála, který používá jako elektrod hliníkových plíšků, které však nejsou pod sebou, nýbrž vedle sebe, vzdáleny od sebe 4 mm. Proud se zapojuje tlačítkem a zkouší se jím slitiny drahých kovů na pruběřském kameni, neboť črty slitin drahých kovů jsou jakožto tenké kovové proužky elektricky dobře vodivé.

K rozlišení zlata a stříbra se mu osvědčil benzidin, který dává po 5 — 10 vteřinách se zlatem modré zbarvení papírku pod katodou, ale se stříbrem reaguje až po 25 vteřinách.



Obr. 3. Háluv elektrograf.



Obr. Elektrografický obrázek rudniny s nikelinem.  
Černé partie jsou žilky nikelinu.

Za války byl sestrojen v Americe „Portable Elektrographic Kit ve Philadelphii za 45 dolarů. Je to malá bednička, v níž v levé polovině je suchý článek a nad ním hliníková čtvercová katoda a voltmetr. Anoda je vyvedena šňůrou a má svorkový a terčový kontakt. V pravé polovině jsou v šachovnicových přepážkách kapačky s citlivými čidly na jednotlivé prvky.

Na víku bedničky je legenda se seznamem prvků, které lze tímto elektrografem určit a jaké se vytvoří zabarvení na papírku. Zásoba papírků a lahvička s elektrolytem jsou v první dlouhé přihrádce bedničky.

V reklamě uveřejněná v „Analytical Chemistry” poukazuje firma, která tento přenosný elektrograf vyrábí, na knihu Feiglova, kde je metoda popsána.

Americké elektrografy mají jednu zvláštnost, je k nim totiž připojena zkušební vzorkovnice t. zv. „Test Block”. Je to 18 vzorků prvků, Ag, Pb, Cu, Cd, Bi, Sn, Co, Ni, Fe; Mn; Cr; Al; Zn; W; Mo; Mg; Be; Si, které jsou zality odděleně do isolační hmoty, ale na horní straně vzorkovnice vodivě spojené.

Při rozboru neznámého vzorku si uděláme nejprve otisky čistých kovů ze vzorkovnice, po nichž pátráme, abychom měli srovnávací testy.

Během dvouletky jsme pracovali na zdokonalení elektrografické metody v ústavu analytické chemie na VŠB a sestrojili jsme přenosný elektrograf typu Glazunov-Jirkovský, který je v malé bedničce, účelně uspořádán tak, že má suchou baterii, ale lze jej připojit i na síť 220 Volt, je opatřen voltmetrem, destičkou hliníkovou a terčovou i svorkovou anodou.

Při tom pro výrobu těchto elektrografů je dbáno na to, pro jaký účel bude elektrograf sloužit a podle toho bude vybaven teprve příslušnou sádkou reagensů.

Speciální sádka reagensů bude

- pro rozbory ocelí,
- pro rozbory barevných kovů.
- pro rozbory nerostů.

Speciální elektrograf s velkou katodovou deskou pro zkoušení porosity kovových povlaků atd.

Další zlepšení elektrografické metody přinesl Ing. příbramské huti Havrlík, který řešil otázku manipulační pohotovosti a pracovní rychlosti elektrografické metody.

Zkouškami s různými druhy papíru zjistil, že nejvhodnější je bankovní neklížený papír, u něhož stačí smočít jednu stranu, aby v zápětí vlivem kapilarity prolнула kapalina i na stranu druhou.

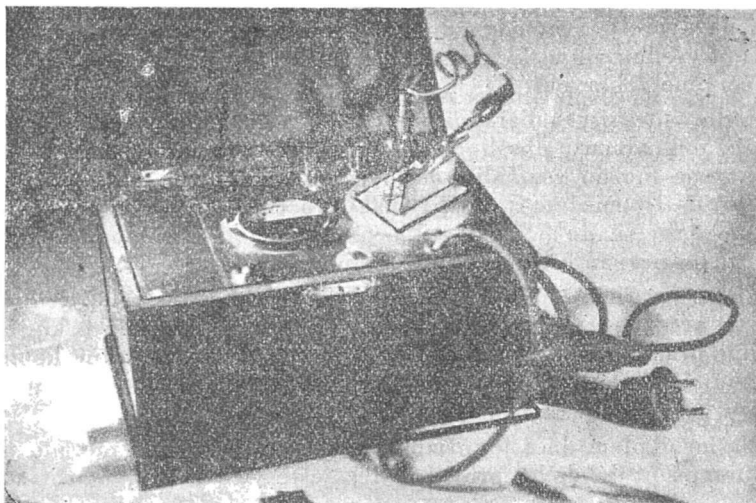
Reakční papírky lze také připravit předem do zásoby a baliti je na př. po stovce do celofánových nebo staniolových obalů, nebo z nich vytvořit trhací bloky nebo svinuté pásy jako u papírků lakmusových, nebo u pH-papírků.

Konali jsme v tomto směru pokusy a dospěli k tomu, že některé reagenční papírky jsou trvalé, jiné pozbývají časem účinnosti a kazí se.



Řada prací, které nyní provádíme, směřují k odstranění expozičních papírků a k zavedení papíru s želatinovou vrstvou, případně k výrobě speciálních celofánových svitků pro určování jednotlivých prvků.

Zbývá ještě řešení druhého požadavku, pracovní rychlosti. Havrлік ji řešil tím, že se snažil jediným zapojením proudu, jedinou expozicí, jak říkáme, provést celý rozbor slitiny najednou. Rozděлил reagenční papír parafinovými linkami na řadu úzkých proužků. Každý pruh pak napustil jiným citlivým činidlem a získal tak reakční pásy, na nichž při expozici slitiny dostal řadu barevných proužků, odpovídající reakcím jednotlivých kovů, obsažených ve slitině a nazval tento způsob analýsy elektrografickým spektrem.



Obr. 4. Přenosný elektrograf Glazunov-Jirkovského.

Je tedy možno za určitých podmínek provést celý kvalitativní rozbor najednou a odpadá nalévání roztoků do misek, máčení i sušení papírků.

Havrлік navrhl i technický způsob výroby těchto svitků.

Bližšími zkouškami jsme poznali, že je lepší připravit svitek pro elektrografická spektra máčením úzkých proužků papíru, které se souběžně nalepují na širší pruh papíru vedle sebe s mezerou asi  $\frac{1}{2}$  až jeden milimetr, neboť pak vznikají čisté otisky.

#### 4. Elektrografická metoda v praxi.

Pro svou jednoduchost a široké možnosti má dnes elektrografická metoda značný okruh použití a proniká do všech oborů kovohutnictví, do ocelářského průmyslu i do analytických laboratoří nejenom u nás, ale v daleko větší míře v cizině, zejména ve Spojených státech amerických, jak se o tom ještě zmíním.

1. Především lze použití elektrografické metody jako **metody analytické** pro rychlé kvalitativní určování jednotlivých prvků v kovech a slitinách a to za různých účelem.

Velmi často se naskytá v ocelárnách problém **rychlé identifikace** nebo rozlišení ocelí uhlíkatých od legovaných ať již při **záměně hotových výrobků** nebo poloproduktů, či při **třídění** nebo **přejímání materiálu** nebo **třídění ocelových odpadků** nebo šrotu. Tedy zvláště ve skladištích materiálu, na celnicích a v odděleních pro nákup a přejímání materiálu.

V těchto případech jde hutím a železárnám velmi často jen o rychlé kvalitativní stanovení určitého prvku.

Nejčastějším problémem bývá **třídění ocelových odpadků obyčejné uhlíkové oceli a oceli niklové**. S přenosným elektrografem lze pracovat přímo na dvoře u hromady odpadu. Dimethylglyoximové papírky s přídavkem kyseliny vinné k vázání železa nám dávají s niklovou ocelí **třešňově červené zbarvení**.

Podle intenzity zbarvení po deseti až dvaceti vteřinách můžeme přibližně odhadnouti obsah Ni v oceli, takže rychlou elektrografickou zkouškou je možno roztržiditi ocelové odpadky nejen na **ocel normální a niklovou**, ale můžeme oddělit **nízkoprocentní niklovou ocel** pod 1 % niklu do 3% Ni, do 5% Ni atd., což má při třídění pomíchaných výkovků nebo neznámých odlítků velikou cenu.

Elektrografický způsob určování Ni v ocelích je velmi jednoduchý a má tu přednost, že jej můžeme provésti bez porušení vzorku, čímž si ušetříme práci s přípravou vzorku k analýze (vrtání, pilování, hoblování), vyhneme se hledání vhodného rozpustidla, šetříme kyseliny i zdraví laborantů a hlavně šetříme čas.

Naším úkolem dnes je, přizpůsobit elektrografickou metodu pracovnímu tempu ocelářského provozu, t. j. ještě více ji zjednodušit a urychlit.

A není to jen stanovení niklu v ocelích, kterého jsem užil jak, přikladu praktického použití, ale je to řada jiných legur ocelí, které lze běžně touto metodou určovati.

V roce 1931 jsem uveřejnil v Chem. listech způsob určování Ni a Co v ocelích způsobem elektrografickým a rok p<sub>0</sub> té přimáší **Glazunov a Krívohlavý** v „Zeitschriftu für physikalische Chemie“ zprávu o **kvantitativním určení niklu v ocelích cestou elektrografickou** na podkladě t. zv. **elektrografické kolorimetrie**, která vyžaduje, aby elektrograf byl vybaven přístroji pro měření a regulaci elektrického proudu a stopkami pro měření času.

Při přesném dodržení stejné intenzity proudu a stejného času lze srovnávati vzniklé odstíny otisků kolorimetricky. **Stanovení niklu v ocelích je nejjednodušší, neboť karbid niklu je nestálý a rozkládá se. Proto bylo možno předpokládati, že se nikl rozpouští 100 %-ně ve ferritu.**

Množství niklu může býti tímto způsobem určeno v několika minutách, bez porušení vzorku. **Procentový obsah vyčítají autoři buď graficky z diagramu nebo výpočtem.**

Tento první pokus o kvantitativní určení Ni je vedl k nové práci, v níž **interpretovali všeobecné úvahy** a snažili se stanovit podmínky, které vedou ke kvantitativnímu stanovení kovů v ocelích.

Výsledkem kvantitativního určování jest **kolorimetrie**. Aby však bylo možno otisky mezi sebou srovnávat, je nutno přesně dodržovati určité podmínky.

Slitina, již chceme kvantitativně analysovat elektrografickým způsobem, musí představovat tuhý roztok. U legovaných ocelí bývá část prvku (Cr, Mn, Mo) v tuhém roztoku (ve ferritu), ale část bývá vázána na karbid.

Elektrograficky převedeme do roztoku jen část kovu obsaženou v tuhém roztoku, protože karbidy jsou anodicky nerozpustny. Známe-li však koeficient rozložení mezi karbidy a kovovou fází, opravujeme výsledek o určitý koeficient.

Na tomto poli je ještě k vyřešení velmi mnoho složitých otázek, jímž bude nutno věnovat ještě pozornost. V časopise „Chemie“ z r. 1947 se jimi zabývá **Lauda**, hlavně vyčíslováním hodnot elektrograf. kolorimetrie.

Rozvoj a výsledky elektrografických metod do r. 1934 jsem shrnul v rozsáhlejší pojednání v **Mikrochemii**, když jsem byl ve Vídni u **Feigla**.

2. Dále má elektrografická metoda značnou důležitost pro stanovení **jakosti kovových povlaků a jejich porosity** na př. v potravinářství.

Pocínovaný plech může mít mikroskopické rýhy, trhlinky nebo skryté póry v cínovém povlaku. Vlivem vlhkosti se vytvoří mezi oběma kovy elektrický potenciál, železo se rozpouští, do konzervy vniká vzduch a zkazí se.

Elektrograficky lze poréznost cínového povlaku zjistit okamžitě na ferrokyanidovém papíru.

Této otázce věnovali u nás pozornost **Glazunov, Jeníček a Teindl**, kteří studovali pracovní podmínky elektrografického zjišťování porosity nejen kovových galvanických povlaků, ale i porositu **lakových nátěrů kovů**.

V soutěži tvořivosti mládeže (STM) jsme studovali v našem ústavu **poniklování, pochromování, pocínování, pozinkování, pomědění, poolevňování, postříbření i pozlacení** a studovali jsme při tom zároveň vliv základního kovu.

Při dobrém pokovování má být na povrchu povlak jediného čistého kovu, takže elektrografický otisk musí být jednoznačný, neboť základní kov se nemůže anodicky rozpouštět.

Je-li povrch pokovování poškozen, pak přechází do roztoku dříve ionty toho kovu, který má vyšší potenciál. Je-li to kov základní, pak při nejmenším poranění povlaku přechází do roztoku a elektrograficky tuto závalu ihned zjistíme.

Má-li ale základní kov potenciál nižší než kov chránící, přechází do roztoku jen ionty kovu chráněného, i když je vrstvička poraněna.

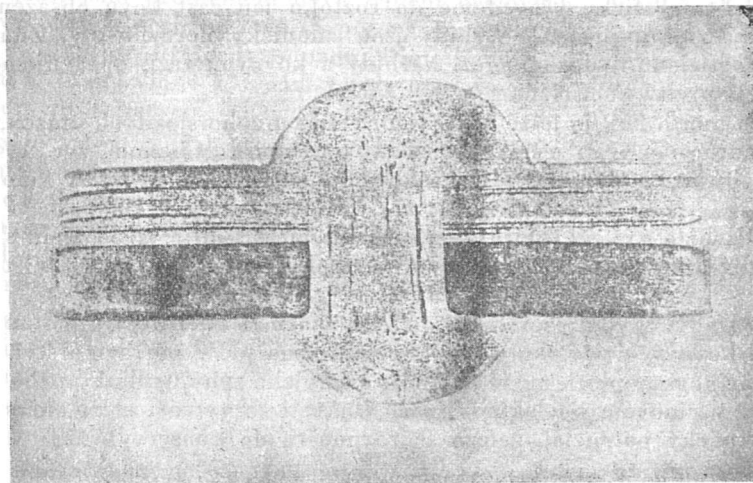
V tom případě kvalitu pokovování nemůžeme kontrolovat.

Jsou-li potenciály kovů blízko sebe, pak přecházejí do roztoku ionty obou současně.

Nejčastěji přichází v úvahu rozlišení zboží **poniklovaného a pochromovaného**, kde základním kovem bývá železo, mosaz nebo bronz.

K důkazu poniklování použijeme papírků dimethylglyoximových, k důkazu pochromování difenylkarbazidu v prostředí kyseliny sírové. Nikl má zabarvení červené, chrom fialové.

Arnold použil pro zkoušení pokovovaného zboží metody elektrografické kombinované s kapičkovými zkouškami, kterýžto způsob se dobře osvědčil.



Obr. 6. Makrostruktura nýtu.

3. Elektrograficky můžeme též provést **kontrolu čistoty kovů** v elektrotechnice. Na př. kontrolu čistoty hliníku pro výrobu elektrolytických kondensátorů, jak ji prováděl Ing. Havrlík.

4. Jindy se jedná o **určení materiálu kovových folií**, zda jsou z cínu nebo hliníku.

Před problém rychlého stanovení povrchu pokovovaných předmětů jsou často postaveni celníci při **vyclívání zboží**. Elektrografické vyšetření povlaku rozhodne v několika minutách, aniž by musel být jediný vyclíváný kus poškozen. Rychlá a levná práce zde může být jen vítána.

5. Elektrografická metoda se osvědčila také při **zkoušení jakosti lakových nátěrů a povlaků kovového materiálu**, které mají chránit kov před korozí. O tomto způsobu použití referují Glazunov s Jeníčkem v čas. *Korrosion und Metallschutz* v r. 1941. V místech, kde jsou náčery porézní nebo porušené, přechází při elektrografické zkoušce kov do roztoku a projeví se barevnou reakcí.

6. O použití elektrografie v **metalografii** jsem mluvil již na počátku. Metalograf ji může použít k informaci o struktuře odlitků, o vměscích a jejich rozložení.

Krásný doklad toho jsou elektrograficky pořízené makrostruktury profilu kolejnic, které byly srovnány s otisky Baumannovými.

7. Elektrografie pronikla také do našich puncovních úřadů a zlatnických dílen, pro než Hála konstruoval speciální elektrograf. Zde je elektrografie zvláště výhodná, neboť lze rozlišit výrobky zlaté a stříbrné od méněcenných napodobenin bez porušení vzorku a lze stanovit i ryzost slitin.

8. Také při výprodeji starožitností nám může být rychlý rozbor elektrografický bez poškození prodávaného předmětu vodítkem k ocenění pravosti drahých kovů.

9. Elektrografie je výhodná též v numismatice, kde můžeme provést rozbor mincí bez porušení vzorku a zhotoviti si zároveň slušné otisky rubu i líce vzácnějších mincí.

10. Pro hutníka má někdy význam stanovení obsahu kovů v prachu z cyklonu a různých čistících zařízení, aby mohl určit jejich zpracování.

Jindy mu jde o zjištění, pracuje-li elektromagnetická separace železa od strusky nebo rozdrčené jaloviny správně.

V obou případech lze použít elektrografie tím způsobem, že na reakční papír nasypeme slabou vrstvu kovnatého prachu nebo strusky. K vůli lepší vodivosti ovlhčíme roztokem chloridu amonného a pak exponujeme na ferrokyanidový papírek.

11. Elektrografické určování minerálů jsem vypracoval před dvaceti lety jako prvou aplikaci Glazunovovy metody. Můžeme ji použít pro všechny nerosty, které jsou alespoň částečně vodivé. V první řadě přirozeně pro kovy, které se vyskytují v přírodě jako ryzí, dále siřníky vzhladu kovového i nekovového a siřné soli.

U nerostů má svou důležitost ten fakt, že je možno provésti analýsu bez porušení vzorku. Často potřebujeme určit nerost velké mineralogické ceny, který se buď vyskytuje jen vzácně, nebo jest vyvinut v krásném tvaru krystalovém a nám se jedná o jeho zachování pro sbírku. Jelikož jest na př. svými fyzikálními vlastnostmi podoben nerostu jinému, může k jeho identifikaci velmi přispět zjištění alespoň jednoho nebo dvou prvků. Jelikož jej nechceme porušit ani zničit, použijeme — je-li vodivý — elektrografické metody.

Jedná-li se nám o zobrazení struktury směsi nerostů v rudné žilovině, pak je ovšem třeba vzorek nabrousiti, event. vyleštiti stejným způsobem jako se děje k účelům chalkografickým.

Částečné sbroušení doporučuji i tehdy, nemá-li zkoušený minerál rovnějších plošek, neboť pak jest práce daleko pohodlnější.

Tak jest možno provést důkaz železa modrým zabarvením na papírku ferrokyanidovém v pyritu, markasitu, pentlanditu (Fe, Ni) S, nikelinu Ni Fe, As, gersdorfitu Fe, Ni, As, S, v arsenopyritu Fe As S a ve všech vodivých nerostech, které obsahují třeba jen stopy železa.

Nikl na papírku dimethylglyoximovém dokážeme třeshňově červeným zabarvením v nikelinu (Ni, As), mileritu (Ni, S), chloantitu (Ni, Fe, Co) aj gersdorfitu.

**Kobalt** určíme modrým zabarvením papírku rhodanidového u **kobaltinu**, **smaltinu** a jiných nerostů. Červené zabarvení pro Fe odstraníme vykoupaním papírku v eteru.

**Měď** dokážeme Hatschetovou hnědí na papírku ferrokyanilovém v **chalkosinu** ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), **covellinu**  $\text{CuS}$ , **chalkopyritu** ( $\text{CuFeS}_2$ ) a jiných.

**Olovo** v **galetinu**, **bournonitu**, **boulangeritu** zjistíme papírky dvojchromanovými — a tak celou řadu prvků  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  atd.

Kromě toho si můžeme pořídit elektrografický **obrázek rudní žiloviny**, obsahující na př. vtroušený **nikelín**, nebo makrostrukturu **příbramské žily olovené rudy**, která obsahuje galenitovou žilku a vtroušený pyrit v křemenu.

## 5. Elektrografie v cizině.

Již na počátku jsem mluvil o zájmu ciziny o elektrografickou metodu hned v počátcích jejího vývoje.

Svou pozornost jí věnovali na **barcelonské universitě** ve Španělsku **Jimeno**, **Bernal** a **Ibarez**, kteří publikovali práci: O reprodukci makrostruktury kovového materiálu cestou elektrografickou.

Prof. **Gutzeit** z **ženevské university** použil s úspěchem elektrografické kolorimetrie k určování kvantitativního množství mědi v dolech v **Katanze** ve střední Africe.

V r. 1942 použili **Calamari** a **Hubata** v Anglii elektrografické metody k rychlému určení **zlata** ve slitinách drahých kovů, v r. 1947 pak ke stanovení molybdenu v oceli.

Je zajímavé, že elektrografická metoda došla zvláštní pozornosti zejména ve **Spojených státech amerických**, jak o tom referuje Ing. Dr. **Jeníček** v **Hut. listech**.

V r. 1931 již byla zavedena v laboratoři **Johna Hrušky**, který ji používal jednak k účelům analytickým, jednak k zobrazování makrostruktury.

O její zpopularizování se zasloužil v USA **Clarke** a **Hermance**, kteří referují v **Ind. Eng. Chemistry** podrobně o úspěšných zkušenostech, které nabyly zavedením elektrografické zkoušky při **provozu telefonních zařízení**, zejména při kontrole kontaktů automatických centrál.

V r. 1942 vyšla v nejrozšířenějším odborném časopise „**Metal Progress**” práce **Hunterova**, **Churchila** a **Mierse**, kteří sledují **elektrografickou analýsu po všech stránkách**, kvalitativní i polokvantitativní i vhodností detekčního materiálu a vedle teoretických úvah provádějí i praktické pokusy na **úmělých kovových nečistotách**, t. j. drobných kovových částicích, zalisovaných do plechu a studují hlavně velikost proudové hustoty, již je na př. třeba, aby  $\text{Cu}$  zalisovaná v horčíkovém plechu přecházela do roztoku a pod.

Dále oceňují výhodnost této metody pro studium **poréznosti povlaků ušlechtlejších** ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  na železe), tak méně ušlechtilých ( $\text{Zn}$  na železe).

Zjistili možnost rozlišování  $\text{Al}$  od duralu, stanovení  $\text{Mo}$  v austenitických ocelích.

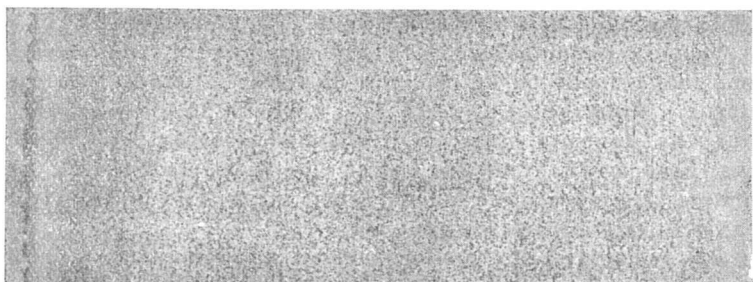
Uvádějí příklad rozdělení různých druhů materiálu (niklu, kuproniklu, chromové a austenitické oceli).

V Australii na universitě v Melbourne použil elektrografické metody v r. 1945 Bowden ke zjištění stop Cu (až miliontiny gramu), již byl potřen různě dokonale ocelový povrch.

Na to, že elektrografická metoda zapustila ve světě pevně své kořeny, ukazuje také studie Zeehova z r. 1947, která přináší schema pro identifikaci kovů a slitin oddolávajících korozi.

Zeeh předpisuje elektrografickou metodu pro určení stříbra ve slitinách Ag—Ni, různých prvků v nízkolegovaných ocelích, Ni, W a Al v ocelích nerezavějících, Ti a Nb v austenitických ocelích.

Feigl zařadil elektrografickou zkoušku, jako standartní zkoušku pro nikl.



Obr. 7. Porosita pozinkovaného plechu.

Elektrografická metoda je zařazena také do přednášek na četných vysokých školách. Na technice v Praze do přednášek z analyt. chemie u kol. prof. Hovorky, na VŠB ji uvádím v těchže přednáškách. Prof. Ježek ji zavedl do praktických cvičení mineralogických a já do cvičení hornických i hutnických z anal. chemie.

Přednáší se také, pokud máme zjištěno, na montanistickém učilišti v Monsu v Belgii, na Akademii Gorniczo-hutniczej v Krakově, prof. Bowdenem v Cambridgi v Anglii a též na universitě v Ženevě.

Glazunovova elektrografická metoda má dnes, jak vidno, značný okruh použití a proniká do všech oborů kovohutnictví a ocelářského průmyslu i do analytických laboratoří a vysokých škol; všude tam, kde je třeba jednoduchosti práce a úspory času.

Výhoda elektrografického rozboru se jeví v tom, že jej můžeme provést bez porušení vzorku, takže není třeba vrtání, pilování, hoblování vzorku, ani jeho rozpouštění v kyselinách, čímž se ušetří nejen čas, ale i chemikálie.

Vývoj elektrografických metod jde rychle vpřed zároveň s vývojem ostatních věd jak teoretických tak praktických a ukazuje, jak uvádí Jeníček, že lze proniknouti do světa i s prací provedenou nejjednoduššími prostředky, jestliže je nesena původními a plodnými myšlenkami.