

POLAROGRAFICKÁ PREHISTORIE

MICHAEL HEYROVSKÝ

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Tento článek je věnován 75. výročí objevu polarografie.

Došlo dne 12. VI. 1997

Polarografie ve své nejjednodušší formě znamená zkoumání roztoků systémem dvou elektrod, jedné polarizovatelné a jedné nepolarizovatelné, z nichž první je tvořena kapající rtuť. Objektivním dokladem polarografického měření je polarizační křivka, t.j. křivka závislosti proudu, protékajícího elektrodami, na napětí na ně vkládaném. Polarografie vznikla, když k měření polarizačních křivek byla použita rtuťová kapková elektroda.

Při vzpomínkách na počátky polarografie Jaroslav Heyrovský zdůrazňoval, že základní elektrochemické poznatky, podmiňující vznik polarografie, existovaly v povědomí přírodovědců již na sklonku devatenáctého století, a že tedy bylo dílem náhody, že polarografie přišla na svět s více než třicetiletým zpožděním. Úkolem tohoto článku je doložit historickými údaji, jaká byla situace v elektrochemii v té době.

Důsledkem epochálních prací J. R. Mayera, J. P. Joulea a H. Helmholtze o zachování energie bylo, že přírodovědci v druhé polovině devatenáctého století měli tendenci vykládat studované jevy na základě přeměn energií. Tuto tendenci nacházíme v obou oblastech výzkumu, které vedly ke vzniku polarografie: ve studiích elektrochemické polarizace i rtuťové kapkové elektrody.

Polarizační křivky

Ve snaze zkoumat přeměnu energie elektrické na energii chemickou francouzský chemik Marcellin Berthelot¹ počátkem osmdesátých let devatenáctého století polarizoval postupně zvyšovaným stejnosměrným elektrickým napětím dva stejné platinové drátky, ponořené do vodného roztoku síranu draselného, a pozoroval, kdy se na těchto

elektrodách začnou vylučovat bublinky plynu. V takto zjištěné hodnotě napětí spatřoval míru energie chemické přeměny síranu draselného na kyselinu sírovou a hydroxid draselný. Ostwaldův asistent a jeho pozdější nástupce na univerzitě v Lipsku, Max Le Blanc, opakoval Berthelotova měření ve zdokonalené úpravě: do polarizačního obvodu zapojil zrcátkový galvanometr a zaznamenával napětí, při kterém začalo docházet ke vzrůstu proudu. Když touto cestou proměřil řadu roztoků^{2,3}, ukázal, že Berthelotův výklad byl mylný, a pro naměřené hodnoty napětí, charakteristické pro každý zkoumaný roztok, zavedl pojem „rozkladné napětí“ (*Zersetzungsspannung*). Pro sledování rychlého vzrůstu proudu následujícího po náhlém zapojení polarizačního obvodu v oblasti rozkladného napětí používal později strunový galvanometr a změny proudu zaznamenával fotografickou cestou na pohybující se citlivý papír⁴.

Na základě výzkumů konaných na berlínské univerzitě o elektřině v mezifázových vrstvách doporučil Hermann Helmholtz^{5,6} při studiu elektrochemické polarizace používat kombinaci velmi malé elektrody (lépe polarizovatelné) s elektrodou o velkém povrchu (hůře polarizovatelnou). Tato Helmholtzova zkušenost byla důsledně využívána v elektrochemických laboratořích Walthera Nernsta na univerzitě v Göttingen. Nernst byl zaujat Le Blancovými výsledky, které ho přivedly k úvahám o elektrochemické období v té době se rozvíjející spektrální analýzy. Tak jeho žák L. Glaser⁷ zkoumal elektrolytický rozklad vody na elektrodě z krátkého platinového drátku, když mu druhou elektrodu tvořil velký platinový plech; E. Bose⁸ zaznamenával polarizační křivky při vylučování kovů přičemž mu jako nepolarizovatelná elektroda sloužil platinový plech, pokrytý platinovou černí, v atmosféře vodíku nebo kyslíku, čili vodíková nebo kyslíková elektroda. Nernst si byl vědom, že proud protékající elektrodami je závislý na difuzi elektroaktivních látek k polarizované elektrodě a proto doporučil Boseovi, aby zlepšil neuspokojivou reprodukovatelnost polarizačních křivek plynulým odvětvováním napětí, vkládaného na elektrody, z Kohlrauschova bubnu, pomalu otáčeného pomocí elektromotoru. Očekával, že tvorba difuzní vrstvy v okolí elektrody tak bude probíhat za lépe řízených podmínek; výsledek však nebyl uspokojivý. Další Nernstův žák N. T. M. Wilshire⁹ zjistil z polari-

začnících křivek, že elektroaktivním iontům přísluší určitá vylučovací napětí, která zůstávají často stejná i ve směsích; naměřené hodnoty však vykazovaly značnou závislost na experimentálních podmínkách. Aby zajistil definovanou tloušťku difuzní vrstvy k získání reprodukovatelných polarizačních křivek, zavedl nakonec Nernst se svým žákem Merriamem¹⁰ rotační elektrodu. Při dostatečně vysokém vloženém napětí dosáhli tak na křivkách dobře definovaný limitní proud úměrný koncentraci elektroaktivní látky a rostoucí se zvyšující se rychlostí rotace elektrody, zcela podle teoretických předpokladů; ukázalo se však, že dokonalá reprodukovatelnost křivek závisí na ještě dalších činitelích. V tom smyslu vyzněly i výsledky pokusů dalšího Nernstova žáka K. Bennewitze¹².

Rtuťová kapková elektroda

Za účelem měření atmosferické elektřiny sestrojil britský fyzik William Thomson jednoduchý přístroj, ve kterém jemně rozptýlené kapičky vody při pádu elektrizovaným ovzduším nabírají elektrický náboj; po dopadu do kovové nálevky se pak kapičky spojují ve větší kapky a náboj je měřen citlivým elektrometrem. Svůj vynález popsal Thomson podrobně v r. 1859 v dopise svému příteli H. Helmholtzovi, a o výsledcích pokusných měření s ním referoval v dopise Michaelu Faradayovi v r. 1860 (cit. ¹²). Toto je pravděpodobně první případ v dějinách přírodních věd, kdy kapky tekutiny byly využity k elektrickému měření.

Rtuťovou kapkovou elektrodou se poprvé zabýval inženýr a vynálezce Cromwell Fleetwood Varley, spolupracovník W. Thomsona na projektu podmořského transatlantického kabelu. Při jednom z pokusů, zaměřených na studium přeměny povrchové energie na elektrickou, nechal vykapávat rtuť úzkou trubičkou z rezervoáru do roztoku kyseliny sírové a zjistil, že za určitých podmínek mezi rtutí v rezervoáru a vrstvou rtuti nakapané na dně nádoby s kyselinou sírovou prochází proud. Tento jev popsal v práci, kterou Britské královské společnosti předložil W. Thomson¹³. O dva roky později francouzský fyzik Gabriel Lippmann, rovněž zkoumající přeměny energie, uveřejnil sdělení¹⁴ o témže jevu, který nazval nálevkovým efektem (*effet de l'entonnoir*): mezi rtutí, vytékající z nálevky úzkou trubičkou do roztoku kyseliny sírové v kádince, a rtutí, hromadící se na dně kádinky, protéká proud. Oba badatelé zdůraznili, že pokud je rtuť doplňována, proud protéká stále. „Nálevkový efekt“ byl potvrzen německým fyzikem Georgem Quinckem i v jiných vodných roztocích i v ne-

vodných kapalinách¹⁵. Lippmann se k novému efektu znovu vrátil v obšírné práci o vztazích mezi elektrickými a kapilárními jevy¹⁶, ve které také popsal svůj nový přístroj, kapilární elektrometr. O podstatě proudu procházejícího rtuťovou kapkovou elektrodou došlo mezi Lippmannem a Quinckem k polemice, což přispělo ke zvýšení zájmu odborné veřejnosti o tuto elektrodu.

Bezprostřední příčinou průchodu proudu mezi rtutí kapající z kapilární trubičky a rtutí na dně kádinky je rozdíl jejich potenciálů vzhledem k roztoku. H. Helmholtz na základě své představy o elektrodové dvoj vrstvě¹⁷ předpověděl, že mezi rtuťovou kapkovou elektrodou a roztokem nebude žádný potenciální rozdíl: že totiž případný náboj bude postupně odnesen kapáním do vrstvy rtuti na dně. (Helmholtz nepředpokládal specifickou interakci iontů ve dvojvrstvě s elektrodou.) Tento závěr dal řadě experimentátorů podnět k měření potenciálu kapkové elektrody: v případě, že by Helmholtzova úvaha byla správná, představoval by potenciál kapkové elektrody vhodný výchozí bod pro elektrochemickou stupnici potenciálů. Helmholtzův spolupracovník Arthur König našel experimentální potvrzení předpovědi svého učitele¹⁸. Rozsáhlé měření se rtuťovou kapkovou elektrodou, ale bez jednoznačného závěru, podnikl v Lipsku Wilhelm Ostwald¹⁹. Friedrich Paschen, známý především svými výzkumy ve spektroskopii, začal svou vědeckou dráhu ve fyzikální laboratoři akademie v Munsteru experimentálním studiem rtuťové kapkové elektrody. Byl prvním, kdo tuto elektrodu polarizoval z vnějšího zdroje napětí. Zjistil, že v roztocích KCN nese kapková elektroda vůči roztoku záporný náboj, a v dostatečně koncentrovaných roztocích naměřil mezi kapkou a rtutí na dně nádoby slabý proud²⁰. Se zvyšováním rychlosti kapání se kapková elektroda blížila Helmholtzovu modelu: její náboj proti roztoku se blížil nule. Na základě tohoto zjištění sestrojil Paschen „nulovou“ tryskovou elektrodu (Strahlelektrode), u níž souvislý pramínek rtuti vytékající z úzkého ústí trubičky se začínal tříštit na malé kapičky, právě když dosahoval k povrchu roztoku²¹. Po svém přechodu do Hannoveru, kde tuto tematiku opustil, uveřejnil Paschen ještě studii o amalgamových kapkových elektrodách²².

O vzniku potenciálu rtuťové kapkové elektrody bylo vysloveno několik teorií. Fyzik Emil Warburg v Berlíně upozornil na to, že v přítomnosti kyslíku ve vodném roztoku se kovová rtuť oxiduje, a na základě tohoto zjištění se snažil vysvětlit elektrokapilaritu rtuti i potenciál kapkové elektrody vzhledem k roztoku^{23,24}. Jeho student G. Meyer uvedl výsledky své experimentální práce se rtuťovou

a amalgamovými kapkovými elektrodami²⁵ jako doklady správnosti Warburgovy teorie. Nernst předpověděl²⁶, že podle jeho pojetí elektrodového potenciálu kovových elektrod bude potenciál kapkové elektrody určován nepatrnou koncentrací iontů rtuti, která se spontánně vytvoří v roztoku v okolí kovu. Tuto koncentraci experimentálně našel Nernstův švédský žák Wilhelm Palmaer^{27,28}, který se přesným měřením potenciálu kapkové elektrody zabýval i v dalších letech po svém návratu do Stockholmu²⁹⁻³⁰. Jeho poslední citovaná práce přináší přehled literatury věnované elektrokapilitě rtuti a rtuťové kapkové elektrodě od r. 1875 do r. 1906, celkem více než 100 publikací.

V devadesátých letech devatenáctého století existovaly tedy nejméně tři vědecké ústavy - na univerzitách v Berlíně, v Lipsku a v Göttingen -, na kterých probíhaly současně a nezávisle na sobě výzkumy s polarizací elektrod a se rtuťovou kapkovou elektrodou. Žádného z badatelů nenapadlo sloučit tyto dvě tematiky v jednu. Friedrich Paschen byl takovému kroku nejbližší; lze se domnívat, že nebyť jeho odchodu do Hannoveru byla by polarografie vznikla v Münsteru počátkem devadesátých let. Tato situace byla zřejmě způsobena tím, že kapková elektroda v očích vědeckých pracovníků představovala sama o sobě zásadní problém, který se především snažili vyřešit. Neuvědomovali si, že toto zařízení poskytuje spontánně obnovované čisté mezifázi kov/roztok, které je možno použít k celé řadě přesných měření.

Měření povrchového napětí

Za zcela jiným účelem použil rtuťovou kapkovou elektrodu na technice v Darmstadtu při výzkumu adheze Bohumil Kučera. K určení adheze mezi dvěma tekutinami je třeba změřit jejich mezipovrchové napětí. Kučera znal z literatury Lippmannem zavedený přístroj ke měření t.zv. elektrokapilárních křivek, t.j. závislosti mezipovrchového napětí mezi roztokem a elektricky polarizovanou rtutí na jejím potenciálu. Proti tomuto tzv. kapilárnímu elektrometru měl Kučera zásadní výhrady. V elektrometru přichází zkoumaný roztok do kontaktu s elektricky polarizovanou rtutí v malém objemu uvnitř konického konce skleněné trubice. Kučera poukazyval na to, že v tom případě se jedná o třífázový systém, ve kterém sklo nutně ovlivňuje povrchové napětí mezi rtutí a roztokem. Dále namítal, že na stálém menisku rtuti v konické trubici dochází postupem času ke změně povrchového napětí vlivem akumulace stop případných nečistot z roztoku nebo působením možných

chemických reakcí. Kromě toho k výpočtu hodnoty povrchového napětí z výšky rtuťového sloupce v elektrometru je třeba znát smáčecí úhel mezi daným roztokem a rtutí, který závisí na potenciálu, a který musí být zjištěn jinou metodou. Kučera se od svého darmstadtského kolegy Karla Forcha seznámil s problematikou povrchového napětí kapaliny a s metodou jeho měření vážením kapek, a nabyl přesvědčení, že jediné tato metoda, spočívající na principu stálého obnovování čistého povrchu a proto prostá uvedených nevýhod, může poskytnout přesné hodnoty povrchového napětí rtuti. Zvolil si tedy jako téma své habilitační práce měření povrchového napětí polarizované rtuti pomocí rtuťové kapkové elektrody.

Na počátku své experimentální práce, kterou prováděl s nejvyšší pečlivostí, se Kučera přesvědčil, že kapkovou elektrodu lze polarizovat v širokém rozmezí potenciálů a že váhová hmotnost kapek za konstantních podmínek je dokonale reprodukovatelná. Proti Lippmannově statické metodě měření povrchového napětí polarizované rtuti zavedl tak Kučera metodu dynamickou. Její pomocí získal elektrokapilární křivky, které byly pro většinu jednoduchých vodných roztoků shodné s křivkami získanými kapilárním elektrometrem; polarizovanou rtuťovou kapkovou elektrodu proto nazval kapkovým elektrometrem (Topfenelektrometer). Habilitační práci pod názvem „Die Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber“ obhájil Kučera na univerzitě v Lipsku v roce 1903; její podstatná část vyšla v témže roce tiskem³¹. Kučera byl tak první, kdo na rozdíl od svých předchůdců a současníků, bez ohledu na diskutované elektrochemické problémy, použil rtuťovou kapkovou elektrodu jako ideální nástroj k přesnému měření.

U některých roztoků pozoroval Kučera při použití své metody odchylky od obvyklého průběhu elektrokapilárních křivek, které s kapilárním elektrometrem nebyly pozorovány. Po svém návratu do Prahy uveřejnil ještě práci o těchto anomáliích, pozorovaných u řady roztoků mastných kyselin³²; o jejich podstatě, jak tehdy napsal, bude muset pomoci rozhodnout chemie. To se ve skutečnosti mohlo podařit jen postupně, až teprve po několika desetiletích výzkumů v polarografii³³. Tím se však dostáváme z historie polarografie do její historie, která je již dostatečně známa.

LITERATURA

1. Berthelot P.-E. M.: Ann. Chim. Phys. 27, 89 (1882).
2. Le Blanc M.: Z. Phys. Chem. 8, 299 (1891).
3. Le Blanc M.: Z. Phys. Chem. 12, 333 (1893).

4. Le Blanc M.: Abhandlungen der deutschen Bunsen-Gesellschaft 1910, 3.
5. Helmholtz H: Wied. Ann. Phys. 11, 737 (1880).
6. Helmholtz H: Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I. Leipzig 1883, s. 899.
7. Glaser L.: Z. Elektrochem. 4, 373 (1897).
8. Bose E.: Z. Elektrochem. 5, 153 (1898).
9. Wilsmore N. T. M.: Z. Phys. Chem. 35, 291 (1900).
10. Nernst W., Merriam E. S.: Z. Phys. Chem. 53, 235 (1905).
11. Bennewitz K.: Z. Phys. Chem. 72, 2 (1910).
12. Thompson S. P.: *The Life of William Thomson. Macmillan*. London 1910.
13. Varley C. F.: Phil. Trans. 101, 129 (1871).
14. Lippmann G.: Pogg. Ann. Phys. 149, 546 (1873).
15. Quincke G. H.: Pogg. Ann. Phys. 153, 161 (1874).
16. Lippmann G.: Ann. Chim. Phys. 5, 5 (1875).
17. Helmholtz H: Wied. Ann. Phys. 7, 337 (1879).
18. König A.: Wied. Ann. Phys. 16, 1 (1882).
19. Ostwald W.: Z. Phys. Chem. 1, 583 (1887).
20. Paschen F.: Wied. Ann. Phys. 40, 36 (1890).
21. Paschen F.: Wied. Ann. Phys. 41, 42 (1890).
22. Paschen F.: Wied. Ann. Phys. 43, 568 (1891).
23. Warburg E.: Wied. Ann. Phys. 38, 321 (1889).
24. Warburg E.: Wied. Ann. Phys. 41, 1 (1890).
25. Meyer G.: Wied. Ann. Phys. 37, 433 (1899).
26. Nernst W.: Über Berührungselektrizität; Beiblätter zu Wied. Ann. Phys. 58, 4 (1896).
27. Palmaer W.: Z. Phys. Chem. 25, 265 (1898).
28. Palmaer W.: Z. Phys. Chem. 36, 664 (1901).
29. Palmaer W.: Z. Elektrochem. 9, 754 (1903).
30. Palmaer W.: Z. Phys. Chem. 59, 129 (1907).
31. Kučera G.: Drud. Ann. Phys., IV.F., 11, 529, 698 (1903).
32. Kučera B.: Rozpr. Čes. Akad., II. tř. 12, č. 39 (1903).
33. Heyrovský M.: Pokr. mat. fyz. astron. 42, 102 (1997).

M. Heyrovský (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **The Prehistory of Polarography**

The situation in European electrochemistry towards the end of 19th century is briefly outlined: In several research establishments, there were studied independently of each other the potential of the dropping mercury electrode on one hand and the polarization curves with solid electrodes on the other. Only after the dropping electrode was utilised not as an electrochemical problem but as a tool for precise scientific measurements, as Kučera did in his research on electrocapillarity, the way was paved for polarography.