

STUDIUM POLAROGRAFICKÝCH MAXIM PRVNÍHO DRUHU  
V ROZTOCÍCH RTUŤNÝCH SOLÍ

JAROSLAV HEYROVSKÝ

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

Ačkoliv k výkladu polarografických maxim I. druhu se ponejvíce předpokládá [1, 2], že povrch kapky rtuti vykapávající z kapilární elektrody rotuje velkou rychlostí a tím s sebou strhává roztok, nebyl zastánci tohoto výkladu podán žádný přímý důkaz pohybu rtuti v kapce. Mikroskopem lze pozorovat jen pomalu se rozpínající klidnou kapku rtuti a ačkoliv okolní roztok živě kolem kapky proudí, částičky uhlí nebo plavuně, které k pozorování proudění elektrolytu do roztoku přidáváme, usazují se na temeni kapky aniž by se pohybovaly. Směr pohybu roztoku vychází očividně z vnitra roztoku, často kolmo na povrch kapky a svědčí o tom, že proudění roztoku není způsobeno pohybem rtuti v povrchu kapky. Při značné intenzitě proudu je pohyb roztoku tak prudký, že kapkou rtuti zmítá. Tento jev vyvrací názor, že by motorem pohybu elektrolytu mohlo být rotování rtuti v kapce.

Při pohybu roztoku směrem ke krčku kapky je pozoruhodné, že tento pohyb nastává ihned po odtržení kapky, kdy nově se tvořící kapka skýtá roztoku jen malý a málo vypouklý povrch. K tomuto povrchu rtuti proudí roztok se stran kapiláry (obr. 1), a to tím více, čím pomaleji kapka roste. Příčina proudění roztoku zřejmě nemůže tkvít v proudění rtuti směřujícím od středu malého menisku k obvodu ústí kapiláry. Pro takové proudění rtuti není důvodu předpokládat, že by vznikalo rozdílem polarisace, působící různě ve středu a po stranách menisku. Jevy zde uvedené lze pozorovat v roztoku rtuťné soli ve zředěné kyselině dusičné (0,01 N-HgNO<sub>3</sub>, 0,01 N-HNO<sub>3</sub>) při malé průtokové rychlosti rtuti (1 mg/s).

Výklad vzniku proudění elektrolytu ke rtuťové kapce při maximech, který považuji za jedině vhodný, spočívá ve vtahování dipolových částic roztoku do nehomogenního elektrického pole, které se šíří kolem kapkové elektrody. Tento výklad je již dvacet let stár a byl v principu podán v Ilkovičově theorii polarografických maxim [3]; dosud však nedošel zaslouženého docenění. Frumkin [4] se o něm vůbec nezmiňuje, a v učebnici Kolthoffa a Linganea [5] je tento výklad podán skresleně ve spojení s mým starším výkladem

pomocí „proudů adsorpčních“ způsobených elektrokinetickým potenciálem, od kterého jsem zcela upustil. V uvedené americké učebnici jsou zmíněny oba výklady bez rozsouzení jejich vhodnosti.

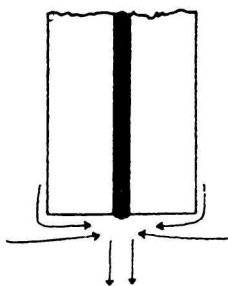
Ilkovičův výklad nehomogenním polem je nutno doplnit modifikací tohoto pole vlivem stínění nevodivou skleněnou kapilárou, čímž se radiálně nehomogenní elektrické pole kolem ústí kapiláry stává také tangenciálně nehomogenním. Šíření tohoto pole propočítal Z. Matyáš v málo známé práci nazvané *Elektrické pole proudové kolem rtuťové kapkové elektrody* [6]. Bližší výklad uvedených teorií byl již podán [7].

V zahraničních pracích se nevěnuje pozornost průběhu křivek závislosti intenzity proudu na čase během jedné kapky, t. zv.  $i$ - $t$  křivek. Tyto křivky je nutno registrovat oscilograficky buď strunným galvanometrem [3], nebo obrazovou elektronkou [8]. Při určité výšce reservoíru rtuti, když depolarisátorem v roztoku je rtuťná sůl nebo kyslík, projevují se pod mikroskopem přeskoky proudění ke krčku kapky na proudění směrem k jejímu temeni nebo naopak během jedné kapky rtuti. Oscilografické  $i$ - $t$  křivky při tom ukazují přeskoky z paraboly nižší na parabolu vyšší nebo naopak. Někdy také při vřazení vnějšího odporu do proudokruhu proudění elektrolytu během kapky náhle ustane, anebo se během kapky elektrolyt náhle rozproudí [9]. Na křivkách  $i$ - $t$  přeskóčí v prvním případě křivka proudu z paraboly  $i \sim t^{2/3}$ , t. j. z křivky difusního proudu, na  $i \sim t^{1/3}$ , t. j. na křivku proudu při maximu, ve druhém případě je tomu naopak. Tyto přeskoky jsou náhlé a dochází k nim — podle stopy na stínítku osciloskopu — v době kratší než  $10^{-4}$  s [8]. Kdyby proudění elektrolytu bylo vzbuzováno prouděním rtuti v kapce, muselo by se toto proudění náhle změnit v proudění protichůdné, což by se nutně projevilo pod mikroskopem podstatnou deformací, ne-li roztržením kapky rtuti. Ve skutečnosti však kapka roste klidně dále, při změně proudění se nejvýš trochu zachvěje, patrně vlivem změny povrchového napětí, způsobené změnou potenciálu.

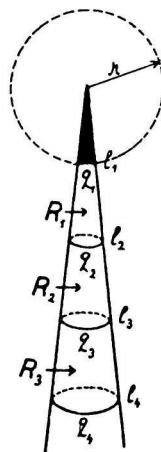
Vznik a zánik maxim a s nimi spojeného proudění elektrolytu vyznačuje se tedy náhlostí, kterou jsem již v r. 1941 označil jako autokatalytickou [10]. To znamená, že vznikne-li kolem kapkové elektrody malá nehomogenita pole a začne tam zprvu nepatrné proudění elektrolytu, zvětší se v tomto místě přívod depolarisátoru k povrchu kapky a intenzita proudu  $i$  stoupne. Avšak toto zvětšení proudu má ihned v zápětí zvětšení součinu  $i \cdot R$  (kde  $R$  značí odpor elektrolytu), čili potenciálního spádu, čímž se nehomogenní pole u povrchu kapky zvětší, t. j. přívod depolarisátoru se urychlí. Tím intenzita proudu opět vzroste a takto se podporuje proudění v nehomogenním poli a vzrůst proudu až k dosažení maximálního proudu, který může podle Ohmova zákona procházet, t. j.

$$i_{\max} = (E/\rho) \cdot 4\pi \left( \frac{3mt}{4\pi d} \right)^{1/3} *$$

Vskutku maxima probíhají lineárně s elektromotorickou silou  $E$  podle Ohmova zákona, je-li přítomno dosti depolarisátoru. Intensita proudu je tu nezávislá na výšce reservoiru rtuti, neboť součin  $m \cdot t$  při konstantní EMS je konstantní. Jakmile se začne v kterémkoli místě povrchu kapky depolarisátor ochuzovat, poklesá na tomto místě intensita proudu  $i$ , což má v zářetí pokles potenciálního spádu  $i \cdot R$  a tím nastane zmenšení proudění depolarisátoru k místu (na př. na temeni kapky), na němž došlo k ochuzení depolarisátoru. Při tom se depolarisátor snadno vyčerpá až na difusní proud  $i_d$ . Zabrzdění proudění se rozšíří po celém okolí kapky a proud se všude omezuje — opět autokatalyticky — na proud difusní. Jelikož specifický odpor elektrolytu,  $\rho$ , je v každém místě roztoku stejný, je také kolem celé elektrody stejný potenciální spád, úměrný



Obr. 1.



Obr. 2.

$i_d \cdot \rho$ . Potenciální spád je tedy zcela homogenní a nemůže rozproudit elektrolyt. Toto vysvětlení náhlého přechodu mezi proudem maximálním a difusním jsem uvedl ve své stati o polarografické metodě v kompendiu Böttgerově [11].

Podle vysvětlení, jež podal Ilkovič [12], můžeme si představit vznik nehomogenního pole na povrchu rtuťové kapkové elektrody, vyjádříme-li jak klesá odpor elektrolytu se vzdáleností od povrchu elektrody v kolém kuželi

\* Zde  $\rho$  značí specifický odpor roztoku,  $m$  průtokovou rychlost rtuti,  $t$  dobu od ukápnutí a  $d$  hustotu rtuti.

(obr. 2), v němž je intenzita proudu rovnoměrná a rovna  $i$ . Odpor komolého kužele mezi vzdálenostmi  $l_1$  a  $l_2$  od středu kapky rtuti je:

$$R_1 = \rho \frac{l_1^2}{q_1} \left( \frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_2} \right)$$

a jsou-li vzdálenosti mezi jednotlivými plochami rovny poloměru rtuťové kapky  $r$ , platí

$$R_1 = \rho \frac{r^2}{kr^2} \cdot \frac{1}{2r} = \frac{K}{2r} \qquad R_2 = \frac{K}{6r} \qquad R_3 = \frac{K}{12r} \text{ a t. d.}$$

Spád potenciální mezi hladinou  $q_1$  a  $q_2$  je pak:

$$V_1 = i(R_1 - R_2) = i \cdot K \frac{3-1}{6} = i \cdot \frac{K}{3r}$$

voltu, kdežto mezi hladinou  $q_2$  a  $q_3$  je  $i(R_2 - R_3) = i \cdot \frac{K}{12r}$  voltu. Je zřejmé, že potenciální spád směrem k elektrodě prudce nelineárně stoupá, t. j. tvoří velmi nehomogenní pole.

Výpočet síly elektrického pole stoupající radiálně k elektrodě je tedy jednoduchý (viz [3]). Mnohem obtížnější je výpočet nehomogenního pole způsobeného stíněním skleněnou kapilárou u krčku kapky, jak se o něj pokusil Z. Matyáš [6]. Jakmile však působením této nehomogenity pole, jež se rozkládá ve směru tangenciálním k povrchu kapky, začne elektrolyt proudit, změní se podstatně rozložení hustoty proudové na povrchu rtuťové kapkové elektrody. V tomto případě, prozatím matematicky neřešitelném, neboť jde o komplikovaný jev hydrodynamický, je nejlepší postupovat fenomenologicky, v našem případě tedy zjišťovat pokud možno přesně směr a rychlost pohybu elektrolytu. Posud byl tento pohyb sledován jen přibližně, na př. Dvořákem a Herrmannem [13]. Výsledky kinematografických studií tohoto proudění nebyly uveřejněny, patrně proto, že sledování postupu částicek suspence v roztoku na četných snímcích je svízelné. Proto jsme se rozhodli s prof. M. Dillingerem věnovat s této stránky opět pozornost maximum I. druhu, s jejichž studiem jsme začali v r. 1929 [14, 15]. V tehdejších pokusech byla zvolena za depolarisátor způsobující maximum sůl rtuťná na místě obvyklého kyslíku. Z dnešního hlediska na příčiny proudění elektrolytu při maximech je roztok solí rtuti zejména vhodný, neboť z něj se vylučující rtuť nemůže způsobit na rtuťové kapkové elektrodě ani amalgamovou ani koncentrační polarisaci při proudění elektrolytu, který neustále oplachuje kapku. Tím je vyloučen důvod k proudění rtuti od místa velkého povrchového napětí (jež má být na temeni kapky) ke krčku, kde — podle výkladu rotování rtuti v kapece — je povrchové napětí menší.

Že by pohybující se povrch rtuti mohl strhávat s sebou roztok, je nepravděpodobné, ježto vodný roztok ke rtuti nelne. Přesvědčující pokus o tom poskytuje nedávno popsaná elektroda s plynoucí rtutí [16]. Trubička o průměru 2 mm je naplněna rtutí a konvexní meniskus na jejím horním konci tvoří elektrodu. Povrch rtuti je stále obnovován přívodem z tenké trubičky pod její povrch a podobným odvodem. Ačkoliv povrch rtuti stále proudí, přece — jak autoři uvádějí — nedochází k proudění elektrolytu a jevu maxima.

Popisu jiných pokusů osvětlujících povahu maxim I. druhu, která vznikají na polarografických křivkách vlivem víření roztoku elektrolytu, budou věnována další pojednání.

### Souhrn

Jsou diskutovány příčiny proudění elektrolytu kolem rtuťové kapkové elektrody, z nichž jsou uvedeny dvoje: podle jedné je to rozdílné povrchové napětí na krčku a na temeni kapky, jež má vést k proudění rtuti od míst malého povrchového napětí k velkému, a strháváním okolního roztoku má vznikat proudění elektrolytu. Podle autora nedochází k rotování rtuti v kapce a strhávání roztoku pohybující se rtutí je nemožné, neboť roztok ke rtuti nelne. Proudění elektrolytu vzniká nehomogenním elektrickým polem, které se šíří do roztoku kolem rtuťové kapkové elektrody a vtahuje do sebe dipolové částičky roztoku tam, kde je pole nejnehomogennější. Toto pojetí Ilkovičovo z r. 1936 je modifikováno účinkem stínění elektrického pole skleněnou kapilárou a podepřeno novými pokusy s roztoky solí rtuti. Tento článek jest úvodem k dalším studiím proudění při polarografických maximech.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ ПЕРВОГО ПОРЯДКА В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ

ЯРОСЛАВ ГЕЙРОВСКИ

Полярографический институт Чехословацкой Академии наук в Праге

### Выводы

Изучены возможные причины турбулентного движения электролита вокруг капельного ртутного электрода, из которых приведены две: по одной, турбулентное движение электролита произведено различным поверхностным напряжением на шейке и на темени капли, которое способствовало бы турбулентному движению ртути с места малого к местам больших поверхностных напряжений, и в результате стягивания окружающего раствора возникало бы турбулентное движение электролита. По мнению автора не возникает ротация ртути в капле и стягивание раствора движущейся ртути невозможно, потому что раствор на каплю не льнет. Турбулентное движение ртути возникает действием негомогенного электрического поля, которое распространяется в раствор вокруг капельного электрода и стягивает дипольные частицы раствора там, где электрическое поле менее всего гомогенное. Этот взгляд Ильковича с 1936 года модифи-

цирован действием затенения электрического поля стеклянным капилляром и подтверждено новыми опытами в растворах солей ртути. Эта статья является введением к дальнейшему изучению турбулентного движения растворов при полярографических максимумах

Поступило в редакцию 10. V. 1956 г.

## STUDIUM POLAROGRAPHISCHER MAXIMA ERSTER ART IN LÖSUNGEN VON QUECKSILBERSALZEN

JAROSLAV HEYROVSKÝ

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Prag

### Zusammenfassung

Es werden die Ursachen des Strömens des Elektrolyten um die Quecksilbertropfelektrode diskutiert, von denen zwei angeführt werden: nach den einen Autoren soll es die unterschiedliche Oberflächenspannung am Hälschen und am Scheitel des Tropfens sein, welche zum Strömen des Quecksilbers von Stellen geringer zu Stellen hoher Oberflächenspannung führen soll, wobei durch Mitreißen der umgebenden Lösung ein Strömen des Elektrolyten eintreten soll. Nach dem Autor dieser Arbeit jedoch kommt es zu keiner Rotation des Quecksilbers im Tropfen und ein Mitreißen des Elektrolyten durch das sich bewegende Quecksilber ist unmöglich, da die Lösung am Quecksilber nicht anhaftet. Die Ursache für die Bildung der Elektrolytströmung erblickt der Autor in der Inhomogenität des elektrischen Feldes, das sich bei Stromdurchgang um die Quecksilbertropfelektrode ausbreitet und in sich Dipolteilchen der Lösung dort einbezieht, wo das Feld am inhomogensten ist. Diese Auffassung von Ilkovič aus dem Jahre 1936 wird durch die abschirmende Wirkung der Glaskapillare auf das elektrische Feld modifiziert und durch neue Versuche mit Lösungen von Quecksilbersalzen gestützt. Die vorliegende Abhandlung stellt die Einführung zu weiteren Studien des Strömens bei polarographischen Maxima dar.

In die Redaktion eingelangt den 10. V. 1956

### LITERATURA

1. Dvořák J., Chem. Zvesti 8, 831 (1954).
2. Micka K., Chem. Zvesti 8, 847 (1954).
3. Ilkovič D., Collection 8, 13 (1936).
4. Frumkin A. N., Bagockij V. S., Iofa Z. A., Kabanov B. N., *Kinetika elektrodnych processov*, Moskva 1952, 111.
5. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, New York 1941, 1952, 168.
6. Matyáš Z., Věstník Král. čes. Spol. Nauk, Tř. mat. přírodovědecká XXX (1944).
7. Heyrovský J., Chem. Zvesti 8, 823 (1954).
8. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941, 239.
9. Brdička R., Collection 8, 419 (1936).
10. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941, 179.
11. Böttger W., *Physikalische Methoden der analytischen Chemie III*, Leipzig 1939, 169—170.
12. Ilkovič D., Collection 4, 481 (1932).
13. Dvořák J., Herrmann P., Chem. Listy 46, 565 (1952).
14. Heyrovský J., Dillinger M., Collection 2, 626 (1930).
15. Dillinger M., Collection 1, 638 (1929); Rozpravy II. Tř. Čes. Akademie 39, č. 51 (1929); Bull. int. Acad. Sci. Bohême 30, 242 (1929).
16. Griffiths V. S., Parker W. J., Anal. chim. Acta 14, 194 (1956).

Došlo do redakcie 10. V. 1956