

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Mirko Kalousek

Akademik Jaroslav Heyrovský prvním československým laureátem Nobelovy ceny

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 5 (1960), No. 1, 1--6

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137067>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1960

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

AKADEMIK JAROSLAV HEYROVSKÝ  
PRVNÍM ČESKOSLOVENSKÝM LAUREÁTEM NOBELOVY CENY

Dr. MIRKO KALOUSEK, prof. KU

*V těchto dnech se dostalo prvnímu československému vědci, akademikovi J. Heyrovskému největšího mezinárodního vědeckého uznání — byla mu udělena Nobelova cena.*

*Tato vysoká pocta potvrzuje oficiálně, že polarografie, životní dílo prof. J. Heyrovského, patří mezi největší vklady do světové vědy.*

*Soudruh Dr. M. Kalousek, profesor Karlovy university ochotně vyhověl žádosti redakce a napsal pro náš časopis k této významné události článek, který v dalším předkládáme.*

*Redakce*

Švédská akademie věd udělila akademikovi Jaroslavu Heyrovskému Nobelovu cenu za jeho životní dílo — objev a propracování polarografické metody. My, kteří profesora Heyrovského známe a kteří víme, co znamená polarografie pro všechny obory chemie, máme kromě radosti také pocit uspokojení, že objev akademika Heyrovského došel uznání, jež mu právem náleží. Bez nadsázky lze říci, že objev polarografie lze řadit k největším světovým objevům.

Vlastní objev polarografie se podařil J. Heyrovskému ve velmi mladém věku, a tak tvrzení, že Heyrovský zasvětil polarografii celý svůj život, je do slova pravdivé.

Jaroslav Heyrovský se narodil v Praze dne 20. prosince 1890, absolvoval v roce 1909 Akademické gymnasium, pak studoval chemii, fyziku a matematiku nejprve jeden rok na filosofické fakultě Karlovy university a pak na *University College* v Londýně. Tam dosáhl v roce 1913 hodnosti bakaláře věd (B. Sc.) a stal se demonstrátorem u věhlasného elektrochemika F. G. Donnana. Jeho další studium v Anglii přerušila první světová válka, během níž pracoval J. Heyrovský jako chemik a rentgenolog ve vojenských nemocnicích. Volný čas věnoval studiu a výzkumu thematu, na němž začal pracovat již v Anglii — na elektrochemickém chování hliníku. V roce 1918 předložil disertační práci a po složení přísných zkoušek byl prohlášen doktorem filosofie. Rigorosum z fyziky, které skládal u profesora Kučery, rozhodlo o jeho dalším

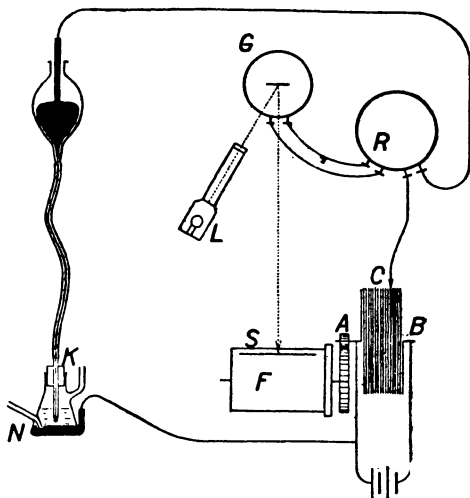
vědecké dráze. Prof. Kučera studoval závislost povrchového napětí rtuti na jejím potenciálu pomocí jím zavedené elektrody, kterou tvořila rtuť, odkápávající v několikavteřinových intervalech ze silnostěnné skleněné kapiláry. Povrchové napětí zjišťoval buď vážením odkápávajících kapek nebo měřením doby kapky. Křivky závislosti povrchového napětí na potenciálu elektrody, tzv. elektrokapilární paraboly, získávané Kučerou, však vykazovaly na rozdíl od elektrokapilárních parabol, získaných jinou metodou, anomální maxima. Na tyto otázky přišla při rigorosu řeč a prof. Kučera tehdy dal mladému kandidátu J. Heyrovskému úkol prostudovat a vyložit tato maxima. Na tomto úkolu pracoval J. Heyrovský vážením a měřením doby kapek po několik let, avšak bez zvláštních úspěchů. Pronikavý obrat nastal teprve, když do okruhu kapkové elektrody zapojil citlivý galvanometr a zaznamenával křivky závislosti protékajícího proudu na napětí, vloženém na studovanou soustavu. O této práci referoval v roce 1922. Poněvadž pomocná elektroda v této soustavě měla velký povrch, nedocházelo na ní během pokusu k polarisaci a změny vkládaného napětí se projevovaly jen ve změnách potenciálu kapkové elektrody. Poněvadž proudy, procházející soustavou, byly vzhledem k malé ploše kapkové elektrody nepatrné (řádu  $10^{-8}$  A) a odpor v okruhu poměrně malý (řádu  $10^3$  ohmů), bylo možno s dostatečnou přesností tyto křivky interpretovat jako křivky závislosti proudu na potenciálu kapkové elektrody. Tyto křivky, které vykazovaly podobná maxima, jako elektrokapilární paraboly, byly již křivkami polarografickými a jejich výklad a využití tvoří podstatu polarografie. Teprve po více než desíti letech se zjistilo, že tato maxima jsou vyvolávána vířením elektrolytu v okolí elektrody a s tím spojeným zvýšením transportu redukující se látky (na kapkovou elektrodu bylo téměř vždy vkládáno záporné napětí). Velmi brzy však se zjistilo, že tato maxima je možno odstranit přidáním nepatrných stop adsorptivních látek, jako jsou např. barviva, želatina ap. Po takové úpravě roztoku dostaly polarografické křivky mnohem jednodušší tvar, takže bylo možno jejich průběh vyložit a využívat jak pro účely analytické tak i pro řešení řady jiných zásadních otázek, týkajících se rozpuštěných látek, jejich struktury, a změn, kterým podléhají.

Ani tak by však metoda nebyla dosáhla takových úspěchů a takového rozšíření, kdyby nebyl J. Heyrovský se svým tehdejším spolupracovníkem M. Shikatou zkonstruoval přístroj — polarograf (1925) — kterým se automaticky registrovaly již zmíněné křivky intensity a napětí. Přístroj sestával z kola, na němž byl navinut potenciometrický drát, z válcové fotografické kasety s vodorovnou štěrbinou a z motorku. Fotografická kasetka byla spojena s polarografickým kolem převodovým zařízením tak, aby celému rozsahu potenciometrického drátu (většinou 20 závitů) odpovídala jedna otáčka kasety. Otáčením polarografického kola, hnaného motorkem, se posouvá smykavý kontakt po potenciometrickém drátě, čímž se plynule zvětšuje napětí, vkládané na kapkovou elektrodu. Osa úseček na získaném diagramu udává

tedy přímo potenciál kapkové elektrody. Polarografická křivka je na fotografický papír v otáčející se kasetě kreslena světelným paprskem, odraženým od zrcátka galvanoměru, kterým prochází polarografický proud. Pravidelné odkapávání rtuti se při použití pomalého a správně tlumeného galvanometru projevuje zoubky, které nijak nezmenšují přesnost odečítání na křivce. Přístroje dnes vyráběné využívají plně všech vymožeností moderní techniky ve svém principu se však od původního polarografu neliší.

Polarografická křivka, sejmutá z roztoku chloridu draselného (0,1—1*N*), obsahujícího stopy ( $10^{-3}$ *N*) chloridu kademnatého a neobsahujícího rozpuštěný vzdušný kyslík, který obrázek komplikuje, poslouží nejlépe k výkladu podstaty polarografie. Křivka probíhá nejprve rovnoběžně s osou abscis, přičemž procházející proud je prakticky nulový (první obor). Při určité hodnotě vloženého napětí počne proud prudce (exponenciálně) růst, později se však ustálí na konstantní hodnotě a vytvoří tak tzv. „polarografickou vlnu“ (druhý obor). V dalším průběhu (třetí obor) je křivka opět rovnoběžná s osou úseček a teprve při značně vyšších vložených napětích (asi 1,7 V) vykazuje opět stoupání, které však nesouvisí s přítomností kademnatých iontů v roztoku. Kademnaté ionty v kombinaci s kadmiovou amalgamou tvoří soustavu, jejíž potenciál se řídí přesně tzv. Nernstovou rovnicí. Každému vloženému napětí, které určuje zároveň potenciál kapkové elektrody při dané koncentraci iontů kademnatých a draselných

v roztoku, odpovídají tedy zcela určité koncentrace amalgamů obou kovů na povrchu kapkové elektrody. Poněvadž se elektroda odkapáváním rtuti stále obnovuje, je třeba k udržení předepsaných koncentrací amalgamů určitého proudu, kterým jsou ionty kademnaté a draselné redu-



Obr. 1. Schema polarografu. Kolo polarografu se pomalu otáčí pomocí motorku, aby se smykavý kontakt *C* zvolna pohyboval po potenciometrickém drátu, a to za jednu otočku od *A* do *B*. Na konce potenciometrického drátu je vloženo napětí. Na elektrolytickou nádobku *N* odvětvuje se proud z potenciometrického drátu tím, že začátek měrného drátu spojíme s referenční elektrodou na dně nádoby a smykavý kontakt *C* s kapkovou elektrodou *K*. Proud je v tomto okruhu registrován citlivým zrcátkovým galvanometrem *G*, který je zapojen přes reduktor citlivosti *R*. Proud, procházející elektrolytickou nádobkou, je galvanometrem zaznamenáván pomocí světelného paprsku z lampy *L*, který se zrcátkem galvanometru odráží na fotografický papír na otáčivém bubnu *F*. Světelný obraz svislé šterbiny dopadá na fotografický papír horizontální šterbinou *S* v nepohyblivém plášti kasety.

(Ak. J. Heyrovský — Dr. P. Zuman, *Úvod do praktické polarografie*, NČSAV Praha, 1953, str. 26, 27).

kovány a dávají příslušné amalgamy. Tvar Nernstovy rovnice a konstanty, dané příslušnou soustavou, jsou takové, že v prvním oboru již zanedbatelně malé množství jak atomů kadmia tak atomů draslíku stačí zpolarisovat kapkovou elektrodu na vložený potenciál. Je zřejmé, že proud, potřebný k této redukci, je rovněž zanedbatelný, takže polarografická křivka probíhá prakticky rovnoběžně s osou úseček. Růst proudu v druhém oboru křivky je způsobován tím, že množství kadmia, potřebného v amalgamě ke zpolarisování elektrody na potřebný potenciál, již není zanedbatelné. Při dostatečné zásobě kademnatých iontů v okolí kapkové elektrody by při rostoucím vloženém napětí proud exponenciálně rostl. Vzhledem k nízké koncentraci kademnatých iontů však dojde brzy k vyčerpání povrchu elektrody a teď je to zejména pokles koncentrace kademnatých iontů, který vyvolává další polarisaci. Proud již dále nemůže růst, poněvadž všechny kademnaté ionty, které přidifundují k povrchu elektrody, jsou zredukovány a difusní tok k elektrodě je v tomto oboru prakticky konstatní. Vzhledem k vysoké koncentraci draselných iontů je přenos proudu ke katodě obstaráván téměř výhradně těmito ionty a o přívodu kademnatých iontů k elektrodě rozhoduje prakticky jen difuze. Křivka se proto jeví v třetím oboru opět rovnoběžná s osou úseček. Vzestupu proudu říkáme polygrafická vlna a horizontální větvi, určené velikostí difuze reagující látky difusní proud. Ze zákonů difuse, které byly J. Heyrovským a jeho žákem D. Ilkovičem aplikovány na tuto soustavu, plyne, že difusní tok a tedy také výška polarografické vlny jsou přímo úměrné koncentraci účinné látky v roztoku.

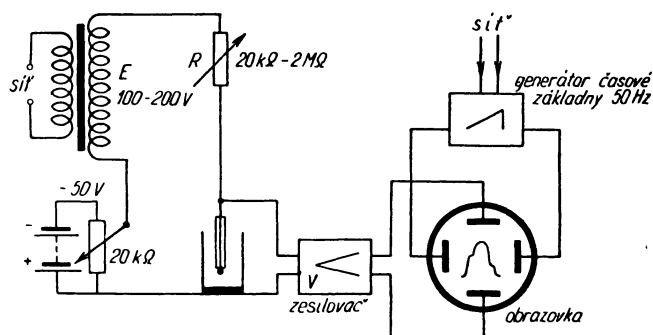
Z uvedeného vyplývá přímo použití polarografie pro kvalitativní a kvantitativní analýsu. Poloha polarografické vlny — bylo dokázáno, že potenciál půlvlny je pro danou látku konstantní, nezávislý na koncentraci — určuje reagující látku, výška vlny její koncentraci v roztoku. Přitom je možno získat dobře proměřitelné polarografické vlny i s nejjednoduššími látkami, asi od koncentrace řádu  $10^{-6}M$ , takže polarografie svou citlivostí může být právem srovnávána se spektroskopií. Všechny popisované děje by však zdaleka nebyly tak jednoduché, kdyby rtuťová kapková elektroda neměla výtečné vlastnosti, kterých si všiml a kterých využil J. Heyrovský — zejména stále se obnovující čistý povrch rtuti a vysoké přepětí vodíku, umožňující redukci obtížně redukovatelných iontů a molekul. Kromě uvedených redukcí iontů na kov mohou probíhat na kapkové elektrodě i jiné složitější redukce a oxydace.

Dnes se polarografie vyvíjí v několika směrech.

Jedním z nich je směr analytický. Polarografie se dnes používá při analýse rud a kovů a při kontrole složení a čistoty průmyslových výrobků všeho druhu. Zvláštní zmínky zaslouží tzv. Brdičkova reakce, používaná jako jedna z diagnostických metod pro zjišťování rakoviny, kde změny bílkovin krevního sera, vyvolané zhoubnými nádory, se projeví změnami na polarografických křivkách.

Druhý směr jednak pokračuje ve vědeckém výzkumu polarografie, jednak používá prohloubené a zpřesněné polarografické metody ke studiu některých fyzikálně-chemických problémů. Zde sluší zmínit se o pracích akademika M. Brdičky, žáka J. Heyrovského, který se svými spolupracovníky měří pomocí polarografické metody rychlosti velmi rychlých chemických reakcí, jako je např. tvorba molekul nedisociované kyseliny z jejích aniontů a vodíkových iontů.

Třetí směr, jehož zakladatelem a vedoucím pracovníkem je opět J. Heyrovský, je tzv. oscilografická polarografie. Podrobný výklad této nové vědecké disciplíny by si vyžádal příliš mnoho místa. Uvedme zde jen, že pomocí vhodných elektronkových obvodů a pomocí elektronkového oscilografu jako indi-



Obr. 2. Základní zapojení při polarografii střídavým proudem.  
(Ak. J. Heyrovský, RNDr. J. Forejt, *Oscilografická polarografie*, SNTL Praha, 1953, str. 19).

kačního zařízení je buď kapková elektroda anebo Heyrovským nově zavedená trysková elektroda zatěžována napětovými nebo proudovými pulsy různé frekvence, a z výsledků se usuzuje na mobilitu dějů, probíhajících na elektrodě a v nejbližším okolí. I tyto výsledky jsou používány k analýze zkoumaných roztoků; jejich největší význam tkví však nepochybně v bližším poznání elektrodových dějů, které nemohou být studovány žádnou jinou metodou.

I tento jen stručný výčet vynikajících úspěchů a perspektiv polarografie a její mladší sestry, oscilografické polarografie, prokazuje, že naše věda je na světové úrovni. Nobelova cena, udělená poprvé v dějinách tohoto vědeckého vyznamenání československému vědci, nejen dovršuje řadu vědeckých vyznamenání a poct, jichž se akademikovi Heyrovskému dostalo, ale znamená také mezinárodní uznání tohoto faktu.

Nakonec několik slov o akademikovi Heyrovském samém. Z počátku pracoval J. Heyrovský za neobyčejně svízelných podmínek pracovních i hygienických, dokonce i ve sklepě chemického ústavu. Teprve náš lidově demokratický stát umožnil mu plný rozvoj jeho tvůrčích sil. Přes obtížné podmínky, v nichž

pracoval dříve, kladl vždy svou práci na první místo, nad všechny osobní ohledy. Dovedl vždy najít oddané a obětavé spolupracovníky, před nimiž nikdy netajil své myšlenky a za něž se později stavěl celou vahou své osobnosti. Vytvářel postupně štáb — nebo snad lépe rodinu — polarografistů, ochotných v zájmu vědy k největším obětem, nemajících jeden před druhým tajemství, uznávajících vždy svého mistra — profesora Heyrovského.