

Walter Jansen, Romuald Piosik***

FRITZ HABER I ZYGMUNT KLEMENSIEWICZ – TWÓRCY ELEKTRODY SZKLANEJ

Fritz Haber i Zygmunt Klemensiewicz wynaleźli w roku 1909 elektrodę szklaną, za pomocą której można w sposób prosty i szybki przeprowadzić potencjometryczne miareczkowanie. Walther Nernst w roku 1889, za pomocą swojej teorii, dał podstawy dotyczące potencjałów elektrodowych. Wilhelm Böttger jako pierwszy, za pomocą opłukiwanej wodorem elektrody platynowej, przeprowadził potencjometryczne miareczkowanie. W roku 1908 z propozycji Nernsta określony został potencjał elektrody wodorowej w 1 molowym roztworze kwasu jako równy zero. W ten sposób stworzone zostały podstawy do rozwinięcia metody potencjometrycznej, która doprowadziła do odkrycia elektrody szklanej. W oparciu o oryginalne prace Habera i Klemensiewicza pokazaliśmy, jak ze zwykłej próbówki zbudować można elektrodę szklaną i za pomocą elektrody chlorosrebrowej, jako elektrody odniesienia, przeprowadzić potencjometryczne miareczkowanie.

Elektrodę szklaną wynaleźli Fritz Haber i Zygmunt Klemensiewicz. Dość obszerna publikacja na ten temat ukazała się w roku 1909 [1].

Fritz Haber urodzony 9 grudnia 1868 r. we Wrocławiu (Breslau) pochodził z wielkomiejszczańskiej rodziny. Studiował chemię w Heidelbergu, Zurychu i Berlinie. Doktorat uzyskał w roku 1891 w zakresie chemii organicznej. Krótco pracował w przemyśle, a następnie przeniósł się do wyższej uczelni, najpierw do Jeny, a później do Karlsruhe, gdzie w roku 1906 powołany został na profesora zwyczajnego w zakresie chemii fizycznej. Fritz Haber, pracujący początkowo w dziedzinie chemii organicznej, dość wcześnie skierował swoje zainteresowania ku elektrochemii. Opublikował w roku 1898 dobrze znaną pracę dotyczącą elektrochemicznej redukcji nitrobenzenu do aniliny. Podczas tego procesu udało mu się wyizolować i zidentyfikować wszystkie produkty pośrednie [2]. Wspólnie z Boschem otrzymał w roku 1910 amoniak, przez syntezę azotu z wodorem. W roku 1918 F. Haber otrzymał nagrodę Nobla [3] [4].

* Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie, D-26111 Oldenburg.

** Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii, 80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

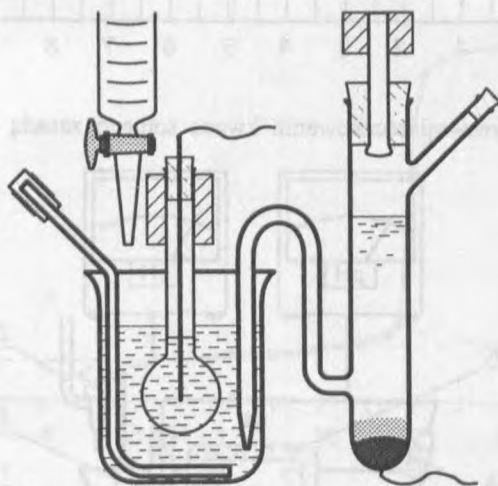


Profesor Fritz Haber

Fritz Haber z pochodzenia był Żydem. Po objęciu władzy przez Hitlera wyemigrował w roku 1933 z Niemiec do Wielkiej Brytanii, a później do Szwajcarii, gdzie zmarł w 1934 r. Trzeba również wspomnieć o pracach innych uczonych, których badania miały istotny wpływ na odkrycie elektrody szklanej. Walther Nernst rozwinął w roku 1889 teorię potencjałów elektrodowych. Przez uwzględnienie zależności stężeńowych tych potencjałów, stworzył podstawy potencjometrycznego miareczkowania [5]. Z wartości przewodnictwa czystej wody, uzyskanej przez Kohlrauscha, Wilhelm Ostwald obliczył w 1893 r. stężenie jonów wodorowych $c = (\text{H}_3\text{O}^+) = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ [6]. W oparciu o teorię Nernsta określił, przy użyciu elektrody platynowej opłukiwanej wodorem, stężenie jonów wodorowych w czystej i obojętnej wodzie uzyskując wartości od $2,3 \cdot 10^{-7}$ do $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ [6]. Arrhenius i Shields, opierając się na hydrolizie octanu sodu, określili również stężenie jonów wodorowych, otrzymując wartość $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ [6]. Dzisiaj przyjmujemy tę wartość jako równą $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ w temperaturze 298,15 °K.

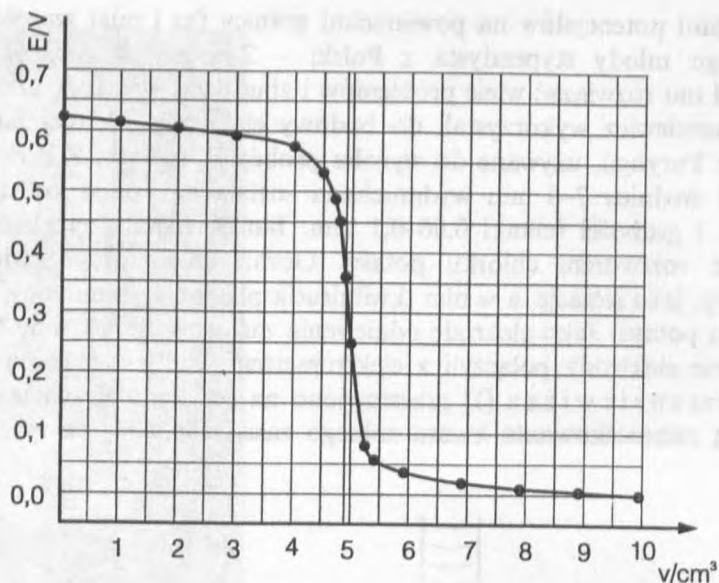
Wilhelm Böttger, uczeń Ostwalda, rozwinął w 1897 r. metodę potencjometrycznego miareczkowania kwasów i zasad. Do pomiarów potencjometrycznych zastosował elektrodę wodorową, tzn. opłukiwaną wodorem elektrodę platynową. Jako elektrodę odniesienia, ze stałym potencjałem, zastosował elektrodę kalomelową. Otrzymał w ten sposób, podobne do dzisiejszych, krzywe miareczkowania [7]. W roku 1908 Haber zajmował się

badaniami potencjałów na powierzchni granicy faz i miał szczęście, że trafił do niego młody stypendysta z Polski – Zygmunt Klemensiewicz, który pomógł mu rozwiązać wiele problemów i zbudować elektrodę szklaną. Haber i Klemensiewicz wykorzystali do budowy elektrody szklanej łatwo topliwe szkło z Turynii, używane do wyrobu probówek i rurek. Z rurki o długości 8 cm i średnicy 7–8 mm wydmuchana została na końcu kulka o średnicy 2,5 cm i grubości ścianki 0,06–0,1 mm. Bańka została napełniona rozcieńczonym roztworem chlorku potasu. Górna część rurki zawierała korek gumowy, jako izolację, a w nim tkwił drucik platynowy zanurzony w roztworze chlorku potasu. Jako elektrodę odniesienia zastosowali elektrodę kalomelową. Obydwie elektrody połączyli z elektrometrem. Zestaw aparatury Habera i Klemensiewicza [1] przedstawiono na rys. 1, a otrzymaną przez nich krzywą miareczkowania kwasu solnego zasadą sodową na rys. 2.

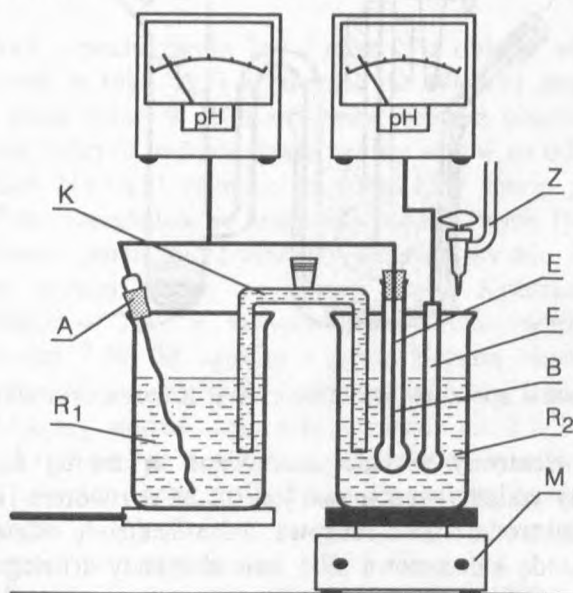


Rys. 1. Zestaw aparatury wg Habera i Klemensiewicza [1]

Współczesne elektrody szklane zbudowane są na tej samej zasadzie. Wnętrze elektrody szklanej wypełnione jest 0,1 M roztworem HCl, w którym zanurzona jest elektroda chlorosrebrowa. Jako elektrodę odniesienia stosuje się również elektrodę kalomelową albo inne elektrody drugiego rodzaju, np. elektrodę chlorosrebrową. Postanowiliśmy zbudować elektrodę szklaną ze zwykłej probówki. Wykorzystaliśmy do tego celu polskie probówki, które okazały się bardziej miękkie niż probówki niemieckie. Po wydmuchaniu bańki szklanej moczyliśmy ją około godziny we wrzącej wodzie. Po takiej operacji elektroda osiąga szybciej równowagę z roztworem, w którym została umieszczona. Następnie napełniliśmy ją roztworem chlorku potasu o stężeniu



Rys. 2. Krzywa miareczkowania kwasu solnego zasadą sodową [1]



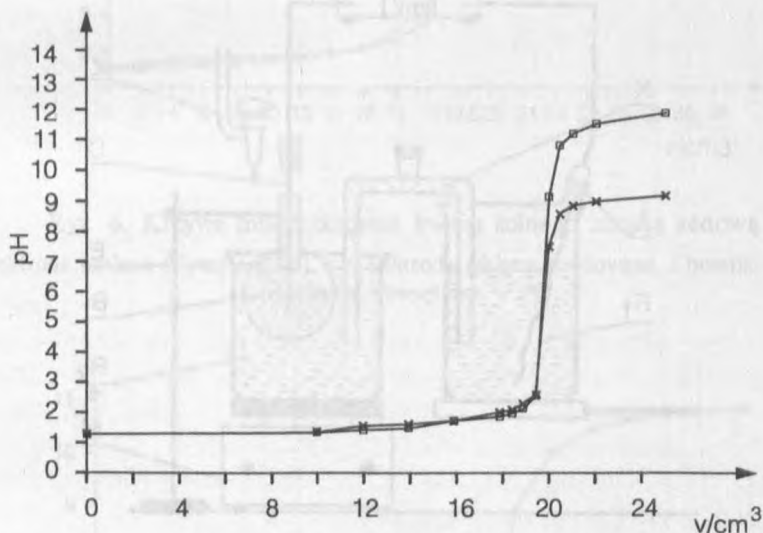
Rys. 3. Zestaw aparatury z elektrodą szklaną własnej konstrukcji i z elektrodą handlową

A – elektroda chlorosrebrowa, M – mieszadło magnetyczne, K – klucz elektrolityczny napełniony roztworem KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), R_1 – roztwór KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), R_2 – roztwór HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), E – elektroda własnej konstrukcji, F – elektroda handlowa (Firmy Ingold), Z – zasada sodowa ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), B – roztwór KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

$c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. W roztworze tym zanurzyliśmy drucik platynowy, umocowany w korku gumowym. Jako elektrodę odniesienia zastosowaliśmy, połączoną przez klucz elektrolityczny, elektrodę chlorosrebrową zanurzoną w roztworze chlorku potasu o stężeniu $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Zestaw aparatury przedstawiliśmy na rys. 3.

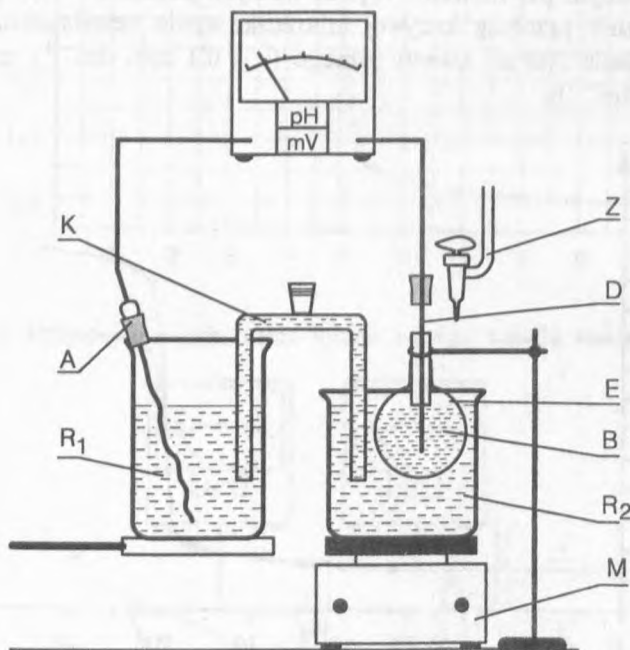
Kontrolowaliśmy jednocześnie przebieg miareczkowania kwasu zasadą za pomocą szklanej elektrody dostępnej w handlu (Firmy Ingold) i elektrody własnej konstrukcji. SEM tak utworzonego ogniwa mierzyliśmy za każdym razem tym samym pH-metrem. Wyniki naszych pomiarów były zadowalające, na co wskazuje przebieg krzywej miareczkowania przedstawiony na rys. 4 (miareczkowanie 200 ml kwasu solnego ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) zasadą sodową ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)).



Rys. 4. Porównanie krzywych miareczkowania kwasu solnego zasadą sodową uzyskanych przy użyciu elektrody własnej konstrukcji – x i elektrody handlowej – □

Podczas stopniowego dodawania NaOH roztwór początkowo kwaśny ($\text{pH} < 7$) staje się zasadowy ($\text{pH} > 7$). Początkowo pH wzrasta powoli, następnie szybko przechodzi przez punkt zobojętnienia i znowu wzrasta powoli, w miarę jak roztwór staje się coraz bardziej zasadowy. Taka krzywa jest typowa dla miareczkowania dowolnego mocnego kwasu dowolną mocną zasadą. W pobliżu punktu zobojętnienia następuje duży skok wartości pH. Jak widać (rys. 4), potencjał elektrody własnej konstrukcji dość znacznie różni się od potencjału elektrody handlowej. Uziemienie przewodów miało także wpływ na wyniki pomiaru, o czym również wspominają Haber i Klemensiewicz [1]. Ostatnio przeprowadziliśmy badania przydatności

bombek choinkowych do budowy elektrody szklanej. Za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego usunęliśmy warstwę srebra z wewnętrznej ścianki i otrzymaliśmy w ten sposób ciekłą membranę szklaną. Membranę moczyliśmy około godziny we wrzącej wodzie, a następnie napełniliśmy ją roztworem KCl o stężeniu $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, w którym umieściliśmy drucik platynowy. Wykonaliśmy miareczkownie kwasu solnego ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) zasadą sodową ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), stosując do tego celu zestaw aparatury przedstawiony na rys. 5.

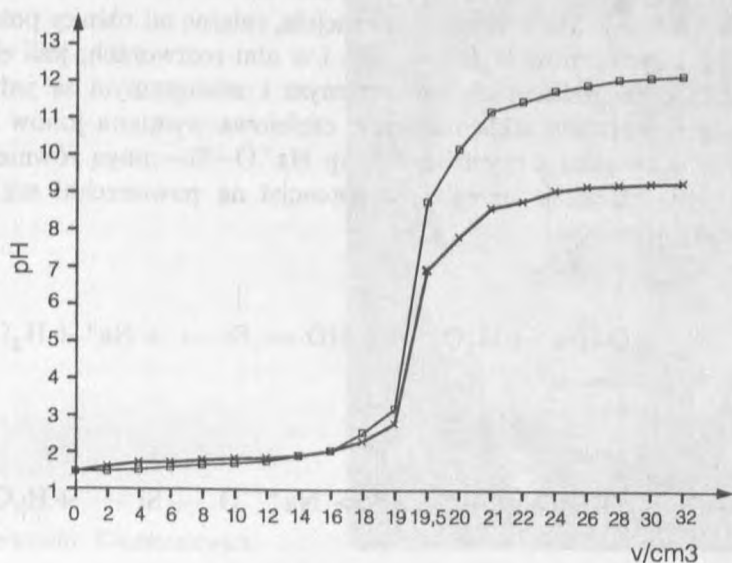


Rys. 5. Zestaw aparatury z elektrodą zbudowaną z bombki choinkowej

A – elektroda chlorosrebrowa, M – mieszadło magnetyczne, K – klucz elektrolityczny napełniony roztworem KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), R_1 – roztwór KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), R_2 – roztwór HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), E – elektroda zbudowana z bombki na choinkę, D – drucik miedziany lub platynowy, Z – zasada sodowa ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), B – roztwór KCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

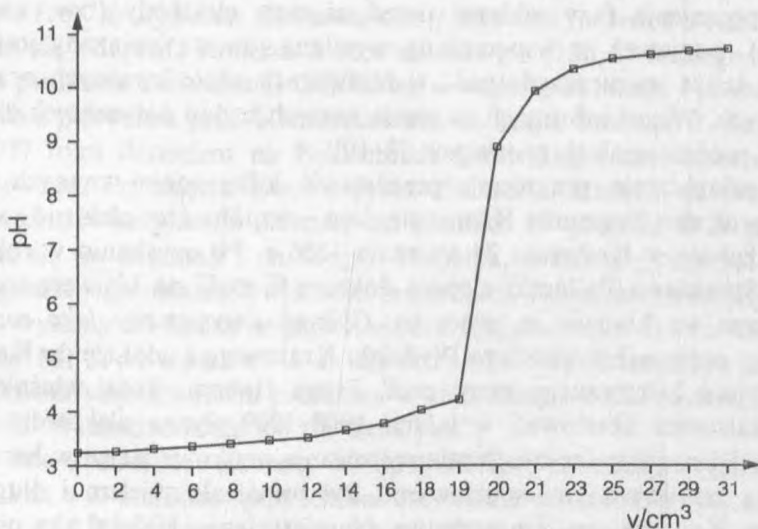
Zamiast drucika platynowego w roztworze wewnętrznym membrany umieściliśmy drucik miedziany. Otrzymane przez nas krzywe miareczkowania przedstawiliśmy odpowiednio na rys. 6 i 7.

Działanie elektrody szklanej jako odwracalnej elektrody wodorowej polega na wymianie jonów wodorowych z roztworu z jonami sodu na powierzchni membrany szklanej. Skok potencjału na elektrodzie szklanej nie jest wywołany przejściem elektronów, tzn. reakcją redoks, lecz wymianą



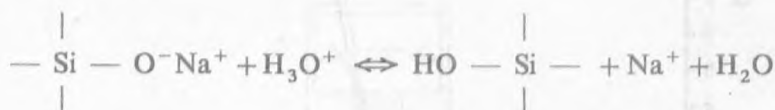
Rys. 6. Krzywe miareczkownia kwasu solnego zasadą sodową

$\square$ – elektroda szklana (Firmy Ingold), $\times$ – elektroda szklana zbudowana z bombki na choinkę (elektroda wewnętrzna – Pt)

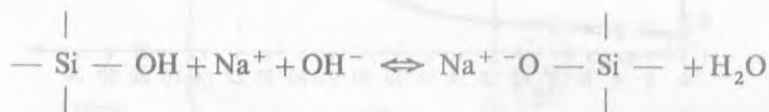


Rys. 7. Krzywa miareczkownia kwasu solnego zasadą sodową otrzymana przy użyciu elektrody szklanej zbudowanej z bombki na choinkę (elektroda wewnętrzna – Cu)

jonów Na^+ ze szkła na jony H_3O^+ roztworu z obu stron membrany szklanej. Występują zatem dwa skoki potencjału, zależne od różnicy potencjałów elektrochemicznych jonów H_3O^+ w szkłe i w obu roztworach, jeśli elektrody wyprowadzające w roztworach wewnętrznym i zewnętrznym są jednakowe. W zewnętrznej warstwie szkła następuje częściowa wymiana jonów Na^+ na jony H_3O^+ , w związku z czym obok grup $\text{Na}^+\text{O}-\text{Si}-$ mogą również istnieć grupy $\text{HO}-\text{Si}-$. Reakcje określające potencjał na powierzchni szkła mogą przebiegać następująco:



albo



przy czym potencjał tej reakcji zależy od stężenia jonów wodorowych. We wnętrzu szkła, zamiast ruchu elektronów, tak jak to występuje w metalach, mamy tutaj do czynienia z ruchem jonów sodowych. Wynikają stąd własności elektrody szklanej, do których należą między innymi; niezależność potencjału od obecności w roztworze substancji redukujących lub utleniających, konieczność napęczenia fazy szklanej przed użyciem elektrody (tzw. kondycjonowanie), ponieważ ze wspomnianą wymianą jonową związany jest udział wody, a także jej nieprzydatność w roztworach silnie kwaśnych oraz silnie zasadowych. Więcej informacji na temat naszych badań dotyczących elektrody szklanej można znaleźć w pracach [8–10].

Na zakończenie pragniemy przedstawić kilka mniej znanych faktów z życia prof. dra Zygmunta Klemensiewicza – współtwórcy elektrody szklanej.

Urodził się w Krakowie 24 kwietnia 1886 r. Po uzyskaniu w roku 1908 u prof. Stanisława Tołłoczki stopnia doktora filozofii na Uniwersytecie Jana Kazimierza we Lwowie za pracę pt. *Chlorek antymonawy jako rozczynnik jonizujący* otrzymał stypendium Wydziału Krajowego i udał się do Karlsruhe, do Instytutu kierowanego przez prof. Fritza Habera. Tutaj właśnie Haber i Klemensiewicz zbudowali w latach 1908–1909 słynną elektrodę szklaną. Profesor Klemensiewicz swoje zainteresowania naukowe łączył w harmonijny sposób z zamiłowaniami sportowymi. Był współzałożycielem i długoletnim prezesem Karpackiego Towarzystwa Narciarskiego. Należał do pionierów polskiego narciarstwa wysokogórskiego. Napisał w 1913 roku pierwszy polski podręcznik taternictwa pt. *Zasady taternictwa*. Znana była jego zadziwiająca znajomość Karpat i Bieszczad. Na wyprawy tatrzańskie wyruszał



Profesor Zygmunt Klemensiewicz

bez przewodnika, często sam bywał przewodnikiem małych grup przyjaciół i znajomych. Panowie Marian Konopacki i Józef Szpilecki, pracownicy naukowcy Katedry Fizyki Politechniki Śląskiej, napisali po śmierci prof. Klemensiewicza, w roku 1964 w „Wiadomościach Chemicznych” [11] obszerny artykuł pt. *Prof. dr Zygmunt Klemensiewicz (1886–1963)*. Jeden z nas (R. P.) dowiedział się od prof. Roberta Szewalskiego [12], 88-letniego emerytowanego profesora Politechniki Gdańskiej, o wojennych losach i problemach związanych z powrotem prof. Klemensiewicza do kraju. Profesor R. Szewalski był w 1939 roku docentem na Politechnice Lwowskiej i znał dobrze prof. Klemensiewicza. Po zajęciu Lwowa przez Związek Radziecki (17.09.1939), prof. Klemensiewicz planuje ucieczkę na Zachód. W grudniu 1939 próbuje przedostać się do Rumunii i na Węgry. Hucułka, u której zatrzymał się na nocleg, zgłosiła jego obecność władzom radzieckim. Został aresztowany przez NKWD i wysłany do obozu w głąb Związku Radzieckiego. O tym nie piszą w artykule M. Konopacki i J. Szpilecki [11]. Zaznaczają jedynie, że „zawierucha wojenna rzuca profesora w głąb Związku Radzieckiego, skąd przez Bliski Wschód dostaje się do Londynu”.

Są to lata 1940–1943. Zawarty 30 lipca 1941 r. pakt między generałem W. Sikorskim a J. Stalinem spowodował zwolnienie wielu Polaków z obozów na terenie ZSRR. Skorzystał z tego prof. Klemensiewicz i wraz z armią generała W. Andersa przedostał się przez Bliski Wschód do Londynu. Wielu jednak polskich profesorów pozostało we Lwowie i pracowało naukowo pod okupacją radziecką. Profesorowie ci byli Rosjanom bardzo potrzebni.

Profesor R. Szewalski, specjalista w dziedzinie budowy maszyn i turbin, po każdym bombardowaniu naprawiał elektrownię we Lwowie. Po opuszczeniu Lwowa przez wojska niemieckie pomógł w uruchomieniu przystanej z USA nowej elektrowni. W 1945 r. prof. Szewalski wrócił do Polski i objął stanowisko profesora na Politechnice Gdańskiej. Jako wybitny fachowiec był bardzo silnie popierany przez ówczesnego ministra szkolnictwa wyższego Adama Rapackiego. Jako bezpartyjny (pozostał nim do końca) objął, na wniosek Adama Rapackiego, stanowisko rektora Politechniki Gdańskiej (lata 1951–1953). Później był długoletnim dyrektorem Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. W roku 1954 prof. Szewalski pojechał po raz pierwszy do Londynu na konferencję naukową i tam, po 15 latach, spotkał się z prof. Klemensiewiczem. Profesor Klemensiewicz chciał wrócić do kraju, lecz obawiał się represji. Adam Rapacki, na prośbę prof. Szewalskiego, umożliwił bezpieczny przyjazd prof. Klemensiewicza do Polski. Profesor Szewalski w dniu 21 kwietnia 1956 r. wraz z sześcioma kolegami z Lwowa powitał prof. Klemensiewicza w Porcie Gdynskim. Następnie uczestniczyli w uroczystej kolacji w Grand Hotelu w Sopocie, wydanej na koszt Adama Rapackiego. Profesor Szewalski namawiał prof. Klemensiewicza do objęcia stanowiska profesora na Politechnice Gdańskiej. Profesor Klemensiewicz pojechał najpierw do Krakowa, żeby spotkać się z żoną i córką. Stanowisko profesora otrzymał na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Śląskiej, gdzie pracował w latach 1956–1960. Później przeszedł na emeryturę. Zmarł 29 marca 1963 r. i pochowany został na Cmentarzu Rakowieckim w Krakowie. Jego długoletni przyjaciel prof. Robert Szewalski zmarł w marcu 1993 r. w Gdańsku.

LITERATURA

- [1] F. Haber, Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, **67**, 385 (1909)
- [2] F. Haber, *Z. Elektrochem.*, **4**, 506 (1898)
- [3] P. Günter, „*Abhandlungen und Berichte des Deutschen Museums*”, **2**, 37 (1969)
- [4] M. Goran, *The story of Fritz Haber*, Norman, Oklahoma (1967)
- [5] W. Nernst, *Z. Phys. Chem.*, **7**, 129 (1889)
- [6] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **11**, 521 (1889)
- [7] W. Böttger, *Z. Phys. Chem.*, **24**, 253 (1897)
- [8] R. Piosik, W. Jansen, „*Gesellschaft Deutscher Chemiker. Fachgruppe Geschichte der Chemie*”, **8**, 50 (1993)
- [9] R. Piosik, W. Jansen, R. Peper, „*Chemie in Labor und Biotechnik*”, **10**, 500 (1993)
- [10] R. Piosik, W. Jansen, R. Peper, „*Chemie in Labor und Biotechnik*”, **11**, 573 (1993)
- [11] M. Konopacki, J. Szpilecki, „*Wiadomości Chemiczne*”, **18(3)**, 137 (1964)
- [12] Osobista relacja prof. dra Roberta Szewalskiego

Walter Jansen, Romuald Piosik

Die Erfindung der Glaselektrode durch Fritz Haber und Zygmunt Klemensiewicz

Der Deutsche Fritz Haber und der Pole Zygmunt Klemensiewicz erfanden im Jahre 1909 die Glaselektrode, mit deren Hilfe man potentiometrische Titrations einfach und schnell durchführen konnte. Walther Nernst hatte 1889 mit seiner Theorie der Elektrodenpotentiale die Grundlage für diese Entwicklung geschaffen. Wilhelm Böttger war schließlich der erste, der mit Hilfe der von Wasserstoff umspülten platinieren Platinelektrode potentiometrische Titrations vornehmen konnte. Im Jahre 1908 wurde auf Vorschlag Nernst's schließlich das Potential dieser „Wasserstoffelektrode“ in 1 molarer Lösung von Wasserstoffionen als Nullpunkt der Potentialskala angenommen. Damit waren die Voraussetzungen zur Weiterentwicklung der potentiometrischen Methode gegeben, die bereits zur Erfindung der Glaselektrode führte. Anhand der Originalarbeiten von Haber und Klemensiewicz zeigen wir, wie man mit Hilfe von gewöhnlichen Reagenzgläsern Glaselektroden selber herstellen kann und mit ihnen gegen eine Bezugselektrode von Silber Silberchlorid potentiometrische Titrations durchführen kann.