

O. Šulc

Osmotická theorie článků koncentračních [II.]

*Časopis pro pěstování matematiky a fysiky*, Vol. 28 (1899), No. 5, 321--336

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121655>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1899

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>

## Osmotická theorie článků koncentračních. II.

Vykládá

Dr. O. Šulc v Praze.

V první stati\*) výkladu theorie koncentračních článků na základě názoru o elektrolytické dissociaci elektrolytů rozpuštěných v neelektrolytech i názoru o volné pohyblivosti a osmotickém tlaku iontů byl podrobně vyvozen základní vzorec pro obnos elektromotorické síly  $\pi$  článku o elektrodách zvratných ve tvaru obecném

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{C_1}{C_2},$$

i bylo též zevrubně vyloženo, že dle něho jest elektromotorická síla  $\pi$  funkcí poměru koncentrací iontů na elektrodách, kdež se ony koncentrace  $C_1$  a  $C_2$  vztahují buď

I. na nestejně koncentrace *látek ionty vysílajících*, aneb

II. na nestejně koncentrace *elektrolytu* obklopujícího elektrody.

Budiž v krátkosti znovu připomenuto, že při tom v základním vzoreci značí:

$R$  veličinu stálou ze zákona o plynech dokonalých,

$T$  absolutní teplotu,

$\varepsilon_0$  stálou veličinu ze zákona *Faradayova*, to jest

$\varepsilon_0 = 96540$  coulomb,

$n_e$  posléze počet nábojů na jednom iontu soustředěných, tedy veličinu srovnalou s mocenstvím (valencí) iontů.

Případ první, kde veličiny  $C_1$  a  $C_2$  vztahují se na nestejně koncentrace iontů v elektrodách, byl v předešlé svrchu citované stati v hlavních rysech vyčerpán, potud totiž, pokud uvedeny

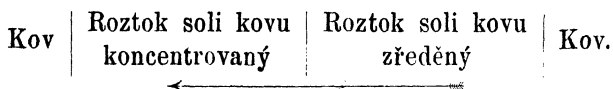
\*) Viz „Časopis“ str. 191.

hlavní typy článků do toho druhu spadajících i pokud na nich obecná platnost i úspěšnost osmotické theorie byla prokázána.

Stať přítomná podobným způsobem má obsáhnouti výklad o nejběžnějších tvarech koncentračních článků typu druhého, při čemž pro krátkost se bude lze v mnohém opírat o to, co ve stati prvé zevrubně už bylo vyloženo.

*Články s nestejnou koncentrací iontů v elektrolytech.*

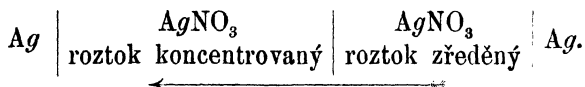
1. Jak už bylo podotknuto, jest realizován případ pod II. uvedený nejjednodušeji tím, když dvě elektrody z téhož kovu ve styku jsou s dvěma nestejně koncentrovanými roztoky soli téhož kovu. Obecné schéma takového článku jest tudíž :



Z podmínek, kdy vzorec v čele uvedený platí pro tuto kombinaci v celé své jednoduchosti, budiž tu opakováno, že se předpokládá, že oba roztoky soli jsou ve skutečnosti značně zředěné, takže lze pro ně užití úměrnosti jednoduché mezi tlakem osmotickým a elektrolytickým, a dále, že se zanedbává potenciální rozdíl při styku obou nestejně zředěných roztoků soli kovové, poněvadž ve většině případů oproti elektromotorické síle celé kombinace jest velmi nepatrný.

Bude později ukázáno, pokud v praxi bývá splněna podmínka prvá, jakož i v čem spočívá význam podmínky druhé, načež bude možno velmi jednoduchými obraty vyvoditi vzorce úplnější, které zjednodušující ony podmínky nepředpokládají.

Držíce se však zatím naznačeného zjednodušení, aby určitého cos bylo na mysli, uvažujme případ konkrétní, tedy na př. kombinaci



Při takovémto článku, kde elektroda vysílá kovové ionty kladné nabitě v roztok, jde směr proudu v článku vždy od roztoku zředěnějšího ku koncentrovanějšímu (jak zde i nadále šipkou jest značeno) čili, jinak řečeno, stříbro ve zředěnějším

roztoku jest kladné oproti stříbru v roztoku méně zředěném. Poněvadž elektrolytické tlaky kovů na obou elektrodách jsou stejné

$$P_1 = P_2$$

(dle dřívějšího označení) a koncentrace iontů v elektrolytu jsou úměrny tlakům osmotickým

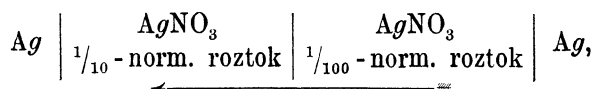
$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{p_1}{p_2},$$

lze pro tento druh článků psáti též

$$\pi = \frac{RT}{n_0 \epsilon_0} l \frac{p_1}{p_2}.$$

Děj v článku spočívá v tom, že se stříbro ve zředěném roztoku z elektrody rozpouští, v koncentrovaném však na elektrodě vylučuje, což by trvalo tak dlouho, až by se koncentrace vyrovnaly. Že se stříbro z koncentrovanějšího roztoku musí vylučovati na elektrodě, jest již z té úvahy patrné, že proti tlaku elektrolytickému působí tam osmotický tlak iontů, který jest větší než tlak osmotický v roztoku zředěnějším.

Nejsou-li oba roztoky soli kovové tak dalece zředěny, že můžeme v nich předpokládati úplnou dissociaci v ionty, nutno zavésti jednoduchým způsobem opravu se zřetelem ku *stupni dissociace*. Jest-li dán na př. článek



tu při úplné dissociaci jest poměr osmotických tlaků týž, jako poměr koncentrací obou nestejně zředěných roztoků, tedy

$$\frac{p_1}{p_2} = 10$$

a elektromotorická síla při teplotě 18° jest

$$\pi = 0.0002 \cdot 291 \cdot \lg 10$$

čili

$$\pi = 0.058 \text{ volt.}$$

Ve skutečnosti však (při mírných zředěních) zředěním v poměru 1 : 10 nestoupne elektrolytická dissociace v témž poměru, nýbrž v poměru menším; při přechodu na př. od  $\frac{1}{10}$ -normálního roztoku dusičnanu stříbrnatého k roztoku  $\frac{1}{100}$ -normálnímu pouze v poměru 1 : 8·71, takže jest poměr osmotických tlaků

$$\frac{p_1}{p_2} = 8\cdot71$$

a elektromotorická síla

$$\pi = 0\cdot0002 \cdot 291 \cdot \lg 8\cdot71$$

čili

$$\pi = 0\cdot0547 \text{ volt.}$$

W. Nernst\*) nalezl experimentem  $\pi = 0\cdot055$  volt, referent  $\pi = 0\cdot052$  volt, shoda jest velmi uspokojivá, sílíce naši důvěru v předpokládanou theorii.

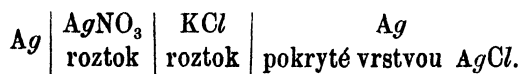
Vůbec, není-li dissociace úplná, nýbrž obnáší na př. jen  $\delta$  procent, jest normalitu roztoku  $\nu$  násobiti faktorem  $\frac{\delta}{100}$ , čímž obdrží se hledaná koncentrace iontů

$$c = \frac{\nu \cdot \delta}{100}.$$

Stupeň dissociace plyne přímo z měření elektrických vodivostí roztoku. Pro velmi velké zředění dosahuje vodivost hodnoty hraničné  $\lambda_\infty$ ; poměr vodivosti  $\lambda_\nu$  platné pro zředění  $\nu$  k této hodnotě hraničné jest stupeň dissociace

$$\delta = \frac{\lambda_\nu}{\lambda_\infty}.$$

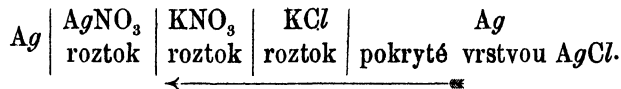
2. Jiný zajímavý případ článku koncentračního jest soustava :



Ač kombinace vypadá na prvý pohled zcela různě od předešlé, jest v podstatě téhož druhu. Stříbru na obou elektro-

\*) Nernst, 1889. Zeitschr. f. physik. Chem. IV. 129.

dách přísluší jeden a týž elektrolytický tlak, i bude záviseti elektromotorická síla toho článku jenom na obnosech osmotického tlaku iontů stříbra, jednak v roztoku dusičnanu stříbrnatého, jednak v roztoku chlórídu stříbrnatého, který se vytvoří na elektrodě druhé, neboť chlóríd ten, ač pranepatrně rozpustný, přece není naprosto nerozpustný v roztoku chlórídu draselnatého. Při práci, aby se netvořila ssedlina při styku roztoku dusičnanu stříbrnatého s roztokem chlórídu draselnatého, vkládáme roztok soli neutrální, nejlépe takový, který obsahuje ionty solí, jichž styku chceme zabrániti. Zde jest to roztok dusičnanu draselnatého. Vypadá tedy ve skutečnosti kombinace zvolená



Elektromotorická síla té kombinace jest

$$\pi = \frac{0\cdot0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{p_1}{p_2} \text{ *)},$$

kde tlaky osmotické  $p_1$  a  $p_2$  můžeme nahraditi koncentracemi iontů stříbra  $c_1$  a  $c_2$  jednak v roztoku dusičnanu stříbrnatého, jednak v roztoku chlórídu stříbrnatého:

$$\pi = \frac{0\cdot0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Koncentrace  $c_1$  iontů stříbra v roztoku dusičnanu stříbrnatého, když roztok jest dostatečně zředěn, takže možno předpokládati úplnou dissociaci, dána jest normalitou roztoku. Na př. pro roztok  $\frac{1}{10}$ -normalní jest  $c_1 = 0\cdot1$ .

Co do chlórídu stříbrnatého jest patrně roztok touto solí nasycen. Jako výše, i zde jest nutna známost normality toho roztoku i stupně dissociace. Ježto jest roztok patrně nad míru zředěný (vždyť se chlóríd stříbrnatý čítá k látkám ve vodě nerozpustným) jest právem možno předpokládati dissociaci v ionty  $\overset{+}{\text{Ag}}$  a  $\overset{-}{\text{Cl}}$  úplnou, tedy  $\delta = 100\%$ . Známost normality vyžaduje

\*) Pro přehled a pohodlí stačí zase užívati okrouhlé hodnoty číselného součinitele 0·0002 místo hodnoty přesnější 0·0001982.

známost rozpustnosti chlórídu stříbrnatého ve vodě resp. v roztoku chlórídu draselnatého. Rozpustnost ta je tak nepatrná, že stanovení cestou obvyklou (vážením) bylo by illusorní. I zde koná výborné služby *stanovení elektrických vodivostí*. Z vodivosti možno vypočítsti velmi spolehlivě rozpustnost (a tedy i normalitu nasycených roztoků) velmi nesnadno rozpustných látek, k čemuž metody vypracoval zprvu *A. F. Hollemann*\*) a pak *F. Kohlrausch* a *F. Rose*\*\*). Podrobnosti toho postupu nenáleží sem vykládati; snad příležitost k tomu udá se v brzku jinde. Co se tkne chlórídu stříbrnatého, vyplynulo z měření těch, že normalita (totožná s rozpustností *s*) roztoku vodného při 18° nasyceného obnáší

$$\nu = 11.7 \cdot 10^{-6}$$

vzhledem ku vzorci  $AgCl$ . Poněvadž jsme předpokládali dissociaci úplnou, jest tímž číslem dána i normalita vzhledem k iontu  $Ag^+$  i vzhledem k iontu  $\bar{Cl}$ .

Neběží však o rozpustnost chlórídu stříbrnatého ve vodě, nýbrž v roztoku chlórídu draselnatého. Z nauky o chemické rovnováze při dissociaci\*\*\*) plyne, že součín z koncentrací částí dissociovaných (zde jsou to koncentrace, ovšem obě stejné, iontů  $Ag^+$  a  $\bar{Cl}$ ) lomený koncentrací části nedissociované jest veličinou stálou, na absolutních hodnotách koncentrace nezávislou. Při nasyceném roztoku jest koncentrace části nedissociované (ve skutečnosti nikdy to není nulla) veličinou stálou, jest tudíž i součín koncentrací iontů  $Ag^+$  a  $\bar{Cl}$  veličinou stálou

$$\nu_{Ag} \cdot \nu_{Cl} = \text{konst.}$$

Přičiníme-li k roztoku tomu něco roztoku chlórídu draselnatého, jehož koncentrace jest velmi značná oproti koncentraci  $\nu_{AgCl}$  chlórídu stříbrnatého, přibude v roztoku iontů  $\bar{Cl}$ , což však se nesnáší s tím, že roztok těmi ionty jest už nasycen, následkem

\*) *Hollemann*, 1893. *Zeitschr. f. physik. Chem.* XII. 125.

\*\*\*) *Kohlrausch* a *Rose*, 1893. *Zeitschr. für physik. Chem.* XII. 234.

\*\*\* Zmínka o tom učiněna v závěrku stati prvé, v tomto Časopise roč. XXVIII. str. 208.

čehož nutně patričné množství chlórídu stříbrnatého přejde v tvar nedissociovaný, jinými slovy, z roztoku se srazí, tak aby zase vyhověno bylo podmínce

$$c_{Ag} (c_{Cl} + c'_{Cl}) = \text{konst},$$

kde  $c'_{Cl}$  značí koncentraci iontů  $\overline{Cl}$  pochodících z příčiněného chlórídu draselnatého,  $c_{Ag}$  a  $c_{Cl}$  koncentrace příslušných iontů z chlórídu stříbrnatého. Pro případ rovnováhy platí rovnost obou výrazů

$$c_{Ag} (c_{Cl} + c'_{Cl}) = \nu_{Ag} \cdot \nu_{Cl}.$$

Poněvadž koncentrace  $c'_{Cl}$  jest oproti koncentraci  $c_{Cl}$  velmi veliká, lze veličinu  $c_{Cl}$  v součtu zanedbati, a poněvadž

$$\nu_{Ag} = \nu_{Cl} = s,$$

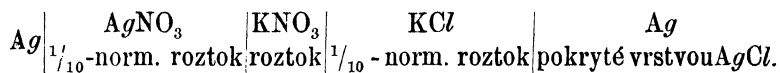
plyne jednoduchý vztah:

$$c_{Ag} = \frac{s^2}{c'_{Cl}}.$$

Abychom tudíž ve vylíčeném případě určili koncentraci iontů na kovové elektrodě se solí těžko rozpustnou, *dělíme čtverec rozpustnosti té soli* (jako normalitu vyjádřený) *koncentrací příslušného iontu elektrolytu rozpustného.*

Veličina  $c_{Ag}$  jest hledaná koncentrace iontů  $Ag^+$  na druhé elektrodě, veličina  $c'_{Cl}$  jest číselně totožná s koncentrací užitého roztoku chlórídu draselnatého.

Dejme tomu, že pracujeme s roztokem dusičnanu stříbrnatého  $1/10$ -normalným a s roztokem chlórídu draselnatého rovněž  $1/10$ -normalným, že jde tudíž o kombinaci:



Kdyby dissociace roztoku dusičnanu stříbrnatého a chlórídu draselnatého byla úplná, bylo by pro tento případ

$$\begin{aligned} c_1 &= 10^{-1}, \\ c'_{Cl} &= 10^{-1}, \end{aligned}$$



$$c_2 = \frac{(11 \cdot 7 \cdot 10^{-6})^2}{0 \cdot 1} = 11 \cdot 7^2 \cdot 10^{-11},$$

a poněvadž jde o ionty vesměs jednomocné, jest

$$n_e = 1;$$

dále pro zvolenou teplotu  $18^\circ$  jest  $T = 291^\circ$ , takže jest hledaná elektromotorická síla

$$\pi = 0 \cdot 0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{10^{-1}}{11 \cdot 7^2 \cdot 10^{-11}},$$

což vypočteno dá

$$\pi = 0 \cdot 458 \text{ volt.}$$

Provedme též výpočet se zřetelem k tomu, že dissociace užitých roztoků není úplná. Z měření elektrických vodivostí plyne, že pro normalitu  $\frac{1}{10}$  jest

pro roztok dusičnanu stříbrnatého  $\delta = 82\%$ ,

pro roztok chlórídu draselnatého  $\delta = 85\%$ .

Tudíž jest:

$$c_1 = 0 \cdot 082,$$

$$c'_{\text{Cl}} = 0 \cdot 085,$$

$$c_2 = \frac{(11 \cdot 7 \cdot 10^{-6})^2}{0 \cdot 085}$$

a následkem toho přesný výraz pro elektromotorickou sílu

$$\pi = 0 \cdot 0002 \cdot 291 \cdot \lg \frac{0 \cdot 082 \cdot 0 \cdot 085}{(11 \cdot 7 \cdot 10^{-6})^2},$$

což vypočteno dá

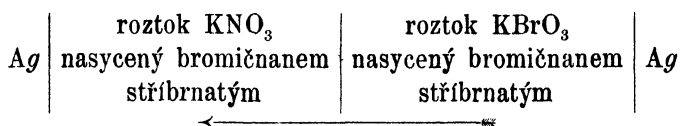
$$\pi = 0 \cdot 449 \text{ volt.}$$

Pokus dle hořejšího schémata provedený dal

$$\pi = 0 \cdot 460 \text{ volt,}$$

což jest shoda vzhledem k povaze věci uspokojivá.

Jiné případy této kategorie, na př. kombinaci



velmi zevrubně vyšetřoval *H. M. Goodwin*\*), ku kterých práci vzhledem ku převážně chemické povaze tu pouze poukázati stačí. V podstatě jde zase vždy o stanovení dvojí koncentrace iontů kovových. V případě uvedeném jest koncentrace iontů  $Ag^+$  v roztoku dusičnanu draselnatého téměř táž, jakoby byla v pouhé vodě, poněvadž roztok ten neobsahuje ani  $Ag^+$  ani  $BrO_3^-$  jakožto ionty a tudíž na stupeň dissociace bromičnanu stříbrnatého  $AgBrO_3$  žádného vlivu nemá. Koncentrace iontů  $Ag^+$  na druhé elektrodě, tedy v roztoku bromičnanu draselnatého vypočte se jako v případě předchozím z rozpustnosti bromičnanu stříbrnatého ve vodě a z koncentrace iontů  $BrO_3^-$  přičiněných jakožto roztok bromičnanu draselnatého. Souhlas mezi teorií a výpočtem jest zase dostatečně uspokojivý.

Elektromot. síla  $\pi$

poč.                      poz.

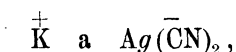
$1/_{10}$ - norm. rozt. bromičnanu draselnatého	0·0612 volt	0·0620 volt
$1/_{20}$ - " " " " " "	0·0452 " "	0·0471 " "

*Nernst* navrhl původně elektrodu kovovou, pokrytou vrstvou těžce rozpustné soli téhož kovu a ponořenou v roztok soli jiné s týmž aniontem (na př. stříbro pokryté vrstvou chlórídu stříbrnatého a ponořené do roztoku chlórídu draselnatého) jmenovati *zvratnou elektrodou druhého způsobu* čili *zvratnou elektrodou vzhledem k aniontu* oproti elektrodám sestávajícím z kovu ponořeného v roztok vlastní nějaké soli, leč, jak *Ostwald* ukázal, a jak ostatně i z tohoto líčení jest patrné, tohoto rozdílu není třeba přesně činiti, poněvadž v obou případech jde o známost koncentrací iontů kovových elektrodu obklopujících a v případě druhém sůl těžko rozpustná jest jen prostředkem udržeti koncentraci iontů a tedy i osmotický jich tlak v elektrolytu na

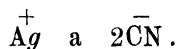
\*) *Goodwin*, 1894. *Zeitschr. f. physik. Chem.* XIII. 577.

stálé (ovšem nepatrné) hodnotě. Ta nepatrná hodnota koncentrace iontů podmiňuje znamenitě velký obnos elektromotorické síly takových elektrod.

3. Po některých stránkách jest velmi zajímavý druh koncentračních článků, které obsahují komplexní sůl toho kovu, jenž do roztoku jest ponořen. Je-li na př. stříbro ponořeno v roztok kyanidu draselnatého KCN, tvoří se jakožto sůl komplexní kyanid stříbrnato-draselnatý  $KAg(CN)_2$ , který jest pouze binárním elektrolytem, jenž se štěpí toliko ve dva ionty



jak možno nejen z elektrických vodivostí usouditi, nýbrž i ze snížení bodu tuhnutí i ze zvýšení bodu varu vody přivozeného tou solí. \*) Bylo už zmíněno (viz úvahu v XXVII. ročníku tohoto časopisu str. 25.), že prostřednictvím vzniku takového komplexního kyanidu (mědnato-draselnatého) lze na př. koncentraci iontů  $Cu^{++}$  v Daniellově článku tak zmenšiti, že směr proudu v takovém článku se obrátí. Obklopuje-li totiž roztok takové podvojně kovové soli kov, který jest přítomen v komplexním aniontu, na př. tedy v aniontu  $Ag(\overline{CN})_2$ , není měrou osmotického protitlaku množství kovu (zde stříbra) v tom aniontu přítomné, nýbrž nad míru nepatrné množství kovu přítomného jakožto ion kovový vzniklý dissociací pranepatrné části toho komplexního iontu, tedy na př. ion  $Ag^+$  vzniklý dissociací iontu  $Ag(\overline{CN})_2$  ve složky

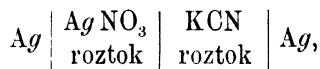


Že toto množství iontů  $Ag^+$  jest nad míru malé a koncentrace iontu  $Ag^+$  v roztoku kyanidu stříbrnato-draselnatého nad pomyslení nepatrná, plyne už z té okolnosti, že se stříbro obyčejnými reakcemi chemickými v takovém roztoku dokázati nedá: nesráží se roztok takový rozpustnými chlórídy, bromidy ani ióidídy. Jest tudíž koncentrace iontů  $Ag^+$  v roztoku komplexního

\*) Jest to vlastně draselnatá sůl kyseliny  $HAg(CN)_2$  (argentkyanovodíku) ve volném stavu neznámé.

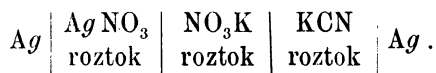
kyanidu stříbrnato-draselnatého ještě menší než koncentrace iontů  $Ag^+$  ve vodném roztoku iódidu draselnatého, který jest z halových solí stříbrnatých nejméně rozpustným.

Jde tudíž v našem případě o koncentrační článek sestavený dle schémata



kde do roztoku kyanidu draselnatého vhodně něco kyanidu stříbrnatého přidáme.

Elektromotorickou sílu takové kombinace neumíme posud počtem určit, neboť nelze stanoviti koncentraci iontů  $Ag^+$  vzniklých dissociací iontu komplexního  $Ag(CN)_2^-$ . Změříme-li však elektromotorickou sílu takového článku, lze tuto koncentraci číselně vyjádřiti. I zde při pokuse vkládáme mezi roztok dusičnanu stříbrnatého a kyanidu draselnatého roztok přiměřené soli neutrálné (v. výše), tedy roztok dusičnanu draselnatého, takže pracujeme vlastně s kombinací



*W. Ostwald*\*) pracoval s  $1/10$ -normálním roztokem dusičnanu stříbrnatého a s roztokem kyanidu draselnatého, jemuž byla  $1/10$  objemu roztoku stříbrnatého přidána. Elektromotorická síla toho článku za obyčejné teploty ( $T = 290^\circ$ ) obnášela

$$\pi = 1.14 \text{ volt.}$$

Lze tudíž ze vzorce

$$\pi = 0.0002 \cdot T \cdot \lg \frac{p_1}{p_2}$$

vypočísti žádoucí koncentraci  $p_2$  iontů  $Ag^+$ , když uvážíme, že  $p_1 = 0.1$ , tudíž  $\lg p_1 = -1$ , takže jest

$$\lg p_2 = -1 - \frac{1.14}{0.0002 \cdot 290}$$

\*) *Ostwald*, Allgemeine Chemie, svaz. II. 1. str. 881.

čili

$$p_2 = 10^{-20.7},$$

což značí, že jest 1 gramatom iontů  $\text{Ag}^+$  (tedy 108 g) přítomen teprve v objemu  $10^{20.7}$  litrů roztoku, čili že 1 litr obsahuje okrouhle  $10^{-18.7}$  g iontů  $\text{Ag}^+$ . Většina fyzikálních i chemických zkušeností vede k tomu, že 1 gramatom látky obsahuje  $10^{24}$  atomů. Jest tudíž koncentrace iontů  $\text{Ag}^+$  v našem případě taková, že v  $10^{20.7}$  litrech jest obsaženo  $10^{21}$  atomů stříbra jakožto ionty, čili v 1 litru

$$\frac{10^{24}}{10^{20.7}} = 10^{3.3} \doteq 2000 \text{ atomů.}$$

Zdá se zprvu, že tento výsledek přičí se možnosti; 2000 iontů v  $1000 \text{ cm}^3$  značí 2 ionty v  $1 \text{ cm}^3$ , takže by, kdybychom  $1 \text{ cm}^3$  roztoku ve 3 díly rozdělili, najisto aspoň v jednom z těch dílů nebylo stříbro vůbec jakožto ion přítomno. Námitka ta pobude však ihned závažnosti, povážíme-li, že na *ionisaci* nesmíme pohlížeti jako na stav *statický*, nýbrž spíše *kinetický*, že totiž každý z atomů stříbra jen na čas stává se iontem, a sice v tomto případě na čas  $10^{-16.7}$  krát kratší než trvá existence jeho v komplexním iontu  $\text{Ag}(\text{CN})_2$ , neboť roztok (s  $1/10$  objemu  $1/10$  normalného dusičnanu stříbrnatého) obsahuje v 1 litru jen  $1/100$  gramatomu stříbra, takže množství stříbra ionisované jest v poměru

$$\frac{10^{-18.7}}{10^{-2}} = 10^{-16.7}$$

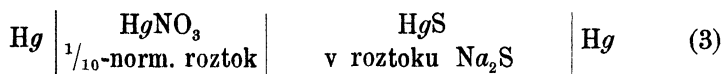
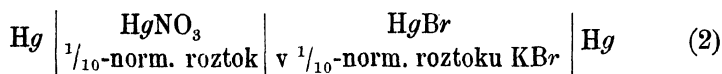
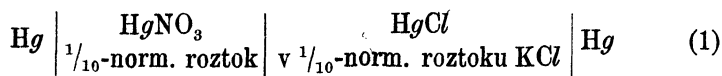
menší než množství stříbra vůbec v roztoku přítomné. \*)

Jak patrně, jest tímto způsobem dána elektrometrická cesta řádově stanoviti koncentrace tak nepatrného obnosu, jak toho citlivost jiných známých method ani z daleka nepřipouští. Při všech ostatních methodách totiž přesnost měření v té míře klesá,

\*) Výpočty tohoto rázu přijímati jest ovšem s jakousi rezervou; ale okolnost, že řádově souhlasí s výsledky ze zcela jiných zjevů chemicko-fyzikálních odvozenými, vzbuzuje důvěru, že půda, po níž osmotická theorie kráčí, jest pevná.

jak stoupá zředění látky, po které pátráme: při elektrometrické metodě jeví se pravý opak. Potenciální rozdíl mezi kovem a roztokem jest tím značnější, jak ubývá koncentrace kovových iontů v roztoku. Další výhoda spočívá v tom, že přítomnost cizorodých iontů v roztoku jest z pravidla úplně aneb téměř lhostejna, neboť *elektrody kovové reagují výhradně na své vlastní ionty*.

Obširněji zpracoval tuto *elektrometrickou analýsi* první R. Behrend.\*) Z obširné a velmi zajímavé jeho práce budte na ukázkou uvedeny tři příklady o rozpustnosti solí rtuti, které čítáme vždy mezi nerozpustné, totiž chlórídu rtutičnatého ( $HgCl$ ), bromidu rtutičnatého ( $HgBr$ ) a siřníku rtuťnatého ( $HgS$ ); druhou elektrodou byla vždy rtuť v  $1/10$ -normálním roztoku dusičnanu rtutičnatého ( $HgNO_3$ ). Šlo tedy o stanovení elektromotorické síly kombinací:



Ve vzorci uzpůsobeném pro teplotu  $17^\circ$  ( $T = 290^\circ$ )

$$\pi = 0.058 \lg \frac{p_1}{p_2}$$

známe pak veličinu  $\pi$  určenou experimentem. Tlak  $p_1$  vztahuje se na  $1/10$ -normální roztok dusičnanu rtutičnatého, i jest místo něho lze položit koncentraci, tudíž jest vždy  $p_1 = 0.1$ , takže pak žádanou koncentraci  $p_2$  těžko rozpustné soli rtuti na druhé elektrodě nalezneme ze vzorce

$$p_2 = 10^{-\frac{\pi}{0.058}}^{-1}.$$

\*) Behrend, 1893. Zeitschr. f. physik. Chem. XI. 466.

Behrend nalezl pořadem při uvedených třech člancích koncentračních

	$\pi$ poz.	$p_2$ poč.
(1)	0·358 volt	$10^{-7\cdot17}$
(2)	0·477 „	$10^{-9\cdot22}$
(3)	1·252 „	$10^{-22\cdot6}$ ,

což značí, že 1 gramatom rtuti jakožto iontu (tedy 200 g) jest při zvolených solích přítomen v připojeném objemu roztoku

HgCl v $1/10$ -norm. KCl . . . .	148·10 <sup>5</sup> litrů
HgBr v $1/10$ -norm. KBr . . . .	166·10 <sup>7</sup> „
HgS v roztoku Na <sub>2</sub> S . . . .	398·10 <sup>20</sup> „ ,

takže jest 1 milligram rtuti jakožto ion přítomen v těchto objemech

při HgCl . . . .	74 litrů
při HgBr . . . .	8300 „
při HgS . . . .	194000·10 <sup>12</sup> „ ,

z kterýchž číselných výsledků jest způsobem v oči bijícím patrna i nad míru nestejná rozpustnost uvažovaných solí rtuťnatých.

Z elektrometrických úvah podobného rázu plyne celá řada důsledků chemicky nad míru závažných, neboť teprv na základě těchto moderních teorií chápeme ta chemická fakta jakožto řetěz souvislých důsledků, která byla dříve jen jako empirické věty ojedinele a beze vší souvislosti zaznamenávána.

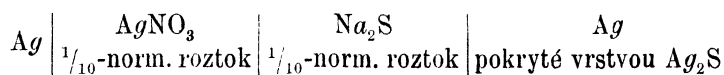
Máme-li na př. tři kombinace koncentračních článků dle způsobu pod 2. popsaného, a sice

- (1)  $Ag \left| \begin{array}{c} AgNO_3 \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \right| \begin{array}{c} KCl \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \left| \begin{array}{c} Ag \\ \text{pokryté vrstvou } AgCl \end{array} \right.$
- (2)  $Ag \left| \begin{array}{c} AgNO_3 \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \right| \begin{array}{c} KBr \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \left| \begin{array}{c} Ag \\ \text{pokryté vrstvou } AgBr \end{array} \right.$
- (3)  $Ag \left| \begin{array}{c} AgNO_3 \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \right| \begin{array}{c} KI \\ 1/10\text{-norm. roztok} \end{array} \left| \begin{array}{c} Ag \\ \text{pokryté vrstvou } AgI \end{array} \right.$

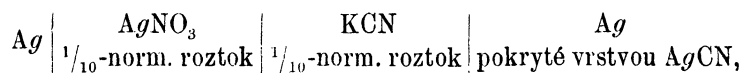
stoupá elektromotorická síla těch článků od (1) ku (3), neboť

iódid stříbrnatý jest z halových solí stříbra nejméně rozpustný, a tudíž koncentrace iontů působících osmotický protitlak jest u něho nejmenší. Všecky články toho druhu vykazují tím větší elektromotorickou sílu, čím sůl na jedné elektrodě užitá jest nerozpustnější oproti soli na elektrodě druhé. Máme-li místo solí těžko rozpustných soli komplexní rozpustné, na př.  $1/10$ -normální roztok kyanidu draselnatého, jemuž jest něco kyanidu stříbrnatého přičiněno, jest elektromotorická síla článku tak sestaveného tím větší, čím méně kovových iontů komplexní ion soli odštěpuje [viz výše příklad se solí  $KAg(CN)_2$ ]. Uspořádáme-li řadu takových článků dle vzrůstajících sil elektromotorických, obdržíme současně řadu dle rozpustnosti, vlastně dle podvojného rozkladu srovnanou: každá předchozí sůl rozpouští se v roztoku soli následující, doznávajíc podvojného rozkladu. Chlóríd stříbrnatý v roztoku bromidu draselnatého mění se v bromid stříbrnatý a vzniká chlóríd draselnatý; podobně bromid stříbrnatý v roztoku iódidu draselnatého.

#### Článek



má vyšší elektromotorickou sílu než článek



pročež se kyanid stříbrnatý v roztoku sirníku sodnatého mění v sirník stříbrnatý, který jest ve zředěném roztoku kyanidu draselnatého nerozpustný. Ostatní těžko rozpustné soli stříbra (chlóríd, bromid, iódid), v jejichž nasycených roztocích jest koncentrace iontů  $Ag^+$  větší než v komplexní sloučenině toho kovu jsou nutně v nadbytku druhé součásti komplexní sloučeniny (zde kyanidu draselnatého) rozpustny. Z téhož důvodu rozpouští se chlóríd a bromid stříbrnatý v sirnatanu sodnatém, iódid stříbrnatý však již po skrovnu. Chlóríd stříbrnatý rozpouští se v ammoniak, bromid a iódid nikoliv. Proto jest pořad solí stříbrnatých se vzrůstající koncentrací iontů  $Ag^+$  tento:



Sírník, kyanid, iódid, sirnatan, bromid, podvojná sloučenina s amoniakem, chlóríd.

Řadu tuto vystopoval *W. Ostwald* \*) elektrometricky. V opačném pořádku než jak jmenováno, vzrůstají elektromotorické síly kombinací:

$\frac{1}{10}$ -norm. roztok $\text{AgNO}_3$ oproti	}	$\text{AgCl}$ v $\frac{1}{1}$ -norm. roztoku $\text{KCl}$	0·51 volt
		$\frac{1}{1}$ -norm. amoniaku	0·54 "
		$\text{AgBr}$ v $\frac{1}{1}$ -norm. roztoku $\text{KBr}$	0·64 "
		$\frac{1}{1}$ -norm. roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0·84 "
		$\text{AgI}$ v $\frac{1}{1}$ -norm. roztoku $\text{KI}$	0·94 "
		$\text{KCN}$	1·31 "
		$\frac{1}{1}$ -norm. roztoku $\text{Na}_2\text{S}$	1·36 "

Další důsledky podobného způsobu, jichž bylo by lze značně nahromaditi, jsou rázu převážně chemického, pročež na těchto ukázkách zde zatím přestatí možno.

## Několik analytických úvah o translačních plochách vůbec a bikvadratických zvlášť.

Napsal

Dr. Ant. Sucharda, t. č. v Paříži.

(Dokončeni.)

8. Vráťce se k soustavě rovnic (24), vložme do ní  $y = 0$ ,  
 $v = 0$ .

Vymizí tu rovnice druhá a čtvrtá, kdežto z ostatních souhlasně vyjde

$$\begin{aligned}x^2 - z^2 &= 0 \\x^3 - z^3 &= 0,\end{aligned}$$

z čehož patrně, že soustavě té hoví též body

\*) *Ostwald*, *Allgemeine Chemie*, svaz. II. 1. str. 882.