

T. Marešová

O vlivu valence iontů na průběh křivky elektrokapilární

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 60 (1931), No. 1, 29--42

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122373>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1931

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>

O vlivu valence iontů na průběh křivky elektrokapilární. (Výtah z disertace.)

R. N. Dr. Sestra T. Marešová.

(Došlo 15. března 1930.)

Vliv valence iontů na průběh elektrokapilární křivky byl studován experimentálně metodou Kučerovou za přístupu vzduchu ve vodních roztocích různých elektrolytů. Ukázalo se, že valence iontů na průběh křivky elektrokapilární vlivu nemá.

Zabývají se studiem zjevů elektrokapilárních po stránce teoretické i experimentální, shledala jsem, že většina zkoumání se dala na chloridech a síranech a že hlavně byly řešeny otázky, jež se týkají průběhu elektrokapilární křivky vůbec a úchylek téže křivky experimentem získané od křivky teoretické, t. j. od „ideální paraboly Lippmannovy“. Pokud jsem v literatuře našla, bylo experimentálně zjištěno, že:

1. elektrokapilární křivka není nikdy úplně symetrická (8), (9);
2. průběh jmenované křivky závisí jednak na povaze rozpuštěné látky, jednak na koncentraci roztoku (9);
3. průběh elektrokapilární křivky závisí na povaze aktivního aniontu resp. kationtu (9), (8), (10), (4);
4. na vzestupné větvi křivky jeví se při dynamické metodě Kučerově vedle obvyklých anomálií, jako jsou posun a deprese maxima, ještě „anomálie Kučerovy“, jež jsou tím markantnější, čím jsou roztoky zředěnější a čím pomaleji se kapky tvoří (4);
5. příčinou anomálií Kučerových jest adsorpce atmosférického kyslíku v mezipovrchu Hg/roztok (7).

Po těchto předběžných informacích předložila jsem si otázku: „Má-li valence iontů vliv na průběh křivky elektrokapilární?“ — Řešení tohoto problému provedla jsem experimentálně; volila jsem ke zkoumání dvě řady elektrolytů:

I. řada: Jednomocný kation kalia K^+ tvoří s anionty jedno- až čtyřmocnými tyto soli: $K^+ Cl^-$, $K_2^+ (SO_4)^{2-}$, $K_3^+ [Fe(CN)_6]^{3-}$ resp. $Na_3^+ (PO_4)^{3-}$, $K_4^+ [Fe(CN)_6]^{4-}$.

II. řada: Jedno- až čtyřmocný kation dává s jednomocným aniontem kyseliny dusičné (NO_3) tyto soli: $\text{K}(\text{NO}_3)$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

I. Volba metody.

Na měření povrchového napětí je metod několik. Dvou z nich, Lippmannovy a Kučerovy, se nejvíce užívá. Uvedu, proč volím druhou.

a) Lippmann (1) užívá metody statické: z pohybu menisku rtuti v kapiláře soudí na povrchové napětí. Meniskus, který změnil v kapiláře následkem variace povrchového napětí svou polohu, uvádí Lippmann do původní polohy tlakovým zařízením a vyšetřuje tento tlak. Klade pak povrchové napětí úměrně tomuto tlaku a nanáší na osu y -ovou tlak v mm Hg a na osu x -ovou vnější polarisující E. M. S. ve voltech. Tak dostává elektrokapilární křivku. Uvedenou metodu modifikoval Quincke (2), (3). Této modifikované metody jsem užívala při orientačních měřeních. Shledala jsem, že citovaná metoda má jisté výhody, zejména ty, že se spotřebuje celkem málo rtuti a že lze dosti rychle měřit. Zdála se mi však málo přesnou u přirovnání s metodou „kapkovou“, která je však dosti zdoluhavá.

b) Metodu „kapkovou“ zavedl r. 1903 profesor české university v Praze, B. Kučera (4), aby jí stanovil mezipovrchové napětí rtuti v roztocích tím, že váží kapky rtuti, jež vykapává z úzké kapiláry v roztoku zkoumaném. Metoda Kučerova považuje váhu kapky za úměrnou povrchovému napětí. To je princip této metody, kterou lze u přirovnání s metodou Lippmannovou nazvat dynamickou.

Zda lze jen tak jednoduše souditi o závislosti váhy kapky na povrchovém napětí, o tom jsou teoretikové ve sporu a názory jejich se rozcházejí. Teorie vykapávání je velmi těžká a dosud se nepodařilo vypsat tuto závislost vzorcem, jenž by jí úplně a správně vyjadřoval.

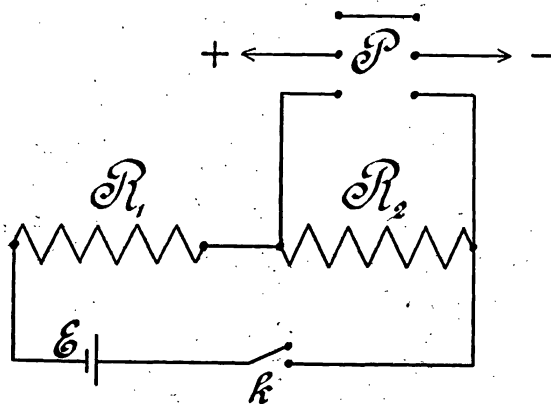
Pro můj účel, kde jen srovnávám povrchová napětí, postačí, kladu-li povrchové napětí úměrně váze kapky. Opírám se při tom jednak o práci Rayleighovu (5), jednak o vztah odvozený Lohnsteinem (6):

$G = 2\pi r \cdot \gamma \cdot f(r/x)$, kde znamená: G váhu kapky, r poloměr kapiláry, γ povrchové napětí, x kapilární konstantu, danou relací $\gamma = \frac{1}{2} x^2 \rho$, kdež ρ je specifická hmota látky, jejíž povrchové napětí určujeme. — V úpravě Kučerově je následkem velmi malého otvoru vytažené kapiláry veličina r/x velmi malá; tudíž bude $f(r/x)$ hodnota blízka jedné a při změně povrchového napětí γ , jež ve vzorci intervenuje v x , následkem malého r málo se projeví, takže

i $f(r/x)$ málo se změnil. Opírá se též o dosavadní zkušenost, která — ačkoliv těch veličin, které mají vliv na váhu kapky, jest mnoho a málo jich je známo — zdá se potvrzovati fakt, že váha kapky, když je vztahujeme na tutéž kapiláru a na tutéž vždy stejnou dobu kapkovou, je velmi přesně úměrna povrchovému napětí zkoušené kapaliny. Metoda „kapková“ je přesnější jiných, neboť udává tak malé změny povrchového napětí, že by se jinými metodami těžko daly dokázati. — K elektrokapilární křivce dospějí pak tím, že budu nanášeti na osu x -ovou polarisující E. M. S. ve voltech, na osu y -ovou váhu 50 kapek rtuti v mg .

II. Experimentální uspořádání.

Měření prováděla jsem přesně podle aparatury, jak jí užíval prof. Kučera (4).



Obr. 1.

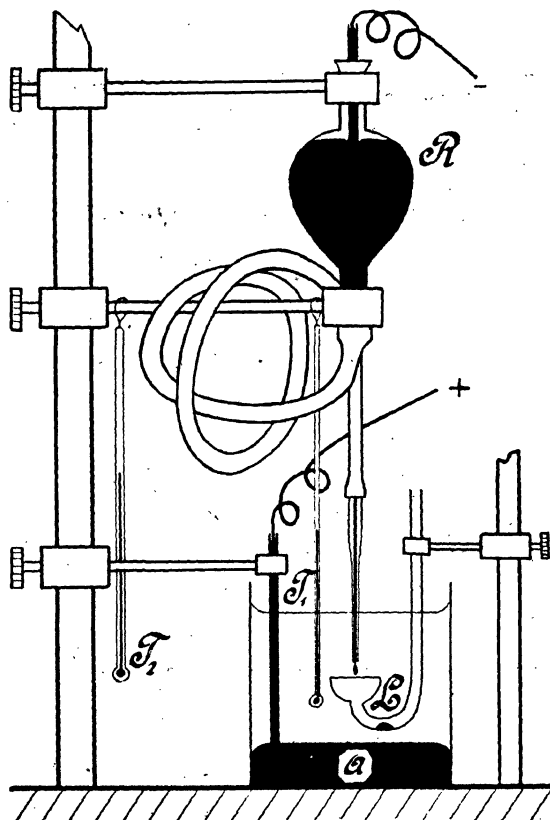
Zdrojem proudu byl Edisonův akumulátor, o jehož konstantní elektromotorické síle 1·4 voltu jsem se přesvědčila před každým měřením. Spádu napětí bylo dosaženo dvěma kolíčkovými reostaty, jejichž úhrnný odpor činil $R_1 + R_2 = 1400 \Omega$, takže 100 Ω odpovídalo spádu 0·1 voltu. V několika málo případech pouze byla E. M. S. = 1·38 voltu; podle toho byl pak též úhrnný odpor upraven, aby opět každou změnou o 100 Ω změnila se E. M. S. právě o 0·1 voltu. Schema zápojení podává obraz 1.

Ze svorek R_2 odváděla jsem proud přes přepínač P na obě elektrody. Tím bylo umožněno buď zavést polarisaci nebo spojití obě elektrody „na krátko“.

Rtuť, jíž bylo užíváno, byla propírána v roztoku HNO_3 aš

tříkráte za sebou, potom ve vodě destilované a konečně byla destilována (aparát destilační sestaven podle návodu Strouhalova (11)).

Soli, jichž roztoky byly zkoumány, byly od fy Merck, původní balení, „pro analýsi“.



Obr. 2.

✱ Vodní roztoky byly připraveny vždy těsně před vlastním měřením až na ojedinělé případy, což vždy uvedu. Roztoky byly přechovávány v nádobách se zabroušenými zátkami.

Kapilární elektroda je velmi malá, aby platil předpoklad, že všecka síla polarisující působí na kapilární elektrodě, neboť je jasno, že množství elektrické, které způsobuje v kapilární elektrodě polarisaci, nezpůsobí na daleko větší ploše anody znatelné polarisace. Kapilára, jež sloužila za elektrodu, byla vytažena ze skleněné

trubice průměru circa několik desetin milimetru až celý *mm*. Byla vyzkoušena celá řada kapilár, až byla nalezena taková, která (zatím v destilované vodě) kapala v intervalech dosti dlouhých. V různých roztocích tvoří se kapičky s různou rychlostí. Ve zvolených elektrolytech vznikaly kapičky tak, že 50 kapek se utvořilo přibližně za 210—220 sec. Výjimku toliko činil roztok $\text{Na}_3(\text{PO}_4)'''$, jak bude uvedeno. — I tehdy, když jsem nezkoumala určitého roztoku, kapala rtuť z kapiláry pod destilovanou vodou, tedy ustavičně. Průměr ústí kapilárky asi 10^{-3} *cm*. Kapilára byla tlustostěnnou trubicí kaučukovou spojena s reservoirem rtuti. (Celé uspořádání podává obraz 2.)

Do reservoiru *R*, jakož i do klidné rtuti na dně *A* byly vloženy elektrody upravené takto: Přívodní drát měděný byl zbaven isolace, jemným smirkem obroušen, potřen HgCl_2 , hojně opláchnut, destilovanou vodou a ponořen do úzké skleněné nádoby válcovité rtutí naplněné, do jejíhož dna zataven byl Pt — drát. Takto upravená elektroda prochází zátkou, jež těsně uzavírá reservoir rtuti. Stejně druhá elektroda ponořena do nádoby s elektrolytem tak, aby platinový drátek byl cele ve rtuti.

Vše upevněno na stativu, aby se během měření poměry neměnily. Reservoir vyzdvížen do takové výše, že se kapičky tvořily rychlostí, jak již uvedeno.

Kaučukové trubice byly před použitím vyvařeny ve vodním roztoku sody a pročištěny vodní parou.

Skleněné části byly velmi pečlivě propláchnuty koncentrovanou HCl , vymyty „chromovou směsí“, hojně promyty destilovanou vodou a horkým vzduchem vysušeny.

Nádoba, v níž byl elektrolyt, byla planparalelní a těchto rozměrů: 10 : 10,5 : 3,5 . . . *cm*. Než byla nádoba definitivně naplněna novým roztokem, byly všechny části, jež s ním přijdou ve styk (lžička, elektroda, teploměr a nádoba sama), opláchnuty tímto novým roztokem.

Kapičky zachycovala jsem do skleněné lžičky *L*, jež byla připevněna ke stativu tak, že bylo možno podle potřeby ji posunouti pod kapiláru nebo ji vyndati.

Teplota roztoku byla odčítána na teploměru T_1 , jenž byl upevněn blízko kapiláry. — Teplota laboratoře (T_2) zjištěna na počátku a konci každého měření. Diference během měření někdy 1°C .

Celý kapkový aparát byl sestaven na okenní kamenné desce laboratoře fysikálního ústavu, kde účinky otřesu byly velmi nepatrné.

III. Měření.

Obecné poznámky. Uvádím roztoky v pořadí, jak časově byly zkoumány. Číselných tabulek pro nedostatek místa neuvádím vůbec, z grafů jen ty, jež obsahují výsledek nebo něco zvláště zajímavého. Kompletně je obojí obsaženo v disertaci. Ježto jedno proměření elektrolytu trvalo průměrně 5 hodin, byly křivky měřeny v různé dny a tudíž při různých teplotách. Číslování grafů i jednotlivých křivek ponecháno jako v disertaci. — Následují jednotlivá měření.

Vodní roztok $K \cdot Cl'$.

E. M. S. = 1·35 voltu při roztocích $n/10$, $n/100$, $n/500$;
E. M. S. = 1·4 „ „ roztoku $n/1000$.

Temp. síně 19° C ...	$n/10$...	Temp. rozt. 18·5° C.
„ „ 19·2° C ...	$n/100$...	„ „ 19° C.
„ „ 21° C ...	$n/500$...	„ „ 20·8° C.
„ „ 20° C ...	$n/1000$...	„ „ 20° C.

Průběh měření normální. Dostávám křivky celkem hladké. S rostoucím zředěním jeví se zřetelně deprese maxima a jeho posun směrem vpravo; též větev vzestupná je značným poklesem povrchového napětí deformována. Větev sestupná neukazuje nic zvláštního.

Vodní roztok $K_2(SO_4)''$.

E. M. S. stále 1·4 voltu.

Temp. síně 19° C ...	$n/10$...	Temp. rozt. 19° C.
„ „ 20° C ...	$n/100$...	„ „ 19·8° C.
„ „ 19·8° C ...	$n/1000$...	„ „ 19·5° C.
„ „ 19·2° C ...	$n/500$...	„ „ 19° C.
„ „ 19° C ...	$n/1$...	„ „ 19° C.

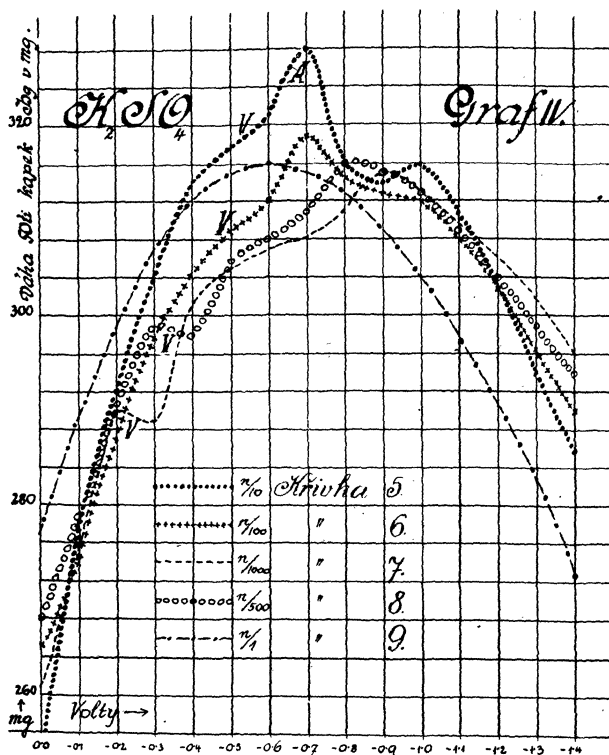
Nejprve zkoušeny koncentrace $n/10$, $n/100$, $n/1000$; potom teprve $n/500$. Křivka 8. ($n/500$) — viz obraz 3 — zapadne dosti dobře mezi křivky 6, 7, kam podle koncentrace roztoku náleží.

Křivky vykazují různé vypnuliny na větvi vzestupné: jsou to známé „anomalie Kučerovy“ (A). Zajímavé je, že s rostoucím zředěním stává se vypnulina V nejen markantnější, ale že i postupuje směrem k počátku. Na konec ještě proměřen roztok $n/1$ (křivka 9); tentokrát užila jsem za rozpouštědlo vody destilované, dvakrát převařené. Dostávám křivku úplně hladkou. Provedené měření je novým dokladem působení aniontu na větví kladné.

Vodní roztok $K_4 [Fe(CN)_6]'''$.

E. M. S. stále 1·4 voltu.

Temp. síně	18·2° C	...	n/10	...	Temp. rozt.	18° C.
"	"	"	17·6° C	...	"	"
"	"	"	18° C	...	"	18° C.
"	"	"	20·5° C	...	"	20° C.
"	"	"	20° C	...	"	19·8° C.



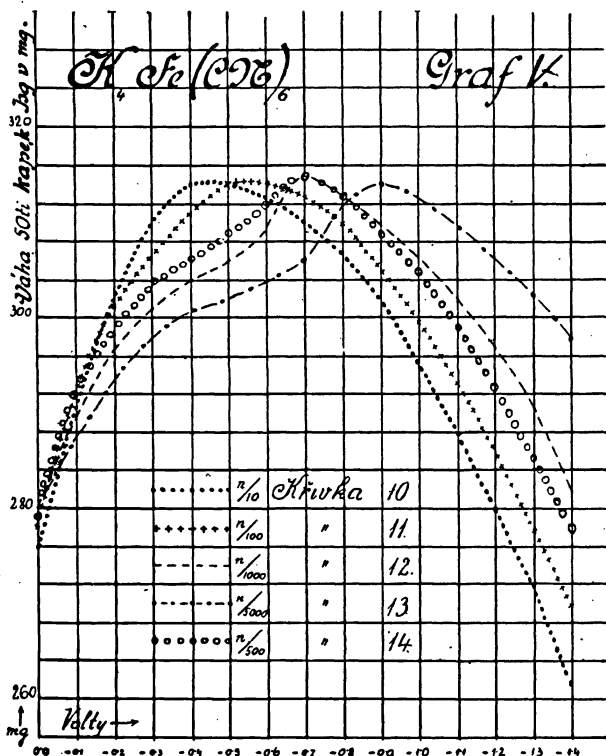
Obr. 3.

Nejprve zkušeny koncentrace $n/10$ a $n/100$; křivky 10 a 11 (viz obr. 4) jsou hladké, normální. Maximum křivky 10 je při $-0\cdot45$ voltu, při další křivce 11 již je vpravo posunuto a nastává při $-0\cdot55$ voltu. Na křivkách dalších 12 a 13 je viděti deformaci větve kladné; opět posun maxima v témž směru. Zvláštní je, že hodnota maxima je u všech pěti koncentrací téměř táž. — Na konec zkoumala jsem $n/500$ roztok; křivka 14 velmi dobře zapadá mezi křivky 11 a 12 a je již deformována na vzestupné části. Z grafu je viděti, jak s rostoucím zředěním křivky se „rozvírají“, kdežto při malých polarisacích větve kladné téměř splývají.

Vodní roztok $\text{Ba} \cdot (\text{NO}_3)_{1/2}$.

E. M. S. stále 1·4 voltu.

Temp. síně 16·5° C ... $n/10$... Temp. rozt. 16·6° C.
 „ „ 17·6° C ... $n/100$... „ „ 17·6° C.
 „ „ 17° C ... $n/1000$... „ „ 17° C.



Při měření nebylo pozorováno nic zvláštního. Z roztoku $n/10$ odebrána křivka 6. března, z roztoku $n/100$ hned 8. března, avšak z $n/1000$ roztoku teprve 24. března. V té době vyměnila jsem rtuť v reservoiru rtuť znovu promytou a předestilovanou. Též tato křivka probíhá jako druhé dvě normálně a je hladká.

Vodní roztok $\text{K} \cdot \text{NO}_3$.

E. M. S. stále 1·4 voltu.

Temp. síně 17° C ... $n/10$... Temp. rozt. 17° C.
 „ „ 17·2° C ... $n/100$... „ „ 17° C.
 „ „ 18° C ... $n/1000$... „ „ 17·8° C.

Měření probíhalo normálně, neposkytující nic zvláště zajímavého. Z roztoků $n/10$ a $n/100$ odebrány křivky téhož dne a je nápadné, že probíhají téměř paralelně. Z roztoku $n/1000$ odebrána křivka dne následujícího. Na ní již se jeví deformace větve vzestupné (prudký pokles povrchového napětí), kdežto sestupná je opět rovnoběžná s ostatními. Podle teorie byl by to nějaký povrchově aktivní anion, jenž se zde uplatňuje a způsobuje náhlý pokles povrchového napětí a posun maxima.

Vodní roztok $K_3 \cdot [Fe(CN)_6]'''$.

E. M. S. stále 1·4 voltu.

Temp. síně 19° C ... $n/10$... Temp. rozt. 18·8° C.
 „ „ 20° C ... $n/100$... „ „ 18·5° C.

Zkoumán roztok $n/10$. Hned od počátku jsem znamenala, že kapičky rtuti, vpadší do lžičky, nespływají v jednu, jsouce silně obaleny roztokem. Teprve po vynětí a osušení filtračním papírem splynuly. Naměřeno pouze pět hodnot, křivka klesá; měření přerušeno. Hned zkoumán $n/100$ roztok; křivka je neobyčejně deformována, avšak přece stoupá. Po době jednoho měsíce (zatím zkoumán roztok $Al \cdot (NO_3)_3'$) opět jsem se zabývala roztokem $K_3 \cdot [Fe(CN)_6]'''$ a vyšetřovala zase $n/10$ roztok. Dostávám opět křivku klesající, s onou, jež byla před měsícem odebrána, v prvních pěti hodnotách paralelní. Ježto červená krevní sůl okysličuje rtuť jsouc silným oxydačním činidlem, nebyla další měření konána. Místo této soli s aniontem trojmocným $[Fe(CN)_6]'''$ volena jiná, a to $Na_3(PO_4)'''$.

Vodní roztok $Al \cdot (NO_3)_3'$.

E. M. S. stále 1·4 volt.

Temp. síně 19° C ... $n/10$... Temp. rozt. 18·8° C.
 „ „ 20·3° C ... $n/100$... „ „ 20° C.
 „ „ 20° C ... $n/1000$... „ „ 20° C.
 „ „ 19·8° C ... $n/500$... „ „ 19·5° C.

Při zkoumání vodního roztoku $Al \cdot (NO_3)_3'$ pozorováno nejprve, že kapičky rtuti ve lžičce nespływají. To se jeví tím dříve, čím zředěnější je roztok:

při $n/10$ rozt. splynou ještě dosti dobře;
 „ $n/100$ „ je třeba mírně poklepati od polarisace — 0·5
 - - - - - voltu počínaje;
 „ $n/500$ „ nesplynou od polarisace — 0·5 voltu počínaje ani
 po poklepání;
 „ $n/1000$ „ nesplynou vůbec hned od počátku.

Úkaz souvisí s hydrolysou; je přítomen kolloidní $\text{Al}\cdots(\text{OH})_3'$, jenž se adsorbuje na kapičkách rtuti, které pak nemohou splynouti. — Zajímavý je průběh křivek. K roztoku $n/10$ náleží křivka hladká, jež se velmi blíží křivce Lippmannově; maximum má při -0.85 voltu. S rostoucím zředěním však maximum pravidelně stoupá a posouvá se vpravo. Před maximumem je vždy zřetelná deprese povrchového napětí, jež je tím zřetelnější, čím je roztok řidší.

Vodní roztok $\text{Th}\cdots(\text{NO}_3)_4'$.

E. M. S. stále 1.4 voltu.

Temp. síně	18.20° C	...	$n/10$...	Temp. rozt.	18° C.
"	"	18° C	...	$n/100$	"	" 17° C.
"	"	19° C	...	$n/1000$	"	" 18.5° C.

Měření toto časově následovalo po druhém pokusu s červenou krevní solí, po němž byla nádoba velmi pečlivě vyčištěna. Zkoumány roztoky v uvedených koncentracích. Opět následkem silné hydrolysy tvoří se kolloidní $\text{Th}\cdots(\text{OH})_4'$ a adsorbuje se na kapičkách; odtud jejich nesplývání. Křivky, příslušející roztokům $n/10$ a $n/100$, jsou normální, hladké. Třetí křivka ($n/1000$) ukazuje značnou a prudkou depresi těsně před maximumem (viz obr. 5). Hodnoty při E. M. S. = -0.7 voltu, -0.8 voltu byly měřeny dvakrát za sebou a vždy vážilo 50 kapek 301 mg, resp. 296 mg. Hodnota při E. M. S. = -0.9 voltu byla též kontrolována, ale až po skončeném měření. Po prvé vážilo 50 kapek 295.4 mg, po druhé 298 mg, tedy asi o 3 mg, což je asi 1%, více. Hodnota pro E. M. S. = -0.8 voltu ještě po třetí měřena a opět naváženo 296 mg jako po prvé a po druhé. Jsou tedy hodnoty v místech prudké deprese relativně dosti zaručeny.

Vodní roztok $\text{Na}_3\cdots(\text{PO}_4)'''$.

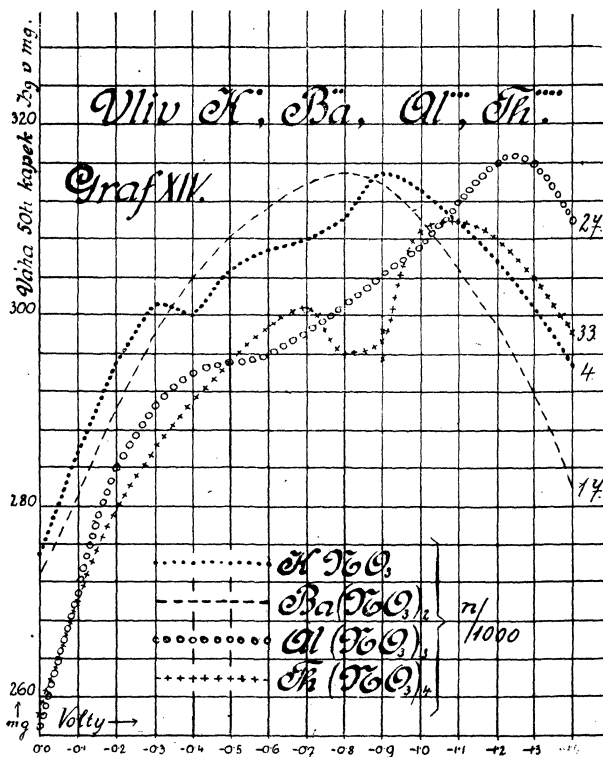
E. M. S. stále 1.4 voltu.

Temp. síně	19° C	...	$n/10$...	Temp. rozt.	19° C.
"	"	19.5° C	...	$n/100$	"	" 20° C.
"	"	22° C	...	$n/1000$	"	" 21.5° C.

Tuto sůl jsem volila, abych doplnila řadu solí s různomocnými anionty, jelikož jsem z ní vyloučila komplexní sůl $\text{K}_3\cdots[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$.

Avšak hned první měření dala opět křivky deformované. Roztok $n/10$ zkoumán 4krát po sobě. Š počátku všechny křivky klesají. Kdyby nebylo u některých z nich stoupání, od polarisace -0.4 voltu počínajíc, zdálo by se, že dostávám pouze část sestupné větve křivky elektrokapilární, jejíž maximum leží v kladné polarisaci. Tomu by též nasvědčovala křivka další, kde jsem zkusila též kladnou polarisaci. — Avšak není dosti jasné, proč by trojmocný anion měl se chovati tak abnormálně, když při studiu dvoj-

a čtyřmocného nic takového nebylo pozorováno. Proto jsem opět ceteris paribus zkoušela roztok $K \cdot Cl'$, jenž byl měřen hned na počátku a dával zcela normální křivku, a ukázalo se totéž, co u roztoku $Na_3 \cdot (PO_4)'''$. Totéž dala zkouška s roztokem $K_2 \cdot (SO_4)''$.



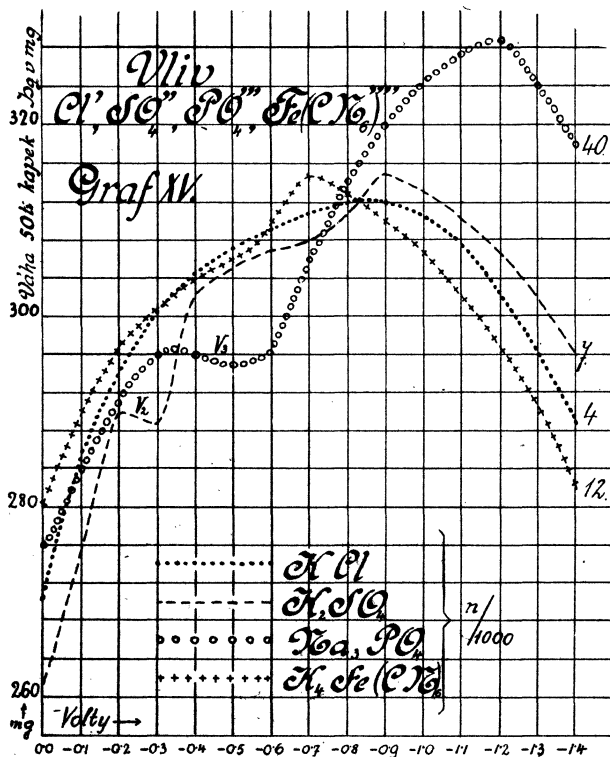
Obr. 5.

I bylo jasno, že nemůže zde hráti roli nějaká specifická vlastnost trojmocného aniontu. Vzala jsem tedy jinou kapiláru. Reservoir vyzdvižen do takové výše, aby byly stejné poměry tlakové jako dříve. Rychlost, se kterou se kapičky tvořily ve vodě destilované, přibližně táž jako dosud, v roztoku však větší: 50 kapek za 197.5 sec. Dostávám nyní pro roztoky $n/10$, $n/100$ křivky celkem hladké; křivka příslušející $n/1000$ roztoku má opět značnou a prudkou depresi před maximem.

IV. Diskuse výsledků.

a) Vykonaná měření metodou Kučerovou ukazují a znova potvrzují, co dosud bylo známo o průběhu elektrokapilární křivky:

1. že není nikdy úplně symetrická (křiv. 9, 10, 11);
2. že průběh křivky závisí na koncentraci roztoku (křiv. 10, 13);
3. že o průběhu rozhoduje povaha povrchově aktivního aniontu (křiv. 7, 12);



Obr. 6.

4. na větvi vzestupné jeví se „anomalie Kučerovy“ velmi jasně, je-li koncentrace roztoku malá (obr. 3, 5, 6).

b) Výsledek hlavní:

O průběhu křivky elektrokapilární, získané metodou „kapkovou“ za přístupu vzduchu ve vodních roztocích různých elektrolýtů, lze na základě vykonaných měření říci toto:

1. Na vrcholu paraboly vliv valence ani kationtu ani aniontu se nejví, ježto se v okolí maxima ani prvý ani druhý druh iontů zvláště uplatní nemůže.

2. Vliv kationtů jeví se na větvi sestupné. Vykreslím-li tedy elektrokapilární křivky získané v $n/1000$ roztocích s různomocnými kationty a přihlídím-li k větvím záporným (viz obr. 5), mohu říci, že sestupné větve neukazují žádné zvláštní nápadné deformace, kterou by bylo možno přičísti na vrub mocenství kationtu.

3. Anionty uplatňují se na větvi vzestupné. Vykreslím tedy křivky získané v $n/1000$ roztocích solí s různomocnými anionty (viz obr. 6). Všimněme si větví kladných:

Vidíme u křivky pro $K \cdot Cl'$, že kladná její větev je hladká a celkem málo deformovaná. Jinak je tomu u křivky pro $K_2 \cdot (SO_4)''$; její kladná větev má zřetelnou vypnulínu V_2 . U křivky pro $Na_3 \cdot (PO_4)'''$ vidíme na kladné větvi vypnulínu V_3 markantnější. Čekali bychom, že křivka pro $K_4 [Fe(CN)_6]''''$ ukáže na kladné větvi největší vypnulínu. Avšak kladná větev křivky pro vodní roztok žluté krevní soli je poměrně málo deformovaná, méně, než táž větev u křivky pro roztoky s aniontem $(SO_4)''$ resp. $(PO_4)'''$.

Nelze tedy říci, že by valence aniontů měla na tyto deformace vliv.

Résumé: Zdá se, že je možno prohlásiti: Valence ani kationtu ani aniontu na průběh elektrokapilární křivky vlivu nemá.

Poznámka: Takto pozorované vlivy iontů týkají se polarisace mezifází komplikované přítomností adsorbovaného kyslíku vzdušného; nelze zatím rozhodnouti, jak daleko působí anionty na adsorpci kyslíku a tím nepřímou na povrchové napětí a jak dalece — a zda vůbec — by působily na mezipovrchové napětí rtuti v roztocích vzduchu dokonale zbavených.

Z II. odd. fyzikálního ústavu university Karlovy v Praze.

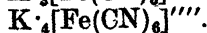
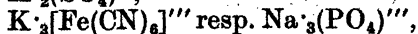
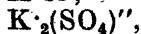
*

Influence de la valence des ions sur la forme de la courbe électro-capillaire.

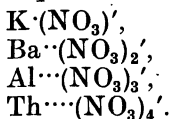
(Extrait de l'article précédent.)

Ce problème a été résolu expérimentalement. J'ai choisi deux séries d'électrolytes:

1^o série: Le cation monovalent K constitue avec des anions mono- à tétravalents les sels suivants:



II^e série: Le cation mono- à tétravalent constitue avec l'anion monovalent de l'acide azotique les sels suivants:



De toutes les méthodes qui conduisent à mesurer la tension superficielle, j'ai choisi celle de Kučera, c'est à dire la méthode „à gouttes“. Pour construire la courbe électrocapillaire, j'ai porté la force électromotrice polarisante E. M. S. en abscisse (en volts) et le poids de 50 gouttes de mercure en ordonnée (en mg).

Les mesures donnent les résultats suivants sur l'allure de la courbe électrocapillaire qui a été obtenue sous l'accès de l'air par la méthode „à gouttes“ dans des solutions aqueuses de divers électrolytes:

1. Ni le cation ni l'anion n'exercent d'influence au sommet de la parabole, parce qu'aucune de ces deux espèces d'ions ne peut intervenir d'une manière efficace aux environs du maximum.

2. L'influence des cations se manifeste dans la branche descendante (négative) de la parabole. Si l'on dessine les courbes électrocapillaires qui appartiennent aux solutions n/1000 contenant des cations aux valences diverses, et si l'on considère les branches négatives, on peut dire que ces branches ne montrent aucune déformation spéciale et remarquable qu'on puisse attribuer à la valence du cation.

3. Les anions entrent en cause dans la branche ascendante (positive). Donc, si l'on dessine les courbes électrocapillaires qui appartiennent aux solutions n/1000 des sels avec des cations aux valences diverses et que l'on étudie les branches positives, il apparaît qu'elles sont déformées, mais nous ne pouvons pas affirmer que ces déformations tiennent à la valence des anions.

Résumé: Il paraît que la valence ni des cations ni des anions n'exerce aucune influence sur l'allure de la courbe électrocapillaire.

Literatura:

- (1) Pogg. Ann., 149, 1873.
- (2) „ „ „ 139, 1870.
- (3) „ „ „ 153, 1874.
- (4) Drud. Ann., 1903.
- (5) Phil. Mag. XLVIII, 1899.
- (6) Ann. der Phys. 20, 21, 1906.
- (7) Rozpr. II. tř. Čes. Akad., 36, 37, 1928.
- (8) Ann. d. chim. et d. phys., (7) 29, 1903.
- (9) Freundlich: Kapillarchemie, 1909.
- (10) Zeitschrift f. phys. Chemie, 32, 1900.
- (11) Strouhal: Mechanika, 1901.