

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

CHEMICKÉ LISTY

pro vědu a průmysl

Orgán „Československé společnosti chemické v Praze“.
Organe de la „Československá společnost chemická à Prague“.
(Société chimique de Tchécoslovaquie).

Redakční rada:

Dr. JIŘÍ BABOROVSKÝ, prof. vysoké školy technické v Brně; dr. JOS. BURIAN, prof. vysokého učení technického v Praze, dr. FRT. PLZÁK, prof. Karlovy university v Praze, dr. JAN ŠATAVA, prof. vys. učení technického v Praze
dr. EMIL VOTOČEK, prof. vys. učení technického v Praze.

Pořádal:

Ing. JOS. HANUŠ, prof. vys. učení technického v Praze.



ROČNÍK XVI. (1922).

(Listy Chemické roč. XLVI, — Časopis pro průmysl chemický roč. XXXII.
56 vyobrazení a 2 podobizny).



V PRAZE, 1922

Vydává a nakládá Československá společnost chemická v Praze.
Tiskem Alberta Malíře na Král. Vinohradech.

s korodovaného povrchu častěji upotřebené katody odpadávají částice AgCl resp. Ag snáze, když Cl^- přechází do roztoku, nežli když se na anodě z roztoku vylučuje. Z tohoto důvodu se doporučuje upotřebovat při shora uvedených pokusech elektrod co možná s hladkým povrchem. Zato při stanovení převedené vody (veličiny ξ) poskytuje anoda z neznámé příčiny výsledky spíše vysoké.

Na konec budiž ještě poznamenáno, že používáme rčení »Li-ion adduje x molekul vody« jako výrazu nejkratšího, nechtějice nikterak rozhodovati o tom, váže-li ion Li^+ vodu chemicky, či jde-li tu o volnější vazbu, působenou elektrostatickými silami ve smyslu názorů Bornových a Lorenzových^{*)}.

Další propracování této metody stanovení hydratace iontů vyhraujeme si pro své příští práce.

R é s u m é.

1. Konstruován byl nový přístroj, vhodný ke stanovení převodu a zároveň hydratace iontů, opatřený dvěma blanami z pergamenového papíru, jež dělí střední vrstvu od roztoků katodového a anodového, a opatřený dále dvěma zábrusy tak, aby bylo lze přístroj rozebrati a beze ztráty vážení katodovou nádobu i s roztokem zvlášť a odděleně od anodové.

2. Hydratace iontu Li^+ se stanoví ze změny váhy roztoků elektrodových a ze změny jejich koncentrace, jež se určuje gravimetricky.

3. Elektroosmose, která komplikuje stanovení hydratace iontu touto metodou, se určuje kvantitativně ze změny koncentrace a ze specifických hmot střední vrstvy před pokusem a po něm, upotřebí-li se v popsaném přístroji jen jediné blány pergamenové.

Li^+ -ion adduje toliko o 1 molekulu vody více nežli ion Cl^- . Právě převodné číslo kationtu Li^+ v 0.1-norm. roztoku LiCl je 0.3128 ± 0.0048 .

5. Navrhuje se, aby se napříště hydratace iontů udávala relativně, při čemž by se hydratace iontu H^+ , jako iontu nejpohyblivějšího, pokládala za rovnou nule.

Z ústavu teoretické a fyzikální chemie na české vysoké škole technické v Brně.

R é s u m é.

J. Baborovský et J. Velíšek: L'hydratation de l'ion Li^+ .

1. Les auteurs construisent un nouvel appareil propre à déterminer le transport des ions en même temps que leur hydratation. Il est muni: 1° de deux membranes de papier parchemin séparant la couche médiane des solutions cathodique et anodique; 2° de deux fermetures bouchées à l'émeri permettant de démonter l'appareil sans produire de pertes, et de peser le vase cathodique (avec son contenu) séparément du vase anodique.

2. Ils calculent l'hydratation de l'ion Li^+ en déterminant les changements de poids et de concentration que subissent les solutions aux électrodes. Pour la mesure de ces derniers ils opèrent par voie gravimétrique.

3. L'électroosmose complique la détermination de l'hydratation des ions par la méthode décrite. Pour l'évaluer, les auteurs constatent — après avoir remplacé, dans leur appareil, les deux membranes par une seule — les différences qu'il y a, dans les concentrations et les poids spécifiques de la couche médiane, avant et après chaque expérience.

4. L'ion Li^+ ne fixe que 1 mol. d'eau de plus que l'ion Cl^- . Le véritable nombre de transport du cation Li^+ , en solution n/10 de LiCl , est 0.3128 ± 0.0048 .

5. Les auteurs proposent qu'à l'avenir on exprime l'hydratation des ions par des valeurs relatives se rapportant à celle de l'ion H^+ , le plus mobile de tous, et qu'on mettrait égal à 0.

E. Votoček.

Elektrolýsa se rtuťovou kapkovou katodou.

Dr. J. Heyrovský.

Ú v o d.

Profesor B. Kučera zavedl (Drud. Ann. 11, p 698, r. 1903) pro přesné měření povrchového napětí polarisované rtuti metodu vážení

^{*)} Viz R. Lorenz, l. c. str. 216 a násl.

kapek. Při této metodě polarisujeme rtuť kapající zvolna z úzké kapiláry do roztoku, při čemž druhou elektrodou je vrstva rtuti na dně nádoby. Výsledky jeho měření jsou shodné s výsledky původní Lippmannovy metody, při níž polarisovaná rtuť zůstává uvnitř

kapiláry
kapilární
povrchov
k polari
Kučer

Při pr
no, že s
dou, v n
značné
vznikne
Proto s
vhodnou
se kovů
vajíce
alkalick
Krom
čili velk
skytuje
v okolí
tického
nový č
odstraň
trody,
jinak v
ky dop
anodu,
pokryv
chlorid
známý
merku
polaris
S ta
rtuti v
a mag
dik, a
ně sle
Již
doby
snadn
lučn
toku
laris
pek,
pola
E. M
V
par
s o

v

kapiláry: oba způsoby dávají stejné »elektrokapilární paraboly«, znázorňující vztah mezi povrchového napětí mezi rtutí a roztokem k polarisující elektromotorické síle, metoda Kučero va jest však přesnější.

Při pracích touto metodou bylo pozorováno, že se na kapkách rtuti, činíme-li je katodou, v neutrálním a alkalickém prostředí i při značné polarisaci vodík nevychází a že spíše vznikne amalgam i nejpositivnějších kovů. Proto se zdá takováto kapková elektroda vhodnou ke studiu katodického vylučování se kovů, jež by jinak reagovaly s vodou, dávající vodík, jako jsou kovy alkalií a kovy alkalických zemin.

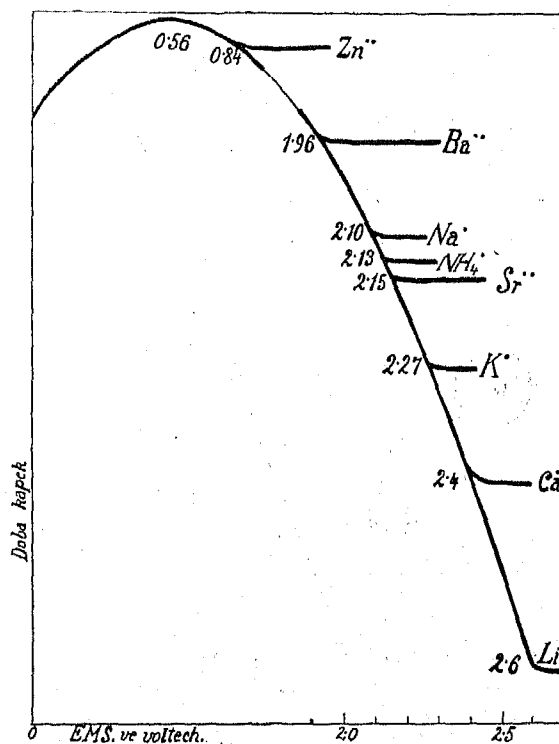
Kromě tohoto nesnadného vývoje vodíku čili velkého »přepětí« čistě kapající rtuti, poskytuje kapková katoda také jiné výhody: v okolí elektrody se stýká následkem automatického míchání odpadávajícími kapkami stále nový čistý povrch rtuti s roztokem, čímž se odstraňuje změna koncentrace v okolí elektrody, t. zv. »koncentrační polarisace«, jež jinak vždy ruší měření polarisací; dále kapky dopadající do rtuti na dně, jež slouží za anodu, míchají roztok i tam. Tato vrstva rtuti, pokrývající dno nádoby, udržuje v roztoku chloridu nebo hydroxydů během polarisace známý potenciál elektrod kalomelových nebo merkurioxydových, na něž můžeme potenciál polarisované katody vztahovati.

S takovýmto uspořádáním lze na kapkách rtuti vylučovati z vodných roztoků i kalcium a magnésium dříve, než se počne vyvíjeti vodík, a tvoření jejich amalgam lze tak podrobně sledovati.

Již prostým stanovením váhy kapek nebo doby kapek polarisované rtuti lze vyšetřiti snadnost, s níž se kov na rtuťové katodě vylučuje. Jakmile totiž nastane elektrolysa roztoku a na katodě vzniká amalgam, nelze polarisovati rtuť na vyšší potenciály a váha kapek, jakož i doba kapek se dále při zvětšování polarisující elektromotorické síly (zkráceně E. M. S.) nemění.

V tom bodě se změní pak elektrokapilární parabola a křivka postupuje rovnoběžně s osou úseček (viz obr. 1).

Graf na obraze 1., znázorňující změnu povrchového napětí rtuti polarisované v decinormálních roztocích chloridů příslušných kationtů, ukazuje řadu, podle níž se kovy s větší nebo menší ochotou na katodě vylučují. Výsledky nejsou však úplně přesné, neboť ohyb paraboly záleží, jak se shledalo, na podmín-



Obr. 1.

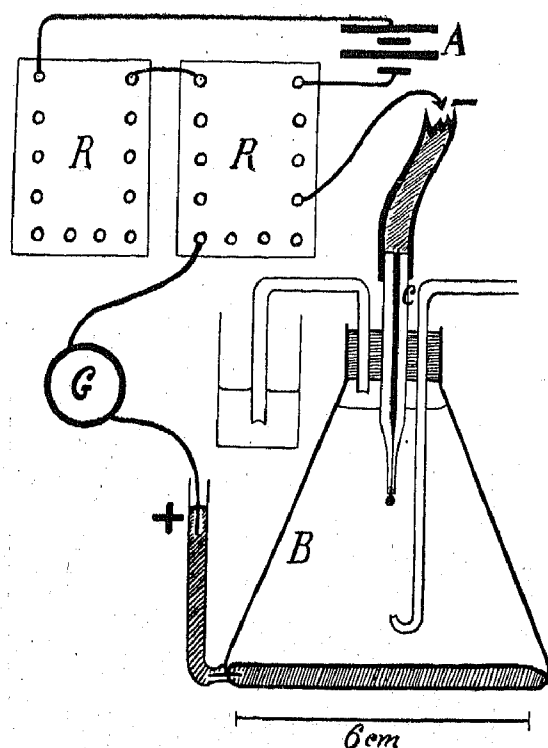
kách určujících intensitu procházejícího proudu, t. j. na velikosti a rychlosti kapek, koncentraci roztoku a rozměrech nádoby.

Avšak mnohem přesnější metoda, již lze vylučování se kovů na kapkách rtuti od počátku přesně sledovati, spočívá ve měření velikosti proudu způsobeného polarisací, t. j. určením t. zv. křivky intensity a napětí. Pojednání, jež tuto následuje, popisuje taková měření.

Měření proudu.

Uspořádání přístroje je naznačeno na obr. 2.

Popis přístroje: Proud z dvojího akumulátoru A byl veden dvěma kolíčkovými rheostaty R. Z jednoho z nich byl proud odvětven do elektrolytické nádoby B, konické to skleněné baňky; vcházel do větší vrstvy rtuti na dně nádoby pomocí platinového kontaktu, negativní pól pak byl spojen se rtuťovým reservoiřem (na obr. nenaznačen) umístěným nad skleněnou kapilárou C, s níž byl spojen tlustostěnnou kaučukovou rourou rtuť naplněnou. Rtuť procházela dále kapilárou v korkové zátce nádoby a vykapávala do roztoku. Dvě skleněné rourky v zátce slouží k přívodu a unikání vodíku. Proud do ná-



Obr. 2.

dobky odvětvěný procházel citlivým galvanometrem G.

Kapiláry byly vytaženy v uzounký konec z tlustostěnných (teploměřových) rour o světlosti asi 1 mm; byly vpraveny do konce kaučukové roury s reservoirem rtuťi spojené, na vhodném místě naříznuty a hrot pak ulomen pod vodou, takže rtuť z reservoiru vnikla do úzkého konce kapiláry dříve než voda. Jest důležité, aby vnitřek kapilár nebyl zaprášen nebo jinak znečištěn; ježto se však nesmí kapiláry propírat, nutno použití skla co nejnovějšího, jež je uvnitř dokonale čisté. Ulomení jemně vytaženého konce kapiláry nejlépe voliti tak, aby doba kapky v destilované vodě při reservoiru asi 25 cm nad koncem kapiláry trvala 5 až 8 vteřin; takový otvor má asi 0.02–0.05 mm v průměru a poskytuje v roztocích kapky 3 až 5 vteřin trvalé.

Při delším polarisování se do kapiláry dostává často vlhkost, jež pak způsobuje vývoj vodíku uvnitř kapiláry; proto byly kapiláry často vyměňovány novými a neužívalo-li se jich, nechala se rtuť z nich zvolna kapati do destilované vody.

Používaný galvanometr byl jednoduchý zrcátkový, typu Kelvinova, s astatickou mag-

netkou, o odporu 50 ohmů; úchylka 1 mm při škále 2 m od zrcátka odpovídala 10^{-8} ampérů.

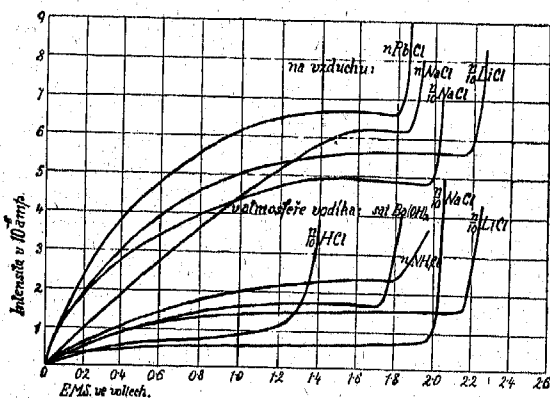
Rtuť byla vyčištěna chemicky a pak destilací ve vakuu.

Postup při měření: Nejprve byl celkový odpor v rheostatech upraven tak, aby počet ohmů odpovídal počtu milivoltů elektromotorické síly akumulátoru (tedy kol 4000). Tato E. M. S. byla stanovena kompensací s normálním Westonovým článkem (1.0184 voltu při 20° C) s přesností na desetinu milivoltu a často kontrolována. Elektrolytická nádoba byla pak naplněna roztokem připraveným z nejčistších preparátů (firmy Kahlbaum nebo Merck) a zátka zalita parafinem. Aby se zabránilo oxydaci vzduchem v okolí katody, bylo třeba před elektrolysou prováděti roztokem po 30 až 40 minut vodík.

Teplota místnosti byla udržována co možná na 20°; maximální úchylky, při nichž bylo pracováno, byly $\pm 1^\circ$ C; v tomto rozmezí nebyl pozorován vliv teploty; zůstává patrně v mezích pozorovacích chyb.

Když byl určen nulový bod galvanometru, byla polarisující E. M. S. vysílána na rtuťové elektrody nádoby odvětvěním z rheostatu, pozvolna stupňovitě zvětšována, při čemž příslušné úchylky galvanometru byly odčítány.

Pozorování: Některé typické křivky znázorňující závislost proudu protupujícího elektrolytem na polarisující E. M. S., jež byly takto obdrženy, podává diagram obr. 3.



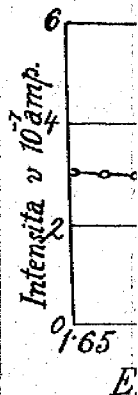
Obr. 3.

Pozorujeme, že roztoky, jež byly elektrolysovány na vzduchu v otevřené kádince bez předchozího zavádění vodíku, vykazují značně větší proud než roztoky, z nichž vzduch byl vypuzen vodíkem. Galvanometrická odčítání s roztoky na vzduchu vykazovala vždy

oscilace
synchro
jisté zp
vrch vy
oxyduje

Když
sféře v
mnohem
zí úpln
vzrůstá
E. M. S.
takže p
voltů p
škály.

Tato
vzrůst
měrech
vzduch
leží to
nost té
zvati »
notě s
byla z
užíván
od 1 d



Zre
ného
dění s
(jako
prům
dvojn
tů (ja
v nich
centra
I n n e
37, p
Roz
dřován

oscilace v určitém rozmezí (1—2 dílů skály) synchronické s dobou kapek katody, což zajišťuje způsobem různou rychlost, s níž se povrch vytvářejících se a odpadávajících kapek oxyduje.

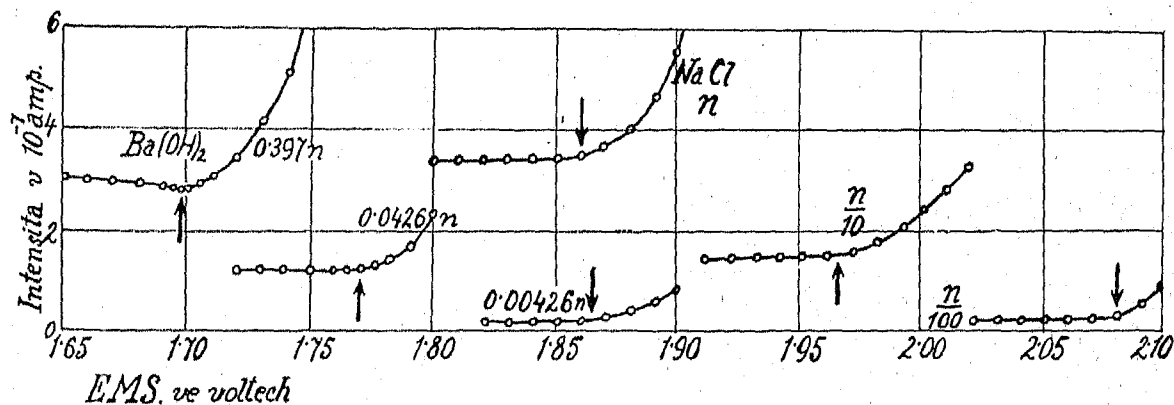
Když však měření ison prováděna v atmosféře vodíkové, pak procházející proud je mnohem menší a oscilace galvanometru zmizí úplně. Se zvětšováním polarisující E. M. S. vzrůstá proud zprvu velmi nepatrně, od určité E. M. S. však počínajíc náhle rychle vzrůstá, takže pak zvětšení E. M. S. o několik centivoltů přivede zrcátko galvanometru zcela ze skály.

Tato kritická E. M. S., při níž nastává náhlý vzrůst proudu, jest zcela nezávislá na rozměrech elektrod, době kapek nebo množství vzduchu v roztoku; bylo nalezeno, že záleží toliko na koncentraci. Přesná stanovitelnost této kritické polarisace, již možno nazvat »rozkladné napětí«, ježto při této hodnotě se počíná elektrolyt zřejmě rozkládati, byla zjištěna u různých roztoků, v nichž používáno bylo různých kapilár, s dobou kapek od 1 do 5 vteřin, s různými vzdálenostmi mezi

elektrodami (0.5 až 6 cm) a různými povrchy rtuťi na dně (9 až 60 cm²) při měnlivém odporu v rheostatech (od 0.1 až k 10 ohmům na 1 milivolt E. M. S.).

Toliko při rychle kapající rtuťi (při době kapky menší jedné vteřiny) nastávala elektrolýsa o něco později; avšak u pomalých kapek (od 1.5 sek.) byly výsledky na čase nezávislé. Čím pomaleji rtuť kape, tím přesněji lze odečítati úchylky galvanometru; proto používáno bylo kapilár s velmi pomalým výtokem, dávajících při »rozkladném napětí« kapky asi 3 vteřiny trvající.

Za hodnotu tohoto rozkladného napětí byla vzata nejmenší E. M. S., při níž proud počíná vzrůstat v geometrickém poměru se vzrůstem v napětí. Následkem náhlého vzrůstu proudu bylo možno tuto hodnotu určit ve většině případů na 2—4 milivoltů přesně, ve zvláště příznivých pak na milivolt. Za tím účelem byla zvětšována E. M. S. v kritické oblasti postupně vždy o 5 milivoltů a hodnota rozkladného napětí byla stanovena z grafiu (viz obr. 4.).



Obr. 4.

Zředěné roztoky vyžadují většího rozkladného napětí, a to při desateronásobném zředění soli jednomocných kationtů a aniontů (jako NaCl) se posune tento rozkladný hod průměrně o 110 milivoltů, kdežto u soli z dvojmocných kationtů a jednomocných aniontů (jako Ba(OH)₂) o 75 milivoltů; čísla to, v nichž poznáváme difference známé z koncentračních článků »bez převodu« (na př. Mc. Innes a Parker Journ. Amer. Chem. Soc. 37, p. 1445, 1915).

Roztoky, ať připraveny vážením nebo zředováním, různé provenience a v různých do-

bách, dávaly vždy shodné hodnoty.

Stopy ušlechtilějších kovů nebo oxydačních činidel v roztocích způsobují nepravidelný vzrůst proudu a obtíže při odečítání, zejména v silně koncentrovaných roztocích, pro něž bylo proto nutno používat obzvláště čistých preparátů.

Při elektrolýse s velmi malou katodou (t. j. kapkou rtuťi), již jest používáno v těchto pokusech, a poměrně velikou anodou soustřeďuje se veškerá polarisace na katodu, takže jen tam se mění potenciál polarisované rtuťi, zůstává však nezměněn na velké rtuťové ano-

dě. Jelikož potenciál rtuti na dně jest znám, lze snadno zjistiti, že při rozkladném napětí potenciál kathody závisí toliko na koncentraci kationtů v roztoku. K verifikaci toho byly elektrolysovány různě koncentrované roztoky chloridů a hydroxydů téhož kovu a z pozorovaného rozkladného napětí byl vypočten potenciál, při němž se kation vylučuje odečtením potenciálu anodové elektrody, vztaženo na normální kalomelovou elektrodu.

K tomu bylo třeba stanovit potenciální difference rtuťové vrstvy na dně elektrolytu proti normální elektrodě a proto každým roztokem byla plněna kalomelová, po případě merkuri-oxydová elektroda a její potenciál proti normální kalomelové elektrodě stanoven. Bylo nalezeno, že potenciál těchto pomocných elektrod souhlasil i během elektrolysy s potenciálem vrstvy rtuti na dně nádoby plněné týmž roztokem. Difusní potenciály mezi roztoky a normálním roztokem chloridu draselného kalomelové elektrody byly eliminovány roztokem chloridu draselného ze čtvrtiny, z poloviny a úplně nasyceným, z čehož byla extrapolována hodnota bez difusního potenciálu.

Výsledky jsou sestaveny v tab. 1. a 2.

Jestliže tedy jest rozkladné napětí E rovno rozdílu potenciálu π_0 čisté rtuti pokrývající dno nádoby a potenciálu π' , při němž se vylučuje kation, pak potenciály π' vypočtené jako $E - \pi_0$, musí se při různých zředěních měniti s logaritmem koncentrace kationtu (jako u koncentračních článků). Pak lze vypočísti z různých zředění pro každý kation hodnotu π_N (tab. 1 a 2) označující potenciál, při němž se na rtuťové katodě vylučují ionty ze svého normálního roztoku. K těmto výpočtům bylo použito známých výsledků z koncentračních článků při teplotě 18–20° C, udávajících pro desateronásobné zředění pokles potenciálu u jednomocných kationtů (jako H^+ , Ag^+) o 56 milivoltů, při stonásobném o 114, kdežto u dvojmocných kationtů (na př. u Zn^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+}) o 26, resp. o 54 milivoltů. (Viz. A. Begg, Auerbach, Luther: »Messung. E. K.« Abhandl. d. Bunsen-Gesell. č. 5 a 8.)

Rada těchto normálních potenciálů vylučování kationtů na rtuti vychází (podle tab. 1 a 2):

Li	— 2·033 volt
K	— 1·883 »
Na	— 1·860 »
Cs	— 1·837 »
Rb	— 1·797 »
NH ₄ ⁺	— 1·787 »
Ca	— 2·023 »
Mg	— 1·903 »
Sr	— 1·862 »
Ba	— 1·814 »

U roztoků solí Li a Ca, jež vyžadují obzvláště velkého rozkladného napětí, galvanometrická měření vykazovala často nestálosti, patrně proto, že byly znečištěné ostatními alkaliemi, jež se vesměs snadněji vylučují. Kromě toho při tak velké polarisaci, zvláště při rychlých kapkách a déle používaných kapilárách se vyvíjí občas bublinky vodíku. Takovéto poruchy byly u berylnatých solí, reagujících následkem hydrolysy kyselce, tak značné, že hodnotu rozkladného napětí nebylo lze zjistiti. Již slabým okyselením mění se totiž elektrolysa soli na elektrolysu kyseliny (na př. HCl na obr. 3) a pak se vodík vyvíjí nejdříve. Naproti tomu prostředí i velmi slabě alkalické zvýší velice přepětí vodíku na kapkách rtuti a fluktuace galvanometru úplně odstraňuje. Proto přidání několika kapek louhu k roztoku neutrální soli, jenž při elektrolyse činí obtíže, zlepši značně odečítání galvanometru; nutno však pamatovati, že alkalickým prostředím se mění potenciál rtuti na dně, jež jest pak třeba zvlášť změřiti.

Nejvhodnějšími roztoky pro měření polarisace touto metodou jsou roztoky alkalických hydroxydů, nejen pro znemožnění vývoje vodíku tím, že se potlačí koncentrace vodíkových iontů, nýbrž i pro dokonalou zvratnost procesu na rtuťové anodě; rtuť se tam během průchodu proudu do jisté míry oxyduje a vzniká kysličník rtuťnatý, jenž však zároveň slouží jako depolarisátor rtuťové vrstvy, jež v tomto případě jest elektrodou merkuri-oxydovou. Kromě toho kysličník rtuťnatý jest ještě méně rozpustný než kalomel, takže se rtuť tím méně dostane do roztoku.

Ze všech nejpříznivější pro měření jsou roztoky hydroxydu barnatého, neboť v nich jsou ionty znečištění ušlechtilých kovů vyloučeny zásaditostí prostředí a stopy alkalií nebo alkalických zemin se mohou vyloučiti až při napětí mnohem větším.

Elektrolysa zředěných roztoků chloridu amonného se lišila od případů solí kovů jen pozvolnějším přírůstkem intensity proudu při

n LiCl	
n/10	1
n/20	1
0·0382	
1·122	
0·108	
n NaCl	
n/10	1
n/100	1
1·076	
0·100	
0·0100	
n KCl	
n/10	1
n/100	1
n RbCl	
n/10	1
n/100	1
n NH ₄ Cl	
n/10	1
n/100	1

m N	
m/10	
m/100	
0·04	
m S	
m/10	
m/100	
0·11	
0·01	
m F	
n B	
n/10	
n/100	
0·39	
0·04	
0·00	

Tab. 1.
Vylučování se alkalických kovů.

Roztok	E rozkladné napětí	π_0 potenciální dife- rence anody od n-kalomel. elektrody	$\pi' = \pi_0 - E$ potenciál vylučo- vání se kationtu	π_N normální vylučo- vací potenciál kationtu
n LiCl	2·05	*) 0·00	— 2·05	— 2·05
n/10 LiCl	2·16	+ 0·052	— 2·11	— 2·05
n/20 LiCl	2·22	+ 0·068	— 2·15	— 2·07
0·0382 n LiCl	2·26	+ 0·085	— 2·17	— 2·07
1·122 n LiOH	1·867	— 0·1552	— 2·022	— 2·025
0·108 n LiOH	1·960	— 0·1138	— 2·074	— 2·021
n NaCl	1·860	+ 0·0002	— 1·860	— 1·860
n/10 NaCl	1·968	+ 0·0521	— 1·916	— 1·860
n/100 NaCl	2·080	+ 0·1072	— 1·973	— 1·859
1·076 n NaOH	1·700	— 0·1598	— 1·860	— 1·862
0·100 n NaOH	1·810	*) — 0·104	— 1·914	— 1·858
0·0100 n NaOH	1·925	*) — 0·048	— 1·973	— 1·859
n KCl	1·883	0·000	— 1·883	— 1·883
n/10 KCl	1·990	0·0532	— 1·937	— 1·881
n/100 KCl	2·108	0·1080	— 2·000	— 1·886
n RbCl	1·795	*) 0·00	— 1·795	— 1·795
n/10 RbCl	1·905	*) 0·053	— 1·852	— 1·796
n/100 RbCl	2·020	*) 0·108	— 1·912	— 1·798
n/10 CsCl	1·948	*) 0·0532	— 1·895	— 1·839
n/100 CsCl	2·055	0·1077	— 1·947	— 1·833
n NH ₄ Cl	1·795	0·004	— 1·791	— 1·787
n/10 NH ₄ Cl	1·900	0·056	— 1·844	— 1·788
n/100 NH ₄ Cl	2·010	0·110	— 1·900	— 1·786

*) Hodnoty nepozorované přímo, nýbrž přejaté z jiných stejně koncentrovaných roztoků.

Tab. 2.
Vylučování se kovů alkalických zemin.

Roztok	E	π_0	$\pi' = \pi_0 - E$	π_N
m MgCl ₂	1·890	*) — 0·011	— 1·901	— 1·901
m/10 MgCl ₂	1·970	*) + 0·039	— 1·931	— 1·905
m/10 CaCl ₂	2·090	*) + 0·039	— 2·051	— 2·025
m/100 CaCl ₂	2·170	*) + 0·095	— 2·075	— 2·021
0·0455 n Ca(OH) ₂	1·985	— 0·0880	— 2·073	— 2·024
m SrCl ₂	1·850	0·011	— 1·861	— 1·861
m/10 SrCl ₂	1·930	*) + 0·039	— 1·891	— 1·865
m/100 SrCl ₂	2·010	*) + 0·095	— 1·915	— 1·861
0·119 n Sr(OH) ₂	1·782	— 0·1140	— 1·896	— 1·862
0·0120 n Sr(OH) ₂	1·857	— 0·0627	— 1·920	— 1·862
m BaCl ₂	1·800	— 0·011	— 1·811	— 1·811
n BaCl ₂	1·828	+ 0·004	— 1·824	— 1·816
n/10 BaCl ₂	1·911	+ 0·0567	— 1·854	— 1·822
n/100 BaCl ₂	1·981	+ 0·1088	— 1·872	— 1·810
0·397 n Ba(OH) ₂	1·699	— 0·1337	— 1·833	— 1·815
0·0426 n Ba(OH) ₂	1·770	— 0·0875	— 1·858	— 1·813
0·00426 n Ba(OH) ₂	1·862	— 0·0363	— 1·898	— 1·826

*) Hodnoty nepozorované přímo, nýbrž přejaté z jiných stejně koncentrovaných roztoků.

rozkladu (viz obr. 3). Totéž bylo pozorováno u roztoků magnesia a u velmi koncentrovaných roztoků kalcia, lithia a stroncia.

V koncentracích menších než $n/100$ byly změny v proudu nepatrné a bod ohybu se dal nesehnouti; ve velmi koncentrovaných roztocích chloridů překáží vedle uvedených znečištěnin také ta okolnost, že rtuť tvoří komplexy, se dostává do roztoku, čímž se proud během elektrolysy zvětšuje. Z podobného důvodu nebylo lze používat sulfátů, neboť během elektrolysy vzniká něco síranu rtuťného, jenž jest dosti rozpustný a zvětšuje tím elektrolysu.

Teoretické důsledky.

Nemůže býti pochyby, že náhlý vzrůst proudu, jevíci se na grafech (obr. 3 a 4) náhlým ohybem křivky vzhůru, jest způsoben tvorbou se amalgamy v kapkách rtuti na katodě. Elektrolytické tvoření se amalgamem na rtuťové katodě, jež bylo studováno na roztocích kalcia, stroncia a barya (práce Coehna a Kettembeila z r. 1901-4) nedalo podobně jako v jiných případech studia elektrolysy alkalických kovů spolehlivých výsledků, neboť ve všech těchto případech bylo používáno rtuti se stálým povrchem, na němž vývoj vodíku znemožňuje přesnější měření; kromě toho překáží značná koncentrační polarisace vznikající na povrchu katody. Pokusy v tom směru, opakované autorem, udávaly počátek prostupu proudu při značně menším a měnlivém napětí, způsobeném náhodným vývojem vodíkových bublinek.

Podle teorie elektrolysy způsobuje i nejmenší polarisující E. M. S. již vyloučení jakéhosi množství kationů na povrchu kapky rtuti katodicky polarisované, čímž vznikne nesmírně zředěná amalgama. Nepatrný proud ekvivalentní tomuto vyloučení prostoupí roztokem; ježto však povrch takto amalgamované rtuti má potenciál negativnější, proud zaniká následkem protichůdné E. M. S. Při ustáveném tvoření se kapek atomů kovu se stále ukládají do nového povrchu rtuti a proto prochází hned od počátku elektrolytem stálý nepatrný proud.

Zvětšující polarisující E. M. S. zvětšujeme koncentraci amalgamy v povrchu kapky, čímž nastane difuze amalgamy z povrchu do vnitra kapky. Tím ochudí se povrch rtuti a nové kationy se musí usazovati: procházející proud se zesiluje. Jelikož je množství difundující pod povrch kapky úměrno koncentraci C a

amalgamy v povrchu, a to závisí na potenciálu π , na nějž je kapka polarisovaná, vztahem

$$\pi = \frac{RT}{nF} \log k \cdot C$$

kde k je konstanta závislá na povaze kovu; jest intensita i proudu způsobeného difusí amalgamy rovna

$$i = K \cdot C = K \cdot e^{-\frac{\pi n F}{RT}}$$

Křivka označující závislost proudu na napětí má tedy býti exponenciálou. Na obr. 3 a 4 pozorujeme, že křivky postupují od rozkladného bodu ve tvaru exponenciál.

Novější měření potenciálů zředěných amalgam alkalických kovů (G. N. Lewis etc. Journ. Amer. Chem. Soc. 32, p. 1460, 34, p. 119, 35, p. 340, 37, p. 1983) dovolují nám odhadnouti koncentraci amalgamy, jež musí panovati v povrchu kapky při potenciálu odpovídajícím rozkladnému napětí. Předpokládáme-li, že desateronásobným zředěním nejzředěnějších amalgam alkalických kovů se změní jejich potenciály o 0.06 voltu, obdržíme podle uvedených prací koncentraci amalgamy v kapece při rozkladném napětí rovnou 10^{-6} gramatomů alkalického kovu v litru rtuti, t. j. amalgamu asi miliontinuprocentní.

Potenciály polarisující kapek byly stanoveny při elektrolyse normálního a decinormálního roztoku chloridu sodného tím, že kapky odkapávaly v nádobce B (obr. 2) byly zachycovány v kalíšku s platínovým kontaktem a jejich potenciál měřen proti potenciálu rtuti na dně resp. proti kalomelové elektrodě spojené s roztokem.

Při malých napětích až do rozkladného se potenciál těchto zachycovaných kapek neliší od potenciálu čisté rtuti v téže roztoku. Při 40 až 60 milivolttech nad rozkladným napětím se počaly však potenciály kapek lišiti od čisté rtuti již o milivolt a vzrůstaly rychle s polarisací, takže při E. M. S. 2.10 voltu měla rtuť v kalíšku zachycovaná již potenciál o 2 volty negativnější než čistá rtuť kalomelové elektrody a z povrchu rtuti v kalíšku se brzo počal vyvíjet vodík.

Polarisované kapky ztrácejí nepochybně působením roztoku tak rychle onu řídounkou povrchovou amalgamu, že dopadají do kalíšku již jako čistá rtuť; až když difusí unikne amalgama pod povrch, rtuť zachycená v kalíšku počne jeviti potenciál amalgamy.

Afinita alkalických kovů ke rtuti. Všeobecně se přijímá, že se alkalické

kovy slu
sdružují
silně hy
s ch e.
Phail S
p. 77).

Nedá
(Journ
se ani
proc.)

čující s
při zře
Patrně
stále p
Předpo
kém z
i. že d
ní mole
to zře
kapky
pod p
rtuti p
Jakmil
šování
se s v
centra
vnitř.
čení n
tím i z
napětí

Ato
roztok
je jej
na d
jich

Pro
kovů
afinit
poter

Jel

kladn

lický

stavi

mž

nity

mick

laris

ciáh

plno

elek

se r

E. l

rtuť

Z

a h

kovy slučují se rtuť a že tyto sloučeniny se sdružují s dalšími molekulami rtuti, čili že jsou silně hydrargyrovány (Beckmann a Liesche, Ztsch. anorg. Chem. 89, p. 171. McPhail, Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, p. 77).

Nedávno upozornil Th. W. Richards (Journ. Amer. Chem. Soc. 44, p. 601, 1922), že se ani velmi zředěné amalgamy natria (0.02 proc.) nechovají jako ideální roztoky, vyznačujíce se příliš velkými poklesy v potenciálu při zředění a značným teplem zředovací. Patrně i při těchto zředěních hydrargyrace stále postupuje, nejsou ještě plně dosažena. Předpokládáme, že při jistém nesmírně velkém zředění nastává hydrargyrace úplná, t. j. že dalším zředěním nepřibírá již komplexní molekuly amalgamy více rtuti; pak takovéto zředění, panuje-li na povrchu polarisované kapky rtuti, nezpůsobí pozorovatelné difuze pod povrch, neboť částice amalgamy jsou rtutí plně nasyceny a specificky vždy lehčí. Jakmile však koncentrace amalgamy při zvětšování polarisace vzroste, snaha po sloučení se s větším množstvím rtuti a i zvýšená koncentrace sama podporuje difusi komplexů dovnitř. To se patrně děje v kapkách po překročení rozkladného napětí a proto difuze a tím i zvětšení proudu se dostavuje od určitého napětí náhle.

Atomy alkalických kovů v povrchu rtuti v roztoku podléhají dvojnásobnému působení: jednak je jejich afinita ke rtuti udržuje v povrchu, na druhé straně však je pudí do roztoku jejich »elektrolytická tense rozpouštěcí«.

Proto rozkladové potenciály alkalických kovů na rtuťové katodě závisí i na jejich afinitě ke rtuti i na jejich elektrolytickém potenciálu.

Jelikož můžeme předpokládati, že při rozkladném napětí jsou amalgamy všech alkalických kovů v povrchu rtuti v analogickém stavu, t. j. ve stavu úplného dosycení rtutí, můžeme použítí hodnot π_N k výpočtu afinity alkalických kovů ke rtuti. Thermodynamicky udává potenciál π_N na nějž jsou polarisovány kapky při rozkladném napětí, partiální tensi alkalického kovu v amalgamě; plnou tensi alkalického kovu vyjadřuje jeho elektrolytický potenciál E. P. Sloučení kovů se rtutí zmenšilo tedy jeho aktivitu z hodnoty E. P. na π_N . Afinita A alkalického kovu ke rtuti jest tudíž rovna $\pi_N - E. P.$

Ze zmíněných dat G. N. Lewis (loc. cit.) a hodnot π_N (tab. 1), obdržíme pak afinitu

A, vyjádřenou v jednotkách volt-faraday pro gram-atom kovu (viz tab. 3).

Tab. 3.

Kov	E. P.	π_N	$A = \pi_N - E. P.$
Li	-3.304	-2.023	1.281
Na	-2.998	-1.860	1.138
K	-3.208	-1.883	1.325
Rb	-3.205	-1.796	1.409
Cs	(-3.34)	-1.837	(1.50)

Pozorníme, že afinita kovů ke rtuti vzrůstá se stoupající atomovou vahou. Natrium zaujímá tu, jako vůbec v první skupině periodické soustavy, anomální postavení chovající se spíše jako ušlechtilý kov (srov. McPhail Smith, Ztsch. anorg. Chem. 58, [1908], p. 381); jeho amalgama jest ve vodě neobyčejně stálá, nikdy vývoj vodíka během těchto prací při elektrolyse sodných solí nerušil.

U caesia, jehož E. P. dosud stanoven nebyl, lze z extrapolace odhadnout afinitu ke rtuti na 1.5 volt-farad., což vede k hodnotě elektrolytického potenciálu - 3.34 voltu.

Za přípravu a poskytnutí vzácnějších roztoků, jakož i za propůjčení přístrojů a místnosti vděčí autor laskavosti prof. B. Brauner, jemuž a též prof. Štěrbovi-Böhmovi a Závěškovvi děkuje za účinnou pomoc a za zájem.

Autor považuje za svou povinnost vyjádřiti svou závaznost zesnulému prof. B. Kučerovi, jenž jej zapracoval do své metody polarisace kapající rtuti.

Résumé.

Dr. J. Heyrovský: L'électrolyse avec l'électrode à gouttes de mercure.

Pour rechercher les phénomènes d'électrolyse des solutions aqueuses de sels alcalins et alcalino-terreux, l'auteur utilise l'électrode à gouttes de mercure introduite en physique par B. Kučera.

Le schéma de l'appareil employé est donné dans la figure 2.

Il a pu déterminer ainsi la marche exacte de l'électrolyse. D'après les expériences de l'auteur, l'électrolyse se produit lorsque la force électromotrice atteint une valeur déterminée, caractéristique du composé employé, et qui

dépend du logarithme de la concentration (voir les fig. 3 et 4).

L'accroissement rapide du courant se laisse expliquer par une diffusion, vers l'intérieur des gouttes de mercure, de l'amalgame très dilué. Cette diffusion commence lorsque les atomes du métal ne trouvent pas une quantité suffisante de mercure pour s'y allier.

À l'aide des résultats réunis dans la colonne E et π_0' des tabl. 1 et 2, l'auteur calcule les

potentiels auxquels les cations se déposent, de leur solutions normales, à la cathode de mercure (col. π_N).

L'affinité des métaux pour le mercure est donnée par la différence qu'il y a entre les potentiels caractéristiques des gouttes polarisées et les potentiels électrolytiques normaux des métaux alcalins purs (voir le tableau 3).

E. Votoček.

Kritická studie o másle porušeném kokosovým tukem.

Dr. Jan Lukas.

Důležitý a značně praktického významu mající problém v potravní chemii jest stanovení kokosového tuku v másle. Otázku tuto studoval značný počet badatelů a jest i mnoho metod navrženo, účelu svému více neb méně vyhovujících.

Z této řady metod jest v potravních laboratořích téměř výhradně používána metoda Polenskeho¹⁾, jež spolu s číslem zmydlení tvoří u másla dvojici metod, na jejichž základě se zjišťuje čistota máselného tuku. Metoda tato uváděna jest na místě prvním, a to ne nápravem, neboť jest velmi jednoduchá, při čemž její provedení nevyžaduje dlouhého času, což zejména pro analytické laboratoře jest nemalé důležitosti. Řada badatelů, jako Ch. Barthe²⁾, Prescher³⁾, Kreis⁴⁾, Vogtheer⁵⁾ vzdávají metodě této neomezenou chválu.

Rovněž Farnsteiner uvádí, že metody založené na principech podobných, jakož i metody spočívající na stanovení stříbrných, barnatých, hořečnatých a kademnatých solí nemohou zatlačit metodu Polenskeho, ačkoliv i tyto metody mohou v jednotlivých případech konati velmi cenné služby.

Leč metodou přesně analytickou metoda tato přece není, neboť od metody takové žádáme, aby nám poskytla správný resultát za každých okolností, to jest za každého množství přidaného kokosového tuku v másle. Této podmínce vyhovuje metoda Polenskeho jen částečně. Polenske sám ve své

původní práci uvádí výsledky pokusů, kde množství přidaného kokosového tuku v másle bylo nejvýše 20%. Je-li toto množství větší než 20%, dává metoda jeho výsledky méně dobré, a to tím horší, čím množství přidaného tuku kokosového jest větší.

Chybu této jinak pěkné metody pozoroval již dr. Phizzenmaier, který nacházel rovněž vysoké výsledky při másle porušeném kokosovým tukem, a tu, aby výsledky tyto lépe odpovídaly skutečnému množství kokosového tuku, používal místo korespondujících čísel Reichert-Meisslových s Polenskeho těch čísel, které Polenske uvádí jako nejvýše přípustné (tabulka B, práce Polenskeho).

Rovněž Thure Smidberg⁶⁾ seznal, upozorněn Phizzenmaierem, že metoda Polenskeho skýtá výsledky proti teoretickým vyšší, zejména pak v případech, kdy množství přidaného kokosového tuku v másle jest větší než 20%. Aby pak výsledky poskytnuté metodou Polenskeho uvedl na správnou míru, používá redukční formule:

$$\% \text{ kokosového tuku v másle } K = \frac{a \times 100}{100 + a}$$

kde a rovná se vypočteným % kokos. tuku, dle Polenskem navržené souvislosti čísel Reichert-Meisslových a Polenskeho (tabulka B).

Leč i redukčního vzorce toho, ač dle mých pokusů vede skutečně k výborným resultátům, nelze použiti v takovém případě, kdy množství přidaného kokosového tuku jest větší než 50%. Tu nedává již metoda Polenskeho správné výsledky.

¹⁾ Z. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussm. 1904, 7, 273.

²⁾ Ch. Ztg. 1906, 30, 770.

³⁾ Allg. Ch. Ztg. 1905, 5, 955.

⁴⁾ Ch. Ztg. 1906, 30, 768.

⁵⁾ B. d. Deutsch. Pharm. Ges. 1906, 16, 12.

⁶⁾ Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1913, 26, 422.