

Al. Hlaváček

Ebullioskopická a kryoskopická metoda u elektrolytů

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 41 (1912), No. 3-4, 353--361

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122930>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1912

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>

## Ebullioskopická a kryoskopická metoda u elektrolytů.

Napsal **Al. Hlaváček.**

Raoultův zákon o roztocích zní: Molekulární snížení tlaku par roztoku proti tlaku par rozpustidla je pro libovolné látky v témž rozpustidle konstantní. Aplikujeme-li tento zákon na bod varu a bod mrazu roztoků, dostáváme zákony: Molekulární zvýšení bodu varu roztoku je u téhož rozpustidla veličinou stálou, nezávislou na rozpuštěné látce, a stejně je stálé molekulární snížení bodu mrazu roztoku. Značíme-li zvýšení bodu varu v ° Cels.  $\tau$ , snížení bodu mrazu v ° Cels.  $\tau'$ , molekulární váhu rozpuštěné látky  $M$  a množství látky v grammech v 1000  $g$  vody rozpuštěné v  $m$ , je molekulární zvýšení bodu varu a molekulární snížení bodu mrazu dáno vzorci:

$$\frac{M \cdot \tau}{m} = konst., \quad \frac{M \cdot \tau'}{m} = konst.$$

Na zákonu prvním je založena metoda ebullioskopická, na druhém metoda kryoskopická; je-li totiž známa hodnota konstant, velikost  $\tau$  i  $m$ , lze určit molekulární váhu  $M$ :

$$M = konst. \frac{m}{\tau}, \quad M = konst. \frac{m}{\tau'}.$$

Zákon Raoultův má ale v praxi velmi omezenou platnost, zejména u vody jako rozpustidla objevují se veliké odchylky. Chceme-li odchylky tyto sledovati, můžeme ze stanovených hodnot  $\tau$  a  $\tau'$  a  $m$  počítati molekulární zvýšení bodu varu, resp. molekulární snížení bodu mrazu berouce za  $M$  molekulární váhu vypočtenou z chemického vzorce dané látky, anebo můžeme počítati dle druhých dvou vzorců molekulární váhu, považující hodnoty konstant za známé (vypočtené z formulí van't Hoffových). Ukáže se, že molekulární váha látky v roztoku jsoucí, určená ze zvýšení b. v. nebo ze snížení b. m., je funkcí koncentrace a stejně tak molekulární zvýšení b. v. a molekulární snížení b. m. závisí na koncentraci. Forma této závislosti je ale jiná u elektrolytů a jiná u neelektrolytů, u prvních závisí často na povaze soli samé.

Jako příklad neelektrolytů buď uvedeno určení molekulární váhy thymolu (mol. váha vypočtená ze vzorce  $C_{10}H_{14}O$  je 149,66) methodou ebullioskopickou s benzolem jako rozpustidlem (konst. = 2,70).

g thymolu v 1000 g benzolu	zvýšení bodu varu v Beckm. t.	molekulární váha	molekulární zvýšení
17,638	0,430	107,34	3,765
36,962	0,770	125,77	3,217
56,113	1,085	135,34	2,986
75,547	1,445	136,83	2,954
125,72	2,270	144,88	2,789
184,44	3,045	158,77	2,550

Zde tedy molekulární váha ebul. methodou nalezená s rostoucí koncentrací vzrůstá a molekul. zvýšení klesá; hodnot normálních (149,66 a 2,70) nabývají blízko roztoku 1-normálního.

Podobný výsledek dává i saccharosa dle měření Kahlenbergových \*).

V této práci Kahlenberg uveřejňuje hodnoty molekulárních vah s příslušnými koncentracemi získané methodou ebullioskopickou i pro značný počet elektrolytů. Zajímají ho především halové sloučeniny NaCl, KCl, KBr, KJ, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> a HgCl<sub>2</sub>, vedle toho i řada sloučenin jiných, zejména dusičnanů a síranů. Z uvedených sloučenin halových jsou všechny kromě HgCl<sub>2</sub> látky krystalické až hygroskopické; HgCl<sub>2</sub> je bezvodá a výsledek u ní je opačný než u ostatních. U všech těchto halových sloučenin kromě HgCl<sub>2</sub> je týž průběh závislosti molekulární váhy na koncentraci; a sice vychází molekul. váha 3—2krát menší, než je vypočtená, a ubývá s rostoucí koncentrací. Naproti tomu HgCl<sub>2</sub> má mol. váhu nalezenou 1½—2krát větší než vypočtenou ze vzorce a tato mol. váha roste s rostoucí koncentrací.

\*) Journ. of phys. chem. V. str. 339—392, 1901.

Dle Kahlenberga odporují tyto výsledky Arrheniově theorii elektrolytické dissociace, dle níž mol. váha v roztocích zředěných měla by býti malá a vzrůstati s přibývajícím koncentrací; z jeho měření vychází proti theorii, že dissociace roste s rostoucí koncentrací. Rozsah jím užitých koncentrací je ale, zvláště v oboru silně zředěných roztoků, dosti malý; začíná nejvýše roztokem asi  $\frac{1}{8}$ -norm. a končí víc než 2-norm. Studuje dále u těchto roztoků molekulární vodivost a tensi par.

Z podnětu této práce Kahlbergovy byla provedena následující měření jako přípravná práce pro studium roztoků solí uvedených i jiných a sice nejen methodou ebullioskopickou, ale i kryoskopickou pro rozsah koncentrační pokud možno značný; dalším úkolem je měření vodivosti pro různé koncentrace a různé teploty, měření tense par při různých teplotách, měření osmotického tlaku a měření indexu lomu při různých koncentracích. Buďte zatím uvedeny výsledky ebullioskopické a kryoskopické metody užití na roztoky  $\text{CaCl}_2$  (tato sůl není obsažena v měřeních Kahlenbergových), dále výsledky ebullioskopické metody užití na roztoky  $\text{KBr}$  a kryoskopické metody užití na zředěné roztoky  $\text{HgCl}_2$ .

### Užité metody.

*Methoda ebullioskopická.* Užito přístroje Beckmannova známého typu s dvěma vzduchovými chladiči; chladič vnitřní nádoby nahrazen ale chladičem Liebigovým (délka asi 3 dm), chladič vnějšího pláště obklopen nádobou, jíž jakož i chladičem Liebigovým stále protékala voda. Aby var jak v plášti, tak ve vnitřní nádobce byl pokud možno stejnoměrný, vloženy do vody v plášti skleněné korálky a kousky korku, do vnitřní nádoby skleněné korálky a granátky tvořící vrstvu asi 3 cm vysokou. U roztoků  $\text{CaCl}_2$  vloženo mezi ně ještě několik kousků čistého cínu (místo platiny), aby zabráněno bylo přehřátí, čímž var značně ustálen. Teploměr Beckmannův dělený na setiny s rozsahem asi 5° odečítán dalekohledem a jeho údaje korigovány na vyčnívající sloupce (pokusem zjištěno, že vyhovuje úplně číslo 0,00016 jako relat. koeficient roztažnosti rtuti a skla). Tyto údaje převáděny dále na údaje teploměru normálního dle

tabulky \*) a sice pro body varu číslem 1,032; od přímého měření tohoto převodného čísla bylo prozatím pro relativnost měření upuštěno.

Ve vzorcích  $M = konst. \frac{m}{\tau}$ , a  $\frac{M \cdot \tau}{m} = konst.$  hodnota  $m$  určována tím, že všechny roztoky připraveny byly vážením (250 až 500 g vody) a přepočteny na 1000 g vody.

Destilovaná voda zlepšena ještě tím, že přidáno do ní trochu manganistanu drasel. a louhu drasel. a vystavena takto delší dobu působení světla; po odstranění hnědé sraženiny organických látek byla znovu destilována a užito k roztokům jen střední frakce. Voda tato i roztoky chovány v nádobách z jenského skla.

Současně s odečtením teploměru odečten vždy i tlakoměr a různosti v tlaku eliminovány.

Hodnota konstanty úměrnosti dle van't Hoffovy formule pro bod varu je u vody jako rozpustidla = 0,511. \*\*)

*Metoda kryoskopická.* Aparát Beckmannův obvyklé formy s vnitřní nádobkou asi na 100 cm a míchačem — skleněnou tyčinkou s prstenem z platinového drátu, volně objímajícím teploměrnou nádobku; pohyb tímto míchačem převeden pomocí dvou kladek k dalekohledu, jímž odečítán též teploměr Beckmannův zařízený pro teploty kol 0°. Chladicí směs (led a sůl kuch.) měla teplotu — 5° až — 7°. Nádobka s roztokem a teploměrem vložena vždy nejprve přímo do chladicí směsi a po ochlazení k blízkosti bodu mrazu vyňata a oddělena od ní vzduchovým pláštěm. Po přechlazení zavedeno vymrznutí vhozením úlomku čistého ledu (z destil. vody) a při stálém pohybování míchačem odečtena nejvyšší teplota, na níž se teploměr ustálil; pak rychle nevymrzlý roztok odssát a určena jeho specif. hmota pyknetrem. Před tím stejně určeny spec. hmoty roztoků vážených o známém obsahu soli a interpolací vypočten obsah soli v těchto odssátých roztocích; tím eliminována značná koncentrace vymrznutím.

\*) na př. Reychler-Votoček, str. 117.

\*\*) Kohlrausch, 10. vyd. str. 184.

I zde depresse bodu mrazu korigovány na vyčnívající sloupec a přepočteny na normální teploměr (převodní číslo pro 0° je 0,995).

Molek. váha počítána ze vzorce

$$M = konst. \frac{m}{\tau'}, \text{ mol. snížení } \frac{M \cdot \tau'}{m} = konst.,$$

kde  $m$  je zase množství soli v  $g$  obsažené v 1000  $g$  vody,  $\tau'$  je depresse bodu mrazu ve stupních Celsiových a konstanta úměrnosti vypočtena z příslušné formule van't Hoffovy pro body mrazu a má hodnotu = 1,85.

### Chlorid vápenatý.

(Molek. váha  $\text{CaCl}_2 = 110,91$ .)

Užito preparátu úplně krystalického a čistého (Merck) a roztoky míchaný v molech a jich zlomech, aby bylo možné případné srovnání s equimolekulárními roztoky jiných solí. Tento preparát čítán se 6 molekulami kryst. vody a s ní naváženo méně rozpustidla. Namíchaný roztoky:  $\frac{1}{32}$  norm.,  $\frac{1}{16}$  n.,  $\frac{1}{8}$  n.,  $\frac{1}{4}$  n.,  $\frac{1}{2}$  n., 1 n. a 2 n. pokud možno přesně, odchylky přesně určeny a vše přepočteno na 1000  $g$  vody.

*Methoda ebullioskopická* dává tyto výsledky:

roztok	$m$	$\tau$ v ° B. t.	$M$	molek. zvýšení
$\frac{1}{32}$ n.	3·470	0,019	(90,40)	(0,627)
$\frac{1}{16}$ n.	7·333	0,080	45,37	1,249
$\frac{1}{8}$ n.	13·974	0,173	39,98	1,417
$\frac{1}{4}$ n.	27·926	0,323	42,80	1,324
$\frac{1}{2}$ n.	56·889	0,672	41,89	1,352
1 n.	111·792	1,518	36,45	1,554
2 n.	222·107	3,850	28,26	1,984

Zvýšení  $\tau$  udáváno zde v údajích teploměru Beckmannova.

Ukazuje se zde tedy silné poklesnutí mol. váhy od velkých hodnot při zředěných roztocích až k hodnotám 4krát menším, než je hodnota vypočtená u roztoků koncentrovanějších, a analogický vzrůst molekul. zvýšení b. v. Roztoky ještě zředěnější nebylo možno zkoušet, neboť zvýšení u nich by obnášelo pouze několik tisícín stupně, a tisíciny nelze zaručiti, neboť jistá nepatrná nerovnoměrnost varu přece zůstává.

*Metoda kryoskopická.*

rozt.	spec. hmota při 22°	množství g v 1000 g vody
$\frac{1}{82}$	1,00134	3,470
$\frac{1}{16}$	1,00340	7,333
$\frac{1}{8}$	1,00804	13,974
$\frac{1}{4}$	1,0194	27,926
$\frac{1}{2}$	1,0411	56,889
1	1,0839	111,792
2	1,1588	222,107

Stanoveny spec. hmoty navážených roztoků a redukovány na stejnou teplotu (22°). Pak stanoveny spec. hmoty vyssátých roztoků a interpolací z této tabulky vypočteny k nim příslušící obsahy solí v 1000 g vody. Tyto roztoky následkem změny koncentrace vymrznutím značně se liší od původně připravených roztoků, a proto zde prvý sloupec, udávající počet molů, nemá přesného významu, značí jen původ roztoku. Ježto depresse bodu mrazu jsou značně větší než elevace bodu varu, byl tu rozšířen rozsah koncentrační o dva roztoky ve zředěných roztocích; o roztok 2 n. musil být zkrácen, ježto depresse byla větší než rozsah teploměru Beckmannova.

Roztok více než	Spec. hm. při 22°	<i>m</i>	$\tau'$	<i>M</i>	Molekul. snížení
$\frac{1}{128}$ n.	0,9980	0,394	0,047	15,51	13,164
$\frac{1}{64}$ n.	0,9989	1,577	0,078	37,61	5,458
$\frac{1}{32}$ n.	1,0036	7,358	0,199	68,76	2,985
$\frac{1}{16}$ n.	1,0060	11,087	0,333	61,92	3,315
$\frac{1}{8}$ n.	1,0119	18,747	0,620	56,25	3,650
$\frac{1}{4}$ n.	1,0222	31,668	1,249	47,15	4,352
$\frac{1}{2}$ n.	1,0440	59,931	2,452	45,86	4,515
1 n.	1,0915	122,986	4,333	52,81	3,888

Je tedy průběh molekulární váhy od roztoku asi  $\frac{1}{2}$  n. K roztoku asi  $\frac{1}{2}$  n. analogický jako u metody ebullioskopické. Zcela opačný je ale průběh v oboru zředěných roztoků, zde u kryoskopické metody pozorujeme vzestup molekul. váhy, kdežto u ebullioskopické metody u zředěných roztoků byl sestup. Ke koncentrovaným roztokům zdá se dle posledního čísla mol. váha zase stoupati. (Hodnoty absolutní jsou v střední části větší, než byly hodnoty získané methodou ebullioskopickou.) Molekulární snížení b. m. ukazuje postup opačný.

### Bromid draselnatý.

(Mol. váha vypočtená KBr = 119,11.)

Proměřena jen ebullioskopická metoda, zejména pro srovnání s výsledky Kahlenbergovými. Užito čistého preparátu Merckova.

<i>m</i>	$\tau$	<i>M</i>	Molekulární zvýšení
3,939	0,015	(131,36)	(0,468)
14,144	0,095	73,72	0,826
32,059	0,215	75,07	0,824
54,625	0,397	68,13	0,893
90,644	0,720	62,34	0,976
140,54	1,145	60,77	1,001



Měření Kahlenbergova u této soli začínají koncentrací 26,14 g KBr v 1000 g vody, u další koncentrace mol. váha poněkud stoupne a pak stále klesá (poslední koncentrace je 522,04 g v 1000 g vody).

### Chlorid rtuťnatý.

(Mol. váha vypočtená  $\text{HgCl}_2 = 271,26$ .)

Užito úplně čistého preparátu. Tato sůl je bezvodá a, jak již uvedeno, zdá se míti zcela opačné chování než uvedené chloridy ostatní.

Ježto nebylo již možno sůl tuto úplně proměřiti, buďte zde podány pouze výsledky kryoskopické metody pro velmi zředěné roztoky této soli; výsledek pak ebullioskopické metody buď citován z práce Kahlenbergovy.

*Metoda ebullioskopická* (Kahlenberg):

<i>m</i>	$\tau$	<i>M</i>	Molekulární zvýšení
33,41	0,056	310,1	0,469
85,80	0,143	312,0	0,467
154,63	0,248	324,2	0,449
248,58	0,376	343,8	0,423
349,0	0,496	366,4	0,398
458,7	0,600	397,6	0,366
525,9	0,645	423,1	0,343

Ukazuje se zde stálý vzestup mol. váhy s rostoucí koncentrací k hodnotám až  $1\frac{1}{2}$ krát větším, než je vypočtená mol. váha a stálý sestup molekul. zvýšení. Roztoky zředěné uvedeny nejsou a také pro malé zvýšení prvního roztoku mnoho by jich stanoveno býti nemohlo.

*Kryoskopická metoda* pro roztoky  $\frac{1}{198}$  n.,  $\frac{1}{64}$  n.,  $\frac{1}{32}$  n. a  $\frac{1}{16}$  n.; roztoky zase míchány vážením, stanovena jich spec. hmota jakož i spec. hmota vyssátých roztoků a interpolací jich koncentrace. Výsledky jsou:

Roztok více než	Koncentr. v 1000 g v.	Spec. hm. při 20°	Spec. hm. roztoků vysš.	Odpovídající koncentrace	$\tau'$	$M$	Molekul. snížení
$\frac{1}{128}$ n.	2,224	0,9998	1,0006	2,990	0,008	(695,27)	(0,722)
$\frac{1}{64}$ n.	4,234	1,0019	1,0028	5,327	0,017	582,92	0,861
$\frac{1}{32}$ n.	8,487	1,0054	1,0060	9,129	0,049	346,52	1,449
$\frac{1}{16}$ n.	17,272	1,0134	1,0137	17,592	0,100	327,17	1,534

Zde tedy zcela opačně než u zředěných roztoků kryoskopické metody  $\text{CaCl}_2$  molekul. váha klesá a sice blízko k hodnotám, od nichž Kahlenberg počíná ebullioskopickou metodu. Toto měření bude vyžadovat — vedle kontroly — doplnění ve směru koncentrovanějších roztoků, jakož i opakování metody ebullioskopické. Vedle solí uvedených bude nejprve proměřen naznačeným způsobem chlorid měďnatý.

## O zvláštních křivkách třetího stupně.

Napsal **Bohuslav Hostinský.**

1. Projektivní geometrie křivek třetího stupně\*) zabývala se od prvních počátků a zabývá se i dnes téměř výhradně „obecnými“ vlastnostmi, které jsou společny všem křivkám 3. st.; vzorem zde byla projektivní geometrie kuželoseček, kde se vlastně o jiné vlastnosti než o „obecné“ nejedná.

Zvláštní pozornosti zasluhuje však jistě to, čím se nejpodstatněji liší projektivní theorie křivek 3. st. od theorie kuželoseček. Každá křivka 3. st. má totiž projektivní vlastnosti, které bych na rozdíl od vlastností dříve zmíněných nazval „individuálními“, totiž ty, jež závisí na numerické hodnotě absolutního invariantu. O těchto individuálních projektivních vlastnostech není známo téměř nic mimo několik ojedinělých vět o křivce harmonické a ekvianharmonické.

\*) Miním vždy křivky 3. st. bez dvojného bodu.