

O. Šulc

Význam a některé důsledky teorie elektrolytického tlaku

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 29 (1900), No. 5, 344--360

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/109038>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1900

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>

Význam a některé důsledky theorie elektrolytického tlaku.

Vykládá

Dr. O. Šulc v Praze.

Pojem elektrolytického tlaku nastíněn byl svého času nej-jednoduššími rysy a ve vší stručnosti ve stati jednající o osmotické theorii sil elektromotorických *) i bylo pak pojmu toho hojně užito ve dvou dalších statích **) k jednoduchému a přehlednému rozboru základních typů elektrod zvratných i článků koncentračních, na elektrodách těchto založených.

Již ze statí těch užitečnost toho jednoduchého názoru pro výklad i pochopení základních jevů sil elektromotorických s dostatek vysvitla, zbývá však a nebude bez prospěchu k docelení těch statí i k zaokrouhlení nástinů v nich obsažených jednak význam osmotického tlaku nyní poněkud s obecnějších hledisek zopakovati, jednak o číselných hodnotách toho tlaku se orientovati, důsledky z obého učiniti a uvážiti, pokud srovnati se dají s ostatními běžnými názory fysikálně-chemickými. Neboť rozsah, v němž snášejí se důsledky z jakékoli hypotese učiněné s uznávanými pravdami, jest pravým měřítkem hodnoty této hypotese.

Pojem elektrolytického tlaku.

Kovy tím jsou vyznačeny, že nemohou jinak vcházeti v roztok, než jakožto částice kladně nabitě, to jest *jakožto ionty nesoucí náboj kladný (kationty)*. Jest tomu vždy tak, ať na př. anodu stříbrnou při elektrolysi roztoku dusičnanu stříbrnatého proudem rozpouštíme, aneb na př. tyč zinkovou pouhým ponořením ve zředěnou kyselinu sírovou v síran zinečnatý proměňujeme. Kladně nabitě ionty kovové buď v roztoku setrvávají volně, aneb sloučí se s anionty v roztoku přítomnými v molekuly soli elektricky neutrálné.

*) Tento „Časopis“ roč. XXVII. str. 17 a 18.

**) Tento „Časopis“ roč. XXVIII. str. 191 a 321.

W. Nernst byl první*), jemuž se podařilo způsobem jednoduchým a nenuceným použití fakta právě vysloveného k zbudování jednoduché theorie sil elektromotorických. Můžeme si snahu, s kterou kov ionty v roztok vysílá představit staticky dánu tlakem určité velikosti, který potud přichází k platnosti, pokud jiným tlakem opačně namířeným a stejně velkým není mu zjednána rovnováha. Tlak ten zmíněný, který vede k *ionisaci* kovů, nazval *Nernst* tlakem *elektrolytickým*, i jest tento tlak iontů elektricky nabitých úplnou obdobou tlaku rozpouštěcího molekul elektricky neutrálných. Kterákoli látka, uvedena byšší ve styk s rozpustidlem, v němž jest rozpustna, vysílá své molekuly v roztok, a to tak dlouho, až *osmotický* tlak volných molekul v roztoku vyrovná se rozpouštěcí tensi tuhé látky; pravíme: roztok jest nasycen. Ponoříme-li kov v nějakou kapalinu, počnou okamžitě přecházeti kladné ionty v roztok, čímž kov nabije se záporně. Tím však vzbudí se elektrostatické přitahování kladných iontů v roztoku záporným kovem, působící tedy proti tlaku elektrolytickému. I budou ionty kovové jen tak dlouho přecházeti v roztok, pokud se ono elektrostatické působení nevyrovná tlaku elektrolytickému.

Hned předem buď dovozeno, že množství kovu skutečně v roztok přešlé může býti po případě nad pomyslení malé, daleko za hranicemi važitelných množství, poněvač, jak známo, ionty kovové nesou ohromné množství energie, a tudíž jich protipůsobení (pojaté rovněž jakožto *osmotický* tlak iontů) jest velmi značné.

Ve zmíněných už statích dovozena byla základní rovnice pro hodnotu elektromotorické síly při elektrodě zvrtné výrazem

$$(1) \quad \pi = \frac{RT}{n_0 \epsilon_0} \cdot l \frac{P}{p},$$

kde značí:

R veličinu stálou ze zákona o plynech,

T absolutní teplotu,

ϵ_0 veličinu stálou ze zákona Faradayova,

*) Srovn. *W. Nernst*, Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschr. f. physik. Chem. IV. 129. (1889). — Též: *W. Nernst*, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik, str. 565. (Stuttgart 1893).

n , počet nábojů na jednom iontu soustředěných, tedy veličinu srovnalou s mocenstvím (valencí) iontů,

p osmotický tlak iontů kovových v roztoku a

P tlak elektrolytický kovu.

Rovnice uvedená tvarem svým vylučuje možnost, aby osmotický tlak iontů kovových v roztoku byl

$$p = 0,$$

neboť pak by pro potenciální rozdíl vyplývala hodnota se skutečností nesrovnatelná

$$\pi = \infty.$$

I můžeme skoro říci, že neexistují žádná rozpustidla ve smyslu přesně mathematickém iontů kovových prostá, tedy že není na př. existence schopna naprosto čistá voda, a kdybychom to i připustili, že čistoty té ve styku s jakýmkoli kovem okamžitě pozbude. Jsou to důvody téhož rázu jako v thermodynamice, kde soudíme na nemožnost existence naprostého vakua, poněvadž při isothermickém rozpjetí plynu z tlaku P na tlak p jest výraz pro maximální získanou práci tvaru zcela totožného:

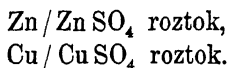
$$L = RT \cdot l \frac{P}{p}$$

i nabývá hodnoty nekonečné, když $p = 0$. A voda naprosto čistá jest dle theorie roztoků úplnou obdobou naprostého vakua.

Zvlášť zajímavé případy nastanou, když ionty kovové v roztoku jsou jiného druhu než kov v roztok ponořený. Jsou-li elektrolytické tlaky kovů obou, o něž běží, dosti rozdílné, nastane *vylučování* (srážení) kovu z roztoku na kovu ponořeném. Jest na př. dávná zkušenost, i v praxi zužitkovaná, že na železo z roztoků solí měďnatých se sráží měď, v množství chemicky ékvivalentním, což elektrochemicky vyjádřeno zní asi takto: elektrostatické působení mezi ionty mědi kladně nabitými v roztoku a mezi záporně nabitým železem jest větší než mezi ionty železa v roztoku a železem ponořeným, což ještě dále z číselných údajů sil elektromotorických lépe vysvitne.

Číselné hodnoty elektrolytických tlaků.

Jak ze základní rovnice pro elektromotorickou sílu elektrod zvratných po krátké úvaze vyplývá, jest elektrolytický tlak kovu veličinou stálou, pro kov zcela charakteristickou. Abychom došli číselných hodnot pro tuto veličinu, vyjdeme od zcela jednoduché úvahy pro článek Daniellův. Článek ten se skládá ze dvou zvratných elektrod, a sice:



Uvede-li se článek v činnost, na prvé z elektrod kov (zinek) se rozpouští, na druhé však se vylučuje (měď). Již z toho jest patrné, že oba zvolené kovy povahou svého elektrolytického tlaku oproti osmotickému tlaku v roztocích svých síranů (kterýž tlak učiní lze stejným při obou síranech) liší se podstatně.

Jak záhy uvidíme, jest zinek příkladem kovu o velkém elektrolytickém tlaku: tvoří záporný pol téměř všech článkových soustav, vylučuje mnohé kovy z jich roztoků; měď naopak jest příkladem kovu o nepatrném elektrolytickém tlaku. Elektrolytický tlak zinku jest vyšší, elektrolytický tlak mědi naopak nižší než osmotický tlak v roztocích síranů těchto kovů.

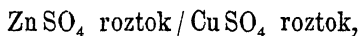
Platí-li pro prvou zmíněnou elektrodu zvratnou (zinek):

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot l \frac{P_1}{p_1},$$

jest obdobně pro druhou (měď):

$$\pi_2 = - \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot l \frac{P_2}{p_2}.$$

Když tudíž pro orientační úvahu nevezmeme zřetel k elektromotorické síle mezi roztoky elektrolytů, tedy v našem případě k soustavě



poněvač hodnota oné elektromotorické síly jest nepatrná, máme pro celý článek

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \left(l \frac{P_1}{p_1} - l \frac{P_2}{p_2} \right).$$

Máme úplně v moci voliti koncentrace roztoků síranu zinečnatého i mědnatého tak, aby jejich osmotické tlaky byly stejné, tedy aby platilo

$$p_1 = p_2,$$

čímž se zjednoduší výraz pro elektromotorickou sílu článku ve tvar

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot l \frac{P_1}{P_2}.$$

Z výrazu tohoto lze bezprostředně ustanoviti *poměr* elektrolitických tlaků obou zúčastněných kovů: zinku a mědi. Abychom mohli vyčísliti, uvažme, že

$$R = 8.31 \text{ volt. coulomb,}$$

$$\varepsilon_0 = 96540 \text{ coulomb,}$$

takže, když přejdeme hned k logaritmům obecným, jest

$$\pi = \frac{8.31}{0.4343 \cdot 96540 \cdot n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{P_1}{P_2}$$

čili

$$\pi = \frac{0.0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

Poněvač zinek i měď jsou kovy dvojmocné, jest

$$n_e = 2,$$

takže, když omezíme úvahu na teplotu střední 17°, čili

$$T = 290^\circ,$$

jest konečně

$$\pi = 0.029 \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

Přijmeme-li tedy za elektromotorickou sílu článku Daniellova obvyklou hodnotu

$$\pi = 1.11 \text{ volt,}$$

jest

$$\lg \frac{P_1}{P_2} = 38.2$$

čili

$$P_1 = 10^{38.2} P_2,$$

což značí, že elektrolytický tlak zinku jest $10^{38.2}$ krát větší než elektrolytický tlak mědi.

Poněvač pak osmotické tlaky v roztocích solí kovových páčí se jen na jednotky neb desítky atmosfér, jest již z toho patrné, že elektrolytický tlak zinku vyplývá z předešlé úvahy obnosem asi $10^{19} atm$, elektrolytický tlak mědi obnosem asi $10^{-19} atm$.

Abychom dospěli k určitým hodnotám pro elektrolytické tlaky jednotlivých kovů, jest nám znáti absolutní potenciální rozdíly realizované zvrtnými elektrodami, kde kov ponořen jest v roztok své soli o známé koncentraci. Vyšetřováním tohoto druhu zabýval se *B. Neumann* *). Pracoval vesměs s normálními roztoky solí kovových. Budiž z jeho práce uveden výtah z tabulky, obsahující potenciální rozdíly (ve voltech) pro zvrtné elektrody realizované kovem, ponořeným v normální roztok své soli.

Sůl kovová jakožto elektrolyt:

Kov:	síran	chlóríd	dušičnan
Hořčík	+ 1.239	+ 1.231	+ 1.060
Hliník	+ 1.040	+ 1.015	+ 0.775
Zinek	+ 0.524	+ 0.503	+ 0.473
Kadmium	+ 0.162	+ 0.174	+ 0.122
Železo	+ 0.093	+ 0.087	—
Kobalt	— 0.019	— 0.015	— 0.078
Nikl	— 0.022	— 0.020	— 0.060
Olovo	—	— 0.095	— 0.115
Vodík	— 0.238	— 0.249	—
Měď	— 0.585	—	— 0.615
Rtut	— 0.980	—	— 1.028
Stříbro	— 0.974	—	— 1.055

Z tabulky té lze na př. vypsati elektromotorické síly obou zvrtných elektrod skládajících článek Daniellův:

*) *Neumann*, Ueber das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle-
Zeitschr. f. physik. Chem. IV. 193. (1894).

$$\begin{aligned} \text{Zn} / \frac{1}{1}\text{-norm. roztok Zn SO}_4 . . . \pi_1 &= + 0\cdot524 \text{ volt,} \\ \text{Cu} / \frac{1}{1}\text{-norm. roztok Cu SO}_4 . . . \pi_2 &= - 0\cdot585 \text{ volt, *} \end{aligned}$$

z čehož plyne pro celý článek, když plněn jest *normálními* roztoky síranů

$$\pi = 1\cdot109 \text{ volt.}$$

Znajíce hodnoty pro π_1 a π_2 určíme elektrolytický tlak P_1 a P_2 zinku i mědi z rovnice (1) vyčíslivše předem, vzhledem k tomu, že zinek i měď jsou kovy dvojmocné ($n_e = 2$)

$$(a) \quad \begin{aligned} \pi_1 &= 0\cdot029 \lg \frac{P_1}{p_1}, \\ \pi_2 &= 0\cdot029 \lg \frac{P_2}{p_2}. \end{aligned}$$

Osmotické tlaky p_1 a p_2 určíme, předem předpokládajíce, jakoby dissociace i v normálních roztocích byla úplná (či 100%). V tom případě jest osmotický tlak kteréhokoliv normálního roztoku roven tlaku, který vyvine 1 grammolekula (2 gramy) vodíku v objemu $10^3 \cdot \text{cm}^3$, což jest

$$p = 22\cdot26 \text{ atm,}$$

poněvač 1 gram vodíku zaujímá prostor $11\cdot13 \cdot 10^3 \cdot \text{cm}^3$. Poněvač v tomto jednoduchém příkladě jest $p_1 = p_2$, jest pro kovy dvojmocné vůbec

$$\lg P = \frac{\pi + 0\cdot039}{0\cdot029}$$

čili

$$P = 10^{\frac{\pi + 0\cdot039}{0\cdot029}},$$

kterýž výraz užitím hodnot pro π_1 a π_2 dává přímo elektrolytický tlak zinku

$$P_1 = 10^{19\cdot4} \text{ atm}$$

*) V tabulce *Neumannově* pouhým omylem uvedena jest pro tuto elektromotorickou sílu nesprávná hodnota — 0·515 volt, odkudž bezpochyby táž chyba přešla i do spisu jinak velmi cenného: *F. Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie* z r. 1898, do tab. na str. 108.

a elektrolytický tlak mědi

$$P_2 = 10^{-18.8} \text{ atm,}$$

z čehož plyne poměr obou tlaků

$$P_1 = 10^{38.2} P_2,$$

tedy ve shodě s vývodem předchozím.

Zkusme nyní početně, jaký vliv má *stupeň dissociace* na hodnoty elektrolytického tlaku, neboť v normálních roztocích není ta dissociace nikdy úplná. Stupeň ten δ vypočteme nejjednodušeji z vodivosti elektrické λ_v platné pro určité zředění (převratná hodnota normality) v a z vodivosti hraničné λ_∞ platné pro největší prakticky přípustné zředění, jakožto poměr těchto vodivostí

$$\delta = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty},$$

i jest pak do výpočtu na místě osmotického tlaku p zavést tlak opravený

$$p^* = p \cdot \delta.$$

Neumann předpokládal při svých výpočtech (l. c.), že dissociace průměrem u solí kovů těžkých v normálních roztocích obnáší

$$\delta = 0.40,$$

kteráž hodnota je jistě příliš značná. Pro náš případ plyne z měření *Kohlrauschových**) pro roztok síranu zinečnatého

$$\lambda_1 = 37.3, \quad \lambda_\infty = 212.0$$

a pro roztok síranu měďnatého

$$\lambda_1 = 37.5, \quad \lambda_\infty = 217.2,$$

takže jsou stupně dissociace pořadem

$$\delta_1 = 0.176, \quad \delta_2 = 0.172; **)$$

*) *Kohlrausch*, Wied. Ann. 6. 1 a 26. 161.

**) Nesmí zamlčeno býti, že ani hodnota tato není ještě správná, nastává v roztocích solí kovů těžkých vedle *elektrolytické* dissociace ještě dissociace *hydrolytická*, jejíž podstatu vykládati však sem nenáleží. Vlivy ty však v přítomných úvahách, kde běží jen o řádové hodnoty, nepadají na váhu.

přijmeme-li tudíž pro oba roztoky stejnou hodnotu střední

$$\delta = 0.174,$$

budou osmotické tlaky v obou roztocích

$$p^* = 3.87 \text{ atm},$$

načež vyplyne dle rovnic tvaru (a) pro oba kovy

$$P = 10^{\frac{\pi + 0.017}{0.029}},$$

kterýž výraz užitím hodnot pro π_1 a π_2 poskytne pro elektrolytický tlak zinku:

$$P_1 = 10^{18.7} \text{ atm}$$

a pro elektrolytický tlak mědi:

$$P_2 = 10^{-19.6} \text{ atm},$$

z kterýchž hodnot ovšem plyne nezměněný poměr

$$P_1 = 10^{38.3} P_2.$$

Jak patrně, má stupeň dissociace roztoku, do něhož jest kov ponořen, jen nepatrný vliv na určení hodnoty elektrolytického tlaku ponořeného kovu. Řádově možno tedy tento tlak určit i bez známosti stupně dissociace v roztoku, z něhož použita zvrtná elektroda k měření užitá.

Podobným způsobem, jak výše naznačeno, vypočteny i elektrolytické tlaky kovů jiných. Stůjž zde malá tabulka:*)

	tlak elektrolytický
zinek	$5.0.10^{18}$ atmosfér
kadmium	$2.7.10^6$ „
železo	$1.2.10^1$ „
kobalt	$1.9.10^0$ „
nikl	$1.3.10^0$ „
olovo	$1.1.10^{-3}$ „
vodík	$9.9.10^{-4}$ „
měď	$2.5.10^{-20}$ „
rtuť	$1.1.10^{-16}$ „
stříbro	$2.3.10^{-17}$ „

*) Hodnoty, mimo ony pro zinek a měď, které v předešlém samo-

Nezbývá, než z předchozích vývodů a z jich číselných výsledků učiniti některé důsledky.

Důsledky.

Předem lze připojiti zajímavé úvahy k *Neumannově* tabulce elektromotorických sil elektrod zvratných, jak se jeví při ponoření kovů v roztoky jich solí.

Různost hodnot sil elektromotorických při roztocích různých solí téhož kovu zaviněna jest jen nestejným stupněm dissociace, leč stupeň ten nemá významu základního, jak z předešlých číselných úvah plyne; ostatně nestejností hodnot v jednotlivých řádcích tabulky není postup kovů, dle velikosti těch hodnot uspořádaný, v celku rušen. Bylo by ovšem ještě poučnější sestaviti tabulku ne pro roztoky $\frac{1}{1}$ -normální, ale pro takové, které vykazují týž stupeň dissociace. *Při stejném stupni dissociace nemá anion na elektromotorickou sílu zvratné elektrody vliv žádný.* Té stejnosti v dissociaci blížíme se tím více, čím roztok jest zředěnější. Poučná jest v té příčině tabulka *Neumannova*, obsahující elektromotorické síly zvratných elektrod sestavených z thallia a jeho solí, užitých v různé koncentraci. Stačí zde podati výtah:

Thallnatá sůl kyseliny:	koncentrace aniontu		
	$\frac{1}{10}$ -norm.	$\frac{1}{100}$ -norm.	$\frac{1}{1000}$ -norm.
fluorvodíkové	0·674	0·7050	0·7150
uhličité	0·681	0·7050	0·7150
sírové	0·675	0·7050	0·7155
dusičné	0·671	0·7055	0·7160
mravenčí	0·675	0·7045	0·7150
octové	0·677	0·7055	0·7150
vinné	0·677	0·7050	0·7150
citronové	0·682	0·7055	0·7155
benzoové	0·680	0·7050	0·7155.

Další význam zprvu uvedené tabulky (str. 349.) spočívá v tom, že představuje *absolutní řadu elektromotorických vlastností*

statně jsou určeny, vyňaty jsou ze spisu: *Le Blanc*, Lehrbuch der Elektrochemie, Lipsko 1896. Hodnoty v pojednání *Neumannově* obsažené počítány jsou dle nesprávného vzorce, a jsou vesměs větší.

kovů. Každý z kovů ponořen v roztok soli kovu následujícího vylučuje tento kov z roztoku a sám ovšem vchází v množství elektrochemicky ékvivalentním v roztok.

Zvláštní zajímavost skytá v tabulce té zařadený vodík. Jest jen důsledkem věty právě vyslovené, že kovy stojící nad vodíkem ve zředěných kyselinách se rozpouštějí, to jest, majíce dostatečný elektrolytický tlak, vypuzují vodík z roztoků, kde jest jakožto kation obsažen (z kyseliny sírové, solné, dusičné atd.). Naopak vodík sám vylučuje z roztoku: měď, stříbro, rtuť zlato, palladium. Leč při vodíku, jakož při plynech vůbec, jest tlak elektrolytický závislý i na vnějším tlaku, jemuž plyn mimo elektrodu podléhá, z čehož plynou další zajímavé důsledky. Postavení vodíku v tabulce elektrolytických tlaků platí pro vnější tlak 1 atmosféry. Z povahy rovnic předem uvedených plyne, že, chceme-li elektrolytický tlak vodíku (vůbec plynu nějakého) x -krát zvětšiti neb zmenšiti, musíme vnější tlak zvětšiti neb zmenšiti x^2 -krát,*) poněvač tlaky elektrolytické jsou poměrný druhým odmocninám tlaků vnějších na elektrodách plynových. Chceme-li tedy na př. vodíku dodati 100krát většího elektrolytického tlaku než má při vnějším tlaku 1 atm, čímž by ten tlak stoupl na

$$P_H = 9.9 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

a vodík zaujal místo *nađ* olovem, musíme užiti vnějšího tlaku 100^2 čili 10.000 atmosfér. Jak patrnó, theoreticky není nemožno vodík posunouti co do hodnoty elektrolytického tlaku třebaš nad zinek, ale ve skutečnosti ovšem dány jsou pokusům toho druhu záhy meze. Aby vodík nabyl elektrolytického tlaku jako zinek

$$P_{Zn} = 5.0 \cdot 10^{18} \text{ atm},$$

musil by jeho elektrolytický tlak stoupnouti 10^{22} krát, tedy vnější tlak na 10^{44} atmosfér, což jest čirou nemožností. Leč vidíme, že tento tlak jest současně theoretickou mezí, kde by se více zinek ve zředěných kyselinách nerozpouštěl. Za toho tlaku by naopak vodík vylučoval zinek z roztoků solí zinečnatých!

Důsledky tyto nejsou nijak absurdní, neboť jen v prakti-

*) Srovn. úvahu v „Časopise“ roč. XXVIII. str. 208.

ckém provedení spočívá nemožnost. Byly na př. úkazy toho druhu, kde neběží o tlaky tak ohromné, pozorovány. Ukázal *Cailletet*, že při jistém tlaku nepůsobí více voda s amalgamem sodíkovým vývoj vodíku, a jiné pokusy toho druhu provedli *W. Nernst* a *G. Tammann*, *) k nimž zde toliko poukázati možno. Také již z dřívějších pokusů známo jest (*N. Beketov*, *C. Brunner*), že vodík pod tlakem vylučuje *rychle* stříbro, platinu i palladium z jejich chlórídů.

Zbývá ještě dotknouti se extrémních hodnot číselných pro elektrolytické tlaky: dosahují na jedné straně závratných výší: trilionů atmosfér, na straně druhé pak hodnot nesmírně malých: triliontin atmosféry. Ve formální té okolnosti a v tom, že vymykají se ty hodnoty představám, neleží žádná závada: zcela tak vymykají se představám rozměry interstellární neb molekulové.

Co se tkne oněch velkých hodnot jsou zcela řádově shodné s veličinami thermochemickými. Substituce mědi zinkem vybaví 500K **) tepla, což odpovídá v míře mechanické, poněvač

$$1K = 4 \cdot 18 \cdot 10^9 \text{ erg},$$

práci $2 \cdot 18 \cdot 10^{12}$ erg.

Co se tkne osmotických tlaků v roztocích, nelze je prakticky snížit valně pod 10^{-3} atm, aneb vyhnati nad 10^2 atm takže krajní hodnota poměru

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \lg 10^5$$

jest dána číslem 5, což při obyčejné teplotě, kde klademe $T = 290^\circ$, dá největší možnou variaci elektromotorické síly pro kov jednomocný asi 0.29 volt a pro kov dvojmocný 0.145 volt. Experimentálně získal *J. Moser* při článcích s chlórídem zinečnatým variaci elektromotorické síly nanejvýš v obnosu 0.150 volt, což tedy výborně souhlasí.

Jaksi nejnesnáze se spřátelujeme s oněmi ohromně nízkými hodnotami elektrolytického tlaku. Měď vykazuje elektrolytický

*) *Nernst* a *Tammann*, *Zeitschr. f. physik. Chem.* IX. str. 1. (1892).

**) K = Ostwaldova kalorie; velmi přibližně rovna 100 malým kaloriím.

tlak $2.5 \cdot 10^{-20}$ atm. Poněvač normalný roztok (chovající tedy 63 g mědi v 10^3 cm^3) vykazuje okrouhle tlak asi $2 \cdot 10^1$ atm, jest normalita roztoku o svrchu udaném tlaku řádově dána číslem 10^{-20} , čili v 10^3 cm^3 jest obsaženo $63 \cdot 10^{-20}$ g mědi. Poněvač 1 gramatom obsahuje okrouhle asi 10^{24} atomů látky vůbec, bylo by v 10^3 cm^3 roztoku uvažovaného asi 10^4 atomů mědi, tedy v 1 cm^3 jen asi 10 atomů. Z nesnáze této nám pomáhá jedině dynamický názor na pohyblivost iontů, jak se o tom v jedné z předešlých statí už zmínka stala („Časopis“, ročník XXVIII. str. 332.).

Některí, jako na př. R. A. Lehfeldt,*) spatřují v těchto důsledcích slabou stránku osmotické theorie elektrolytického tlaku, nepřisuzující číselným veličinám z nich získaným reálného významu. Než ani četným jiným hypothesám neschází slabých stránek a nad to Nernstova theorie elektrolytického tlaku, jak literatura svědčí, užitečnost už v plné míře ukázala, a co do názornosti sotva jinou bude moci býti předstížena.

* * *

Zcela vhodně možno připojiti sem závěrečnou úvahu elektrochemickou rázu fundamentálního o vztahu mezi teorií elektrochemické dissociace (ionisace) a chemické affinity.

Tážeme se totiž předem, není-li názor o iontech kladné neb záporně nabitých návratem k starému dualismu, který pokládán už za pohřbený, tedy krokem nazpět?

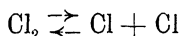
Dualismus formální jest to ovšem zase, leč nad tím nikdo se nepozastaví, kdo v pravdě vědecky cítí ve smyslu teorií elektrických, leč není to návrat k dualismu starému nýbrž pokrok k dualismu novému, moderním názorům uzpůsobenému.

Proslulá elektrochemická theorie J. Berzeliova — budiž dovoleno ji zde krátce připomenouti — viděla příčinu affinity chemické v nestejnomyšlných elektrických nábojích atomů samých. Vyrovnáním (částečným po případě) nábojů vznikaly sloučeniny atomů (po případě ještě jedním z přebytečných nábojů opatřené a tudíž dalšího slučování schopné). Theorie tato, která na prvý pohled zdá se tak přirozená při vzniku molekul z nestejných

*) Lehfeldt, Zeitschr. f. physik. Chem. XXXII. str. 360. (1900).

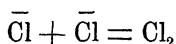
atomů, nemůže vysvětliti soudružnost dvou atomů stejných v molekule, na př. dvou záporně nabitých atomů $\bar{\text{Cl}}$ a $\bar{\text{Cl}}$ v neutrálné molekule Cl_2 , neboť není pro ni důvodů v jednoduchém elektrostatickém názoru, kde jen nestejnomyenné náboje se přitahují.

Theorie moderní nepřisuzuje náboje atomům ani molekulám nýbrž iontům, a rozeznává přesně mezi molekulou, volným atomem elektricky neutrálným a volným atomem nesoucím náboj elektrický, to jest iontem. Dissociace molekuly chlórové Cl_2 na př. vysokou teplotou děje se rozpadem v atomy reakcí zvratnou



jejíž rovnováhový kvocient jest funkcí teploty.

Při elektrolysi chlór vodíku nejde o atomy chlóru, nýbrž o ionty. Na elektrodách vylučují se pak oba plyny volné, to jest jakožto molekuly opět elektricky neutrálné, neboť tam odevzdávají ionty své náboje, na př.



a o ten obnos klesá chemický potenciál. *) Částice hmotné vůbec nejsou a priori elektrické, ale schopné státi se nosiči nábojů elektrických.

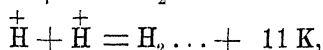
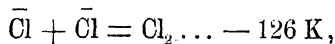
V každém případě jsou nosiči elektrických nábojů ionty pouze (počet těch nábojů stanoven zákonem *Faradayovým*) a to, pokud zkušenost učí, určité ionty jsou schopny pouze určitého náboje. Ion, který by vystupoval jak jakožto kation, tak jakožto anion, nebyl pozorován. Nesmí nás mýlit, že na př. dusík v kyselině dusičné při elektrolysi putuje k polu kladnému, z ammoniakku však vylučuje se na polu záporném. Nejde ani v jednom z těch případů o dusík, nýbrž v prvém o anion $\bar{\text{NO}}_3$, v druhém o kation NH_4^+ , neboť elektrolyse ammoniakku tak probíhá, jako by se rozkládala molekula $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ v ionty NH_4^+ a $\bar{\text{OH}}$. Podobně jest

*) Na vytržení těchto moderních názorů velkou zásluhu má sám slavný *H. Helmholtz*. (Vorträge und Reden. Brunšvík, 1884. 2. 313.)

se sírou: v sírovodíku k platnosti přichází anion $\text{S}\bar{\text{H}}$, v složených organických sirnicích (sulfinech) kation na př. $\text{S}(\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3)_3$.

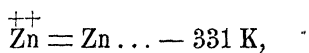
Podrobněji o těchto poměrech jednati nenáleží v rámec přítomného náčrtku. Jedna okolnost tu však budiž poznamenána, a sice zatím jen v podstatě. Ionisace, rovněž jako dissociace i každá změna v intramolekulovém spořádání hmoty zprovázána jest přirozeně a obecně zabarvením tepelným, ať kladným ať záporným. Tepelná zabarvení chemických reakcí stanovíme přímo a snadno známými cestami thermochemickými.

Oproti tomu tepelná zabarvení při ionisaci tak jednoduše stanoviti nelze. Zde lze jen oklikou a vhodně volenými úvahami dojíti cíle; stačí tu zatím poznamenati, že úvahy ty opírají se hlavně o temperaturní koeficient sil elektromotorických a poněvač tento koeficient nesnadno přesně se stanoví, jsou i získané výsledky jen přibližné. *Ostwald* vypočetl na př. ionisační tepla chlóru a vodíku:

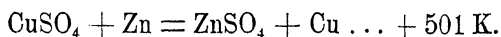


z čehož jde, že energie vodíkových iontů jest skoro identická s energií plynného vodíku, ježto rozdíl 11 K skoro jest na hranici nejistoty těchto výpočtů. Chlór oproti tomu v obou stavech, ionisovaném a molekulovém, obsahem energie značně se liší.

Pro zinek a měď, kovy to, které jsme dříve uvažovali, nalezeno bylo



Kdežto tedy ionty mědi mají větší zásobu energie než měď ve stavu molekulovém (molekuly kovů většinou jsou jednoatomové) jest tomu při zinku naopak: toto zásadně různé chování obou těchto kovů obráží se, jak uvedeno, i v jejich elektrolytickém tlaku. Rozdíl obou ionisačních tepel obnáší 508 K. Tento rozdíl má být přirozeně totožným s tepelným zabarvením při substituci mědi zinkem v roztoku solí těchto kovů. Pro příslušnou reakci nalezeno přímo thermochemicky, jak už podotknuto (str. 355):



Souhlas jest tak uspokojivý (a příkladů by se dalo hromaditi hojně), že vidíme v něm novou oporu názorů o ionisaci a o lokalisaci nábojů elektrických na iontech. O ceně těchto hypotéz i o osmotické theorii sil elektromotorických vůbec rozhodne ovšem ještě další badání, ale zdárný vliv v pokrok a rozvoj theorií elektrochemických jim nebude možno upříti ani v budoucnosti.

Mezinárodní kongress meteorologický v Paříži.

Mezinárodní kongress meteorologický konati se bude v Paříži od 10.—16. září r. 1900.

Mezinárodní *komité meteorologické*, které se tohoto roku sešlo v Petrohradě, učinilo usnesení, aby zároveň s kongressem svolány byly různé kommisse, zřízené konferencí pařížskou roku 1896. Kommisse tyto jsou následující:

Zemský magnetismus a atmosferická elektrina. Předseda: *Rücker*.

Aeronautika. Předseda: *Hergesell*.

Studie oblaků. Předseda: *Hildebrandsson*.

Radiace a insolace. Předseda: *Viole*.

První kommisse konala loňského roku důležitou poradu v Bristolu; výsledky a usnesení byly uveřejněny ve zprávách Britské společnosti.

Kromě toho vykonán byl značný počet výstupů jak ve velkých balonech výpravných tak i s menšími balony výzkumnými v různých zemích za účelem systematických studií ve vyšších vrstvách atmosféry.

Konečně možno očekávati, že bude ukončena publikace a diskusse mezinárodního pozorování oblaků, konaného v letech 1896—97, roku 1900 ve větší části zemí, které se tohoto pozorování účastnily.

O těchto uvedených předmětech můžeme očekávati zprávy co nejzajímavější. Otázky, k jichž projednání bude kongress povolán, nebudou omezeny pouze na *meteorologii*, nýbrž budou zahrnovati vůbec vše, co náleží do oboru *fysiky zemské*.

Zdá se nám předčasným, abychom připravovali již nyní program podrobný všech těchto otázek a máme za to, že stačí, vytkneme-li prozatím hlavní ráz.

Schůze kongressu a komitetu konati se budou v paláci „Société d'Encouragement“, v ulici de Rennes 44, kde se již scházela mezinárodní konference r. 1896.

Příspěvek ustanoven na 20 franků. Zaplacením tohoto příspěvku nabývá se právo ke vstupence a k Věstníku, v němž uveřejněny budou protokoly schůzí, jakož i zprávy kongressu podané.

Příhlášky a sdělení, týkající se organizace aneb programu kongressu, buďtež zaslány p. *Angot-ovi*, generalnímu tajemníkovi, avenue de l'Alma 12. Příspěvky zasílají se p. *Moureaux-ovi*, pokladníkovi, ulice de l'Université 176.

Prozatímní program.

Meteorologie a klimatologie. Přístroje a metody pozorovací. Publikace pozorování. Denní a roční proměny na povrchu země. Teplota vod stojatých a tekoucích. Pohyb ledovců. Pokusy s areostaty a letacími draky. Pozorování na horách. Slunečné záření. Hlavní pohyby atmosféry. Předvídaní počasí. Výměna telegramů mezinárodních.

Oceanografie. Teplota moře v různých hloubkách. Hlavní neboli periodické proudy mořské. Pozorování přílivu a odlivu.

Pohyby půdy zemské. Přístroje pozorovací. Zeměměření.

Zemský magnetismus a elektrina atmosferická. Metody pozorování. Diskuse výsledků. Proměny periodické. Magnetická konstituce země. Příčiny zemského magnetismu. Účinek průmyslového ruchu na pozorování magnetická.

Generalní tajemník:

A. Angot.

Předseda kommisie organizační:

E. Mascart.

Členové kommisie:

Becquerel, princ Bonaparte, Bouquet de la Grye, Cailletet, Fron, Janssen, Jaubert, Moureaux, Poincaré, Renou, Teisserenc de Bort, Vallot, Violle.

