

Jiří Baborovský

Příspěvek ke stanovení kapalinových článků mezi různými rozpustidly

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 41 (1912), No. 3-4, 303--319

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122946>

## 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>

1907. 54. Zur Theorie der elektromagnetischen Gleichungen in bewegten Medien. Drude, Ann. d. Phys. 33, 698.  
 1909. 55. Phänomenologisches über Dispersion und Zeemaneffekt. Drude, Ann. d. Phys. 29, 466.

## Příspěvek ke stanovení kapalinových článků mezi různými rozpustidly.

Napsal prof. Dr. Jiří Baborovský.

Již v dřívějších dobách daly se ojedinělé pokusy přenášeti elektrochemické vztahy a zákonitosti nalezené ve vodných roztocích i na roztoky v jiných, bezvodých rozpustidlech. V poslední době množí se podobné pokusy a zajisté nechybíme, řekneme-li, že pozvolna v přítomné době vyrůstá nové odvětví elektrochemie, elektrochemie bezvodých rozpustidel. Potíže při zmíněném přenášeti zákonů a vztahů na roztoky mimovodné jsou ovšem velmi četné a velmi značné. Nelze totiž vztahy objevené na roztocích vodných prostě bez podstatných výhrad a doplňků přenášeti na roztoky v ostatních rozpustidlech. Jak se zdá, jsou zákony elektrochemie vodných roztoků vůbec jenom zvláštními případy obecnějších vztahů, které zahrnují veškerá rozpustidla a které ovšem v plné své obecnosti dosud známy nejsou.

Od delší doby zabývám se měřením elektromotorických sil článků, které vedle vodných elektrolytů obsahují i roztoky v jiných rozpustidlech (na př. v ethylalkoholu). Veliká část měření prováděných na takovýchto člancích, ale hlavně jejich interpretace jsou ztíženy chybou, že nemůžeme bráti v úvahu kapalinové články mezi různými rozpustidly, t. j. že neznáme potenciálních rozdílů na stykových plochách roztoků v různých rozpustidlech (na př. ve vodě a v ethylalkoholu).

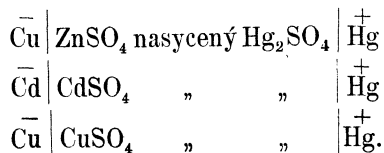
S kapalinovými články setkáváme se ovšem i při práci se články, které obsahují jen roztoky vodné, a to na styku různé koncentrovaných roztoků téhož elektrolytu anebo na styku roztoků různých elektrolytů. Se stanoviska *Nernstovy* theorie jsou tyto potenciální rozdíly mezi vodnými roztoky způsobovány difusí elektrolytů, správněji řečeno různou rychlostí diffuse

jejich kationtů a aniontů. *Nernst* \*) a *Planck* \*\*) udali také vzorce, podle nichž lze tyto potenciální rozdíly mezi vodnými roztoky v některých jednoduchých případech vypočísti. Jak známo, jsou tyto kapalinové potenciální rozdíly ve vztahu s převodnými čísly uvažovaných elektrolytů jsouce na př. u jediného elektrolytu úměrny rozdílu těchto čísel. *Nernst*, dále *Cohen* a *Tombrock* \*\*\*) popsali též metody, kterými lze tyto kapalinové články měřiti.

Na roztoky v jiných rozpustidlech, nežli jest voda, lze theorii *Nernst-Planckovu* aplikovati jen potud, pokud roztoky stýkající se jsou připraveny tímtež rozpustidlem. Stýkají-li se však roztoky v různých rozpustidlech, vypovídá theorie *Nernst-Planckova* i veškeré obvykle užívané měrné metody službu, ba dosud se nepodařilo ani orientovati se o velikosti těchto kapalinových článků.

Prvý pokus za účelem této orientace učinil *A. Campetti* †), který *Paschenovou* methodou kapkových elektrod, tedy methodou, která ani ve vodných roztocích neposkytla vždy spolehlivých výsledků, snažil se v určitém uspořádání (jež jest krátce popsáno v níže citovaném referátu) měřiti kapalinové články na styku vodných a ethylalkoholových roztoků  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnJ}_2$ ,  $\text{CdJ}_2$ . Alkoholické roztoky byly vesměs 0·1-norm., vodné byly norm., 0·1-norm. a 0·01-norm. Článek: 0·931-norm.  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  — 0·103-norm.  $\text{ZnCl}_2$  v  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  jevil na př. elektromotorickou sílu 0·2255 Volt, ostatní měřené články 0·02—0·29 Volt. Při tom vždycky roztoky alkoholické u všech zkoušených solí měly náboj pozitivní. Vyjma u  $\text{CuCl}_2$  a  $\text{CdJ}_2$  rostl stanovený potenciální rozdíl s koncentrací vodného roztoku.

Další pokus v tomto směru učinil *R. Luther* ††), který vycházejíc z theorie rozdělovací rovnáhy měřil elektromotorické síly článků:



\*) Z. phys. Chem. 4 (1889), 129.

\*\*) Wied. An. 39, 161; 40, 561 (1890).

\*\*\*) Z. phys. Chem. 60, 706; Z. f. Elektroch. 13, 612 (1907).

†) Rend. d. R. Accad. de Scienze di Torino, svazek 29. (1893); Z. phys. Chem. 14 (1894), 374 (Ref.).

††) Z. phys. Chem. 19 (1896), 529—571.

Roztoky v nich obsažené byly vzhledem k uvedeným sřranům 0·1- a 0·01-ekvivalentnormální a měly vodu jakož i směsi vody a methyl- resp. ethylalkoholu, jež obsahovaly 10, 20, 30, 40 a 50 objemových procent příslušného alkoholu, za rozpustidlo. Mimo to stanovil Luther methodou kapillárního elektrometru (tedy také ne způsobem, který by byl prost všech námitek) za předpokladu, že za maxima povrchového napětí má rtuť ve styku s 0·1- resp. 0·01-norm. kyselinou sírovou nasycenou  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  týž elektrický potenciál jako zředěná kyselina, potenciální rozdíl

$\text{Hg} | 0·1\text{-norm. (resp. } 0·01\text{-norm.) } \text{H}_2\text{SO}_4$  nasycená  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ve vodě jakož i v 10—50%-ních směsích vody a jmenovaných alkoholů. Předpokládaje dále, že potenciální rozdíly na anodách ve svrchu zmíněných člancích jsou téměř identické s nalezenými číselnými hodnotami potenciálního rozdílu  $\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$  v příslušných rozpustidlech, vypočetl subtrakcí od úhrnné elektromotorické síly potenciální rozdíly na katodách  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cd} | \text{CdSO}_4$  a  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$  v příslušných roztocích. Z hodnot těchto a předcházejících odvodil pak podlé vzorce:

$$\pi = \frac{(\varepsilon_{an} - \varepsilon_{kat}) - (\varepsilon'_{an} - \varepsilon'_{kat})}{2}$$

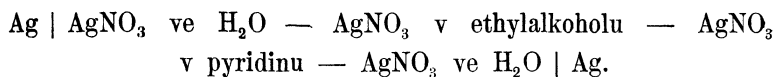
kapalinový článek  $\pi$ . Veličiny  $\varepsilon_{an}$  a  $\varepsilon'_{an}$  v posledním vzorci znamenají potenciální rozdíly na anodách dvou srovnávaných članků (na př. vodného a vodně-alkoholického),  $\varepsilon_{kat}$  a  $\varepsilon'_{kat}$  potenciální rozdíly na katodách těchto dvou članků.

Touto cestou dospěl Luther k hodnotám 0·02 0·1 Volt, srovnával-li články vodné se články ve vodném methyl-alkoholu, a k hodnotám 0·1—0·2 Volt v případě článků ethylalkoholových. Ze získaných čísel usuzuje Luther, že poměr k elektrolytických tlaků rozpouštěcích anody a katody závisí na rozpustidle. Z okolnosti pak, že alkoholické roztoky byly vždycky pozitivní vzhledem k vodným, soudí, že elektrolytický tlak rozpouštěcí anody rychleji klesá s koncentrací alkoholu nežli týž tlak u katody. Mimo to dokázal svými měřeními, což ostatně vyplývá i z theorie rozdělovací rovnováhy jím rovněž podané, že (v mezích pozorovacích chyb) potenciální rozdíly  $\pi$  nezávisí na koncentraci elektrolytu.

Vedle jmenovaných badatelů zabývali se ještě R. Abegg a J. Neustadt \*) studiem otázky, dosahují-li potenciální rozdíly

\*) Z. phys. Chem. 69 (1909), 486.

na styku roztoků solí v různých rozpustidlech značnějších hodnot. Za tím účelem měřili články typu:



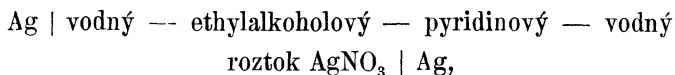
Elektromotorické síly těchto článků jsou součtem tří kapalinových potenciálních rozdílů a jeví značné hodnoty, jak vysvítá z tabulek:

	1	2	3	1
A	V	Et	Py	V
B	V	Me	Py	V
C	Et	Me	Py	Et
D	V	Me	Et	V
E	V	Et	Ac	V

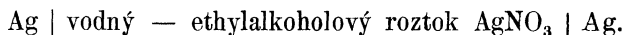
(V znamená vodu; Et ethylalkohol; Me methylalkohol; Py pyridin; Ac aceton.)

	A	B	C	D	E	
1, 2, 3, 1	+ 0·069	+ 0·093	+ 0·002	+ 0·020	+ 0·027	1, 2, 3, 1
1, 2, 3	+ 0·485	+ 0·510	+ 0·583	- 0·079	- 0·086	1, 2, 3
2, 3, 1	+ 0·163	+ 0·186	+ 0·018	+ 0·114	+ 0·117	2, 3, 1
2, 3	+ 0·580	+ 0·605	+ 0·601	+ 0·016	+ 0·007	2, 3
3, 1	- 0·419	- 0·419	- 0·581	+ 0·097	+ 0·114	3, 1
1, 2	- 0·095	- 0·094	- 0·016	- 0·094	- 0·095	1, 2
2, 3, 1, 2	+ 0·069					2, 3, 1, 2
3, 1, 2	- 0·518					3, 1, 2

V hořejší tabulce znamená schema A, 1, 2, 3, 1 elektromotorickou sílu článku:



schema A 1, 2 elektromotorickou sílu článku :

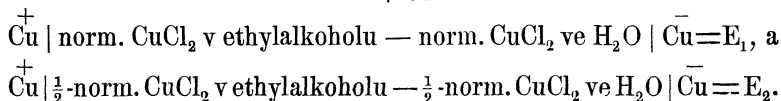


Znaménka znamenají náboj elektrody Ag v rozpustidle na prvním místě jmenovaném, na př. tedy A 2, 3 = + 0·580 Volt znamená, že elektroda Ag v elektrolytu 2 (t. j. v ethylalkoholovém roztoku AgNO<sub>3</sub>) jest pozitivním pólem. Podotknouti ještě sluší, že se články A, B, C, D mají k sobě v tomto poměru :

$$A + C + D = B,$$

čemuž je ve skutečnosti vyhověno. Veškeré měřené roztoky byly 0·1-norm., jedině roztoky v acetonu byly 0·02-norm.

Z uvedeného jest tudíž zřejmo, že o výši jednotlivých kapalinových článků mezi různými rozpustidly nevíme dosud mnoho bezpečného. Abychom se tedy o jejich přibližné velikosti orientovali, provedme měření elektromotorických sil koncentračních článků níže uvedeného typu :



Elektromotorická síla prvního článku  $E_1$  bude podle theorie *Nernstovy* tvořena součtem hlavně tří potenciálních rozdílů a to :  $\varepsilon_{\text{Cu-alk.}}$  na styku mědi a normálního alkoholového roztoku CuCl<sub>2</sub>, kapalinového článku  $\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}}$  a  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}}$  na styku normálního vodného roztoku CuCl<sub>2</sub> a měděné elektrody. Tedy :

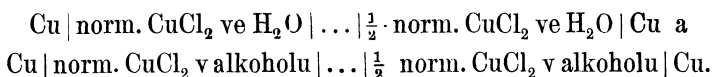
$$E_1 = \varepsilon_{\text{Cu-alk.}} + \pi_{\text{alk.-voda}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}}. \quad (\text{I})$$

Analogicky bude elektromotorická síla druhého článku  $E_2$  dána součtem :

$$E_2 = \varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \varepsilon'_{\text{H}_2\text{O-Cu}},$$

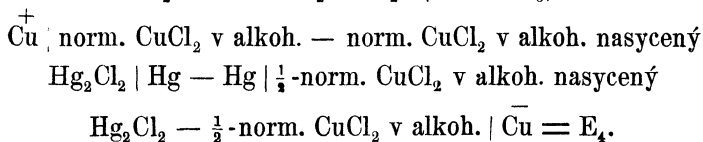
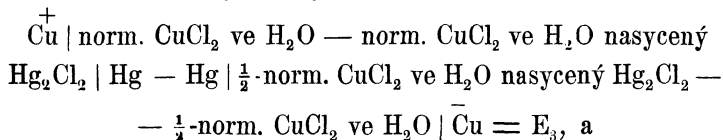
kdež sčítanci označení čárkou znamenají analogické parciální potenciální rozdíly jako v případě článku prvního, toliko s tím rozdílem, že roztoky, na které se vztahují, jsou  $\frac{1}{2}$ -normální.

Kombinujeme nyní poločlánky svrchu uvedené tímto způsobem :



Elektrolyty vodné, resp. ethylalkoholové nespojujme však v uvedených člancích přímo, nýbrž vložíme mezi ně nějaké opatření proti difuzi, t. j. sestrojme hořejší články v úpravě bez převodu.

Opatření toto vkládáme za tím účelem, aby se vymýtil vliv kapalinového článku na styku různě koncentrovaných roztoků téhož elektrolytu ( $\text{CuCl}_2$ ) v tomtéž rozpustidle, který, jak známo, jest v souvislosti s převodnými čísly rozpustěného elektrolytu a prostřednictvím těchto čísel souvisí i s vnitřním třením rozpustidla. Měříme tedy články :



Elektromotorická síla třetího článku  $E_3$  jest dána součtem toliko dvou sčítanců :

$$E_3 = \varepsilon_{\text{Cu-H}_2\text{O}} + \varepsilon'_{\text{H}_2\text{O-Cu}},$$

a rovněž tak elektromotorická síla článku čtvrtého :

$$E_4 = \varepsilon_{\text{Cu-alk.}} + \varepsilon'_{\text{alk.-Cu}}.$$

Utvoříme-li nyní součet  $E_1 + E_2 - E_3 - E_4$ , krátí se některé sčítanci a zbudou jen tyto :

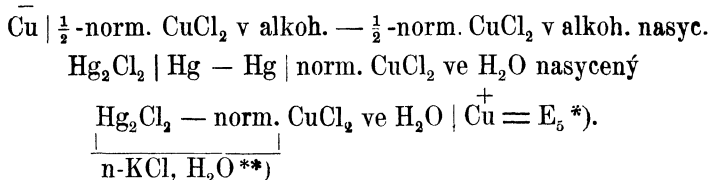
$$\varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} \text{ — } \varepsilon'_{\text{alk.-Cu}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}} \varepsilon_{\text{Cu-H}_2\text{O}} + \pi_{\text{alk.-voda}} +$$

$$+ \pi'_{\text{alk.-voda}} = 2\varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + 2\varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}} + \pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} +$$

$$+ \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} = 2(\varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}}) + \pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}}.$$

Výraz v závorce znamená (s jistou výhradou) elektromotorickou sílu článku :

Cu |  $\frac{1}{2}$ -norm. CuCl<sub>2</sub> alkoh. | ... | norm. CuCl<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O | Cu  
v úpravě bez převodu, tedy článek:



Rovná se tudíž  $\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - 2\varepsilon_{\text{II}} = E_1 + E_2 - E_3 - E_4 - 2E_5$ . Zvolili jsme koncentrace CuCl<sub>2</sub> normální a polo-normální proto, aby elektromotorické síly uvažovaných článků, které nejsou značné, byly zřetelně odlišné. Zvolíme-li je však tak, aby se mnoho od sebe nelišily, tedy na př. kdybychom srovnávali roztoky CuCl<sub>2</sub> normální a 0·9-normální, měly by zajisté kapalinové potenciální rozdíly  $\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}}$  a  $\pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}}$  hodnoty sobě blízké. Zajisté že můžeme potenciální rozdíl kapalinového článku  $\pi$  pokládati za součet dvou sčítanců, z nichž jeden souvisí toliko s diffúzí rozpustěného elektrolytu (CuCl<sub>2</sub>) a závisí tudíž na různosti jeho koncentrace, druhý pak zahrnuje veškeré vlivy, které souvisí s růzností rozpustidel. Jest zřejmo, že vliv prvního sčítance bude tím nepatrnější, čím více budou se srovnávané koncentrace elektrolytu blížíti. Mimo to lze očekávati, že vliv druhého sčítance, který souvisí s růzností rozpustidel, bude ve studovaných případech značně převládati nad prvním. Můžeme tudíž za uvedených okolností bez značnější chyby učiniti  $\pi$  přibližně rovným

$$\pi_0 = \frac{\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \pi'_{\text{alk.-voda}} - 2\varepsilon_{\text{II}}}{2}.$$

Abych vyzkoušel upotřebitelnost vylíčeného způsobu stanovení potenciálních rozdílů kapalinových článků, měřil jsem s p. inž. A. Krížem elektromotorické síly koncentračních článků Zn | ZnCl<sub>2</sub> v koncentracích 0·01- a 0·005-normální, později pak

\*) Elektromotorická síla E<sub>5</sub> rovná se přesně vzato

$$E_5 = \varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + \varepsilon_{\text{II}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}},$$

kdež  $\varepsilon_{\text{II}}$  znamená všechno to, čím k elektromotorické síle tohoto článku přispívají obě rtuťové elektrody druhého řádu, z nichž jedna jest ponořena do alkoholického roztoku a druhá do roztoku vodného.

\*\*) Ve střední nádobce byl norm. vodný KCl.



0·1- a 0·05-normální. Články tyto, jež obsahovaly roztoky bezvodého  $ZnCl_2$  v obyčejném, prodejném, 96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ovém ethylalkoholu, byly však tak nestálé a proměnné, že nejenom neposkytovaly spolehlivých čísel, nýbrž podléhajíce snadno polarisaci elektrickým proudem nedaly se vůbec ani měřiti. Mimo to pozorovali jsme při nich i známé zjevy „krycích“ vrstev na elektrodách zinkových, které souvisí s oxydací zinku vlivem kyslíku vzduchového. Proto sáhli jsme později ke článkům obsahujícím  $Cu | CuCl_2 \cdot 2H_2O$  v čistém, destillačním rektifikovaném, téměř absolutním ethylalkoholu.

Připomenouti dlužno, že veškerá měření, která níže uvádíme, sluší pokládati za orientační. Ku přípravě roztoků používali jsme čistého preparátu *Merckova*  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  pro analýsi. Měření prováděna byla za teploty 20<sup>o</sup> C kompenzačním přístrojem podle *Rapse* firmy Siemens-Halske, používaný zrcadlový galvanometr téže firmy měl citlivost asi  $25 \cdot 10^{-10}$  Amp. ve vzdálenosti skály 1 m.

Nalezli jsme tyto hodnoty:

$$E_1 = 0\cdot0646 \text{ Volt}, E_2 = 0\cdot0554 \text{ Volt}, E_3 = 0\cdot0148 \text{ Volt},$$

$$E_4 = 0\cdot0734 \text{ Volt}, E_5 = -0\cdot0713 \text{ Volt. *)}$$

$$\pi_0 = \frac{\pi_{\text{alk.}-H_2O} + \pi'_{\text{alk.}-H_2O} - 2\epsilon_{II}}{2} =$$

$$= \frac{1}{2} (0\cdot0646 + 0\cdot0554 - 0\cdot0148 - 0\cdot0734 + 2 \cdot 0\cdot0713) = \\ = +0\cdot0872 \text{ Volt.}$$

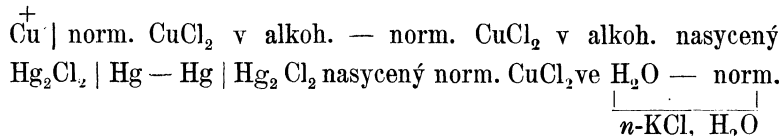
Znaménko + znamená, že se alkoholický roztok  $CuCl_2$  ve styku s vodným nabíjí pozitivně.

K získanému číslu sluší ještě připomenouti, že osamotiti za účelem přesného měření jednotlivé kapalinné potenciální difference na styku různých rozpustidel *vůbec nelze*. Mimo to dlužno vytknouti, že svrchu uvedené číslo zahrnuje ještě jistou nepřesnost, která jest zaviněna článkem pátým, spočívá ve veličině  $\epsilon_{II}$  a jest způsobována růzností elektrolytického tlaku rozpouštěcího rtuť (resp. chlór) v alkoholu a ve vodě.\*\*)

\*) Znaménko — souvisí se způsobem označování jednotlivých potenciálních rozdílů, který zavedl *R. Luther* (srovn. Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 3. vyd. str. 446 (1910)) a kterého se zde přidržuji

\*\*) Viz poznámku pod čarou na str. 309.

Jistou (ovšem jen přibližnou) kontrolu nalezené hodnoty kapalinového článku obdržíme, srovnáme-li článek první, jehož elektromotorická síla  $E_1 = \varepsilon_{\text{Cu-alk.}} + \pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}}$ , s elektromotorickou silou článku šestého:



$$\text{CuCl}_2 \text{ vodný} \mid \bar{\text{Cu}} = E_6,$$

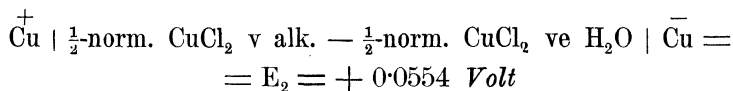
kteřá jest součtem potenciálních rozdílů:

$$E_6 = \varepsilon_{\text{Cu-alk.}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O-Cu}} + \varepsilon'_{\text{II}}.$$

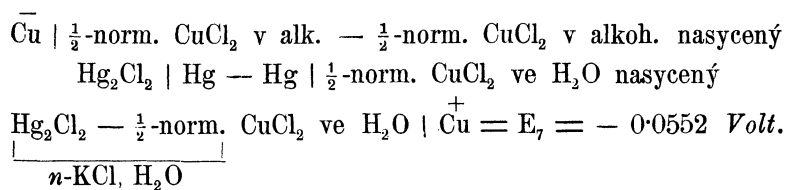
Při tom znamená  $\varepsilon'_{\text{II}}$  rozdíl potenciálních skoků na rtuťových elektrodách druhého řádu: norm.  $\text{CuCl}_2$  alkoh. s  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid$  norm.  $\text{CuCl}_2$  vodný s  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Rozdíl  $E_1 - E_6$  udává veličinu  $\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - \varepsilon'_{\text{II}}$ , jejíž číselná hodnota jest ( $E_6 = 0.0127 \text{ Volt}$ ):

$$\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - \varepsilon'_{\text{II}} = 0.0646 - 0.0127 = + 0.0519 \text{ Volt}.$$

Podobně můžeme srovnati elektromotorické síly článku druhého:



a článku sedmého:



Ježto  $E_2 = \varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} + \varepsilon'_{\text{H}_2\text{O-Cu}}$  a  $E_7 = \varepsilon'_{\text{Cu-alk.}} + \varepsilon'_{\text{H}_2\text{O-Cu}} + \varepsilon''_{\text{II}}$ , udává rozdíl  $E_2 - E_7 = 0.054 - 5 (-0.0552) = + 0.1106 = \pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - \varepsilon''_{\text{II}}$ , kdež  $\varepsilon''_{\text{II}}$  má analogický význam jako  $\varepsilon'_{\text{II}}$ .

Ačkoliv obě posléze provedená srovnání vedou zdánlivě kratší cestou ke kapalinovým potenciálním rozdílům  $\pi_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - \varepsilon'_{\text{II}}$  a  $\pi'_{\text{alk.-H}_2\text{O}} - \varepsilon''_{\text{II}}$  nežli způsob na prvním místě popsany, přece nepokládám je za správnější. Mimo to výtka nepřesnosti,

spočívající v potenciálních rozdílech  $\varepsilon'_{II}$  a  $\varepsilon''_{II}$ , platí stejnou měrou jako dříve o článku pátém i o obou posléze uvedených člancích, šestém a sedmém. Nicméně jest zajímavavo, že střed obou hodnot:

$$\pi_0 = \frac{1}{2} (\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} - \varepsilon'_{II} - \varepsilon''_{II}) = + 0.0812$$

poskytuje číslo velmi blízké onomu, které jsme našli dříve popsáním způsobem.

Vedle článků dosud uvedených měřili jsme ještě články:

*Osmý*

$$\overset{+}{\text{Cu}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-normální CuCl}_2 \text{ v alkoh.} \mid \bar{\text{Cu}} = \\ E_s = 0.0420 \text{ Volt}$$

a *devátý*

$$\bar{\text{Hg}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \\ \text{v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \overset{+}{\text{Hg}} = E_9 = - 0.0462 \text{ Volt.}$$

Oba tvoří vlastně týž koncentrační článek s převodem, toliko s tím rozdílem, že článek osmý obsahuje elektrody prvního řádu (t. j. zvrátne co do kationtu), devátý však jest tvořen elektrodami druhého řádu (t. j. elektrodami zvratnými co do aniontu). Podotknouti sluší, že, jako to často bývá ve vodných roztocích, článek s elektrodami druhého řádu (devátý) byl stálejší a dal se lépe měřiti.

Podle způsobu popsaného *Cohenem a Tombrockem* (loc. cit.) lze kombinací těchto dvou článků vypočísti kapalinový potenciální rozdíl na styku obou alkoholických roztoků  $\text{CuCl}_2$ :

$$\pi_a = \frac{1}{2} (E_s + E_9) = - 0.0021.$$

Z hodnoty této bylo by možno vypočísti podle vzorce:

$$\pi_a = \frac{\frac{1}{2}l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0.000198 T \log \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2},$$

v němž  $l_K$  znamená pohyblivost kationtu  $\text{Cu}^{++}$ ,  $l_A$  pohyblivost aniontu  $\text{Cl}^-$  v alkoholických roztocích  $\text{CuCl}_2$ , poměr  $\frac{l_A}{l_K + l_A}$  převodné číslo  $n_a$  aniontu  $\text{Cl}^-$  v těchto roztocích,  $T = 273^\circ + 20^\circ$ ,  $c_1 = 1$  a  $c_2 = \frac{1}{2}$ , převodné číslo  $n_a$ , kdybychom znali stupně dissociační  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  v alkoholovém roztoku normálním a polo-

normálním. Znaménko — znamená, že pohyblivost aniontu  $\text{Cl}'$  jest i v alkoholových roztocích větší nežli pohyblivost kationtu  $\text{Cu}''$ .

Bohužel nebyla dosud příslušná měření elektrické vodivosti alkoholických roztoků  $\text{CuCl}_2$  \*) provedena a stanovení molekulové hmoty *Beckmannovou* ebullioskopickou methodou \*\*) nedají se k tomuto cíli zužitkovati, ježto svědčí o asociaci rozpuštěné soli.

Veličinu  $n_a$  stanovil experimentem *Carrara* \*\*\*). Jeho práce není mně však přístupna v originálu; znám ji z výtahů, v nichž nalezená číselná hodnota uvedena není. Hledané převodné číslo aniontu  $\text{Cl}'$  v alkoholickém roztoku  $\text{CuCl}_2$  ( $n_a$ ) můžeme však odvoditi i z elektromotorických sil článků osmého a čtvrtého. Z theorie koncentračních článků s převodem a bez převodu plynou totiž pro obě jmenované veličiny vztahy:

$$E_3 = n_a \cdot \frac{n_i}{\nu} \cdot 0.000198 T \log \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} \quad (\text{článek s převodem}),$$

$$E_4 = \frac{n_i}{\nu} \cdot 0.000198 T \log \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} \quad (\text{článek bez převodu}).$$

V nich znamená  $n_i$  počet iontů, ve který se štěpí zkoumaný elektrolyt (v našem případě  $n_i = 3$ ) a  $\nu$  značí valenci nejvýše mocného iontu z přítomných (v našem případě  $\nu = 2$ ).

Poměr  $\frac{E_3}{E_4} = n_a = 0.57$  udává převodné číslo aniontu  $\text{Cl}'$  v alkoholickém roztoku  $\text{CuCl}_2$  za normální koncentrace.

Dosadíme-li nalezenou hodnotu  $n_a = 0.57$  do předcházející rovnice pro  $\pi_a$ , můžeme vypočísti poměr dissociačních stupňů  $\alpha_1 : \alpha_2$  v normálním a polonormálním alkoholovém roztoku  $\text{CuCl}_2$ .

$-0.0021 = (1 - 3 \cdot 0.57) \cdot 0.029 \log 2 \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ , z čehož plyne

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1.58.$$

\*) Ježto se v hořejší rovnici vyskytuje poměr  $\alpha_1 : \alpha_2$ , stačilo by znáti poměr ekvivalentových vodivostí obou roztoků, abychom  $n_a$  vypočetili. Jinak sluší upozorniti, že se stanovení stupně dissociačního z elektrické vodivosti potkává v bezvodých rozpustidlech s nepřekonatelnými obtížemi.

\*\*) Viz *H. Ley*, *Z. phys. Chem.* 22 (1897), 81.

\*\*\*) *Gaz. chim. ital.* 33. I, 211 (1902).

Kromě těchto článků měřili jsme ještě dva s elektrodami druhého řádu.

*Desátý:*

$\overset{+}{\text{Hg}}$  | norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. nasycený  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  — norm.  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$   
 nasycený  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  |  $\overset{-}{\text{Hg}} = E_{10}$  a

*jedenáctý:*

$\overset{+}{\text{Hg}}$  |  $\frac{1}{2}$ -norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. nasycený  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  —  $\frac{1}{2}$ -norm.  $\text{CuCl}_2$   
 ve  $\text{H}_2\text{O}$  nasycený  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  |  $\overset{-}{\text{Hg}} = E_{11}$ .

Kombinujeme-li článek první s desátým a druhý s jedenáctým, můžeme (s jistou výhradou) vypočísti podle *Cohena a Tombrocka* kapalinový potenciál  $\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}$  a  $\pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}$ . Uvažujme takto:

Elektromotorická síla článku prvního jest podle *theorie Nernstovy* dána součtem:

$$\begin{aligned} -E_1 &= \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_v}{c_v} + \pi_{\text{H}_2\text{O}-\text{alk.}} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_a}{c_a} = \\ &= \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_v}{C_a} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_v}{c_a} + \pi_{\text{H}_2\text{O}-\text{alk.}} \end{aligned}$$

Elektromotorická síla článku desátého rovná se analogicky součtu:

$$\begin{aligned} E_{10} &= -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C'_a}{c_a} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C'_v}{c_v} = \\ &= \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C'_v}{C'_a} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_v}{c_a} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Při tom veličiny (koncentrace)  $C_v$  a  $C_a$  jsou úměrné elektrolytickým tlakům rozpouštěcím mědi ve vodě a alkoholu a veličiny  $C'_v$  a  $C'_a$  elektrolytickým tlakům rozpouštěcím chloru ve jmenovaných rozpustidlech. Chovají se elektrody druhého řádu zvrtné co do aniontu  $\text{Cl}'$ , jakoby byly tvořeny nějakou kovově vodivou modifikací chloru.

Veličiny  $c_v$  a  $c_a$  znamenají koncentrace iontů  $\text{Cu}^{..}$  i  $\text{Cl}'$  v obou roztocích, které jsou stejné, čítáme-li je v ekvivalentech.

Vypočteme-li

$$E_1 = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_v}{C_a} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{c_v}{c_a} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}.$$

a srovnáme-li je s hodnotou  $E_{10}$ , shledáme, že se součet

$$E_1 - E_{10} = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_v}{C_a} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C'_v}{C'_a} + 2\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}.$$

Je-li však pravdiva domněnka některých badatelů\*), že poměr elektrolytických tlaků rozpouštěcích ve dvou různých rozpustidlech jest u všech látek roveň jistě konstantě, rušily by se v posléze uvedené rovnici i dva první členy a kapalinový člunek by se potom rovnal:

$$\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(E_1 + E_{10}).$$

Analogicky platila by i rovnice:

$$\pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(E_2 + E_{11}).$$

Z nalezených hodnot:

$$E_1 = 0.0646 \text{ Volt}, \quad E_2 = 0.0554 \text{ Volt},$$

$$E_{10} = 0.0640 \text{ Volt}, \quad E_{11} = 0.1028 \text{ Volt},$$

plyne

$$\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} = + 0.0643 \text{ Volt} \text{ a } \pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} = + 0.0791 \text{ Volt}.$$

Nalezená čísla se celkem shodují s dříve odvozenými, jak viděti z následujícího přehledu:

I. způsob	II. způsob	III. způsob
$\pi_0$ : 0.0872	0.0812	0.0717

Podle prvního způsobu odvodili jsme dříve pro součet kapalinových článků:

$$\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} - 2\varepsilon_{\text{II}} = E_1 + E_2 - E_3 - E_4 - 2E_5 = + 0.1744 \text{ Volt}.$$

Změřme nyní ještě článek (dvanáctý):

Cu | norm.  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  — norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. —  $\frac{1}{2}$ -norm.

$\text{CuCl}_2$  v alkoh. —  $\frac{1}{2}$ -norm.  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  — norm.  $\text{CuCl}_2$   
ve  $\text{H}_2\text{O}$  | Cu =  $E_{12}$ .

---

\*) Srovn. *E. Baur*, Z. f. Elektroch. 11 (1905), 936; 12 (1906), 725; dále *Sackurův* referát o práci *Carrary* a *d'Agostiniho* v Z. f. Elektroch. 11, 385 (1905); *Jones* a *Smith*, Amer. chem. Journ. 23. Některé námítky uvádí *Abel*, Z. f. Elektroch. 13 (1907), 305; Z. phys. Chem. 56, 612 (1906).

Elektromotorická síla tohoto článku jest součtem čtyř kapalinových článků:

$$E_{1,3} = \pi_{\text{H}_2\text{O}-\text{alk.}} + \pi_a + \pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi_v,$$

z nichž  $\pi_a$  známe ( $\pi_a = -0.0021 \text{ Volt}$ ) a  $\pi_v$  můžeme vypočísti (podle téhož vzorce jako  $\pi_a$ ):

$$\pi_v = \frac{1}{2} \cdot (1 - 3n_v) \cdot 0.000198 T \log \frac{\alpha_2 c_2}{\alpha_1 c_1}.$$

Pro  $T = 293^\circ$ ,  $\alpha_1 = 56.4\%$ ,  $\alpha_2 = 65.3\%$  (\*),  $c_1 = 1$ ,  $c_2 = \frac{1}{2}$  a  $n_v = 0.595$  (\*\*)) obdržíme

$$\pi_v = +0.0054 \text{ Volt}.$$

Jest tedy

$$E_{1,2} = -\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + 0.0033,$$

z čehož bylo by lze odvoditi hodnotu rozdílu  $\pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}$ , kdybychom znali  $E_{1,2}$ . Článek ten byl však tak nestálý, že se měřiti nedal. Za to mohli jsme velmi pohodlně změřiti elektromotorickou sílu článku (třináctého):

$\bar{\text{Cu}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ vodný} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ alkoh. s Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} -$   
 $- \text{Hg} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ vodný s HgCl}_2 - \text{norm. CuCl}_2 \text{ vodný} \mid \bar{\text{Cu}} =$   
 $= E_{1,3}$ , jež jest součtem tří potenciálních rozdílů:

$$E_{1,3} = -\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi_a + \varepsilon_{\text{II}} = -0.0977 \text{ Volt},$$

kdež  $\varepsilon_{\text{II}}$  značí onen neznámý potenciální rozdíl na rtuťových elektrodách druhého řádu:

$\frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ alkoh. s Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ vodný s Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Veličina  $\varepsilon_{\text{II}}$  nedá se měřením ani stanoviti, ani odhadnouti, ani eliminovati. Článek třináctý v kombinaci s prvými pěti dopouští však vypočísti rozdíl kapalinových článků:

$$\pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} - \pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} = E_1 + E_2 - E_3 - E_4 - 2E_5 + 2E_{1,3} - 2\pi_a = -0.0168 \text{ Volt}.$$

\*) *Abegg's Handbuch der anorg. Chem.* II, 1, str. 594, srovn. též *Jones, Hydrates in Solution*. Uvedená čísla platí pro teplotu  $0^\circ$  a pro molekulové zředění  $v_1 = 1.92$  l, resp.  $v_2 = 3.8$  l.

\*\*) *Bein, Wied. An.* 46 (1892), 29; číslo 0.595 platí pro zředěné roztoky ( $\frac{1}{35}$ -ekvivalentnorm.).

Dříve jsme nabyli pro součet

$$\pi'_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} + \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}} - 2\varepsilon_{\text{II}} = + 0.1744. \text{ Z toho plyne pro}$$

$$\pi_{\text{alk.}-\text{voda}} - \varepsilon_{\text{II}} = + 0.0956 \text{ Volt a}$$

$$\pi'_{\text{alk.}-\text{voda}} - \varepsilon_{\text{II}} = + 0.0788 \text{ Volt.}$$

Jak viděti, obsahují i tato čísla veličinu  $\varepsilon_{\text{II}}$  ze článku pátého a neudávají tudíž hledané kapalinové články přímo a přesně\*).

Připomenouti ještě sluší, že ve všech měřených člancích tvořila měděná elektroda v alkoholových roztocích  $\text{CuCl}_2$  vždy kladný pól. Toliko ve člancích pátém, sedmém a třináctém byla tato elektroda pólem záporným.

Na konec podáváme ještě přehled veškerých měřených článků i jejich elektromotorických sil:

$$\text{I. } \overset{+}{\text{Cu}} \left| \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \right| \bar{\text{Cu}} = \\ = + 0.0646 \text{ Volt.}$$

$$\text{II. } \overset{+}{\text{Cu}} \left| \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \right| \bar{\text{Cu}} = \\ = + 0.0554 \text{ Volt.}$$

$$\text{III. } \overset{+}{\text{Cu}} \left| \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasyc.} \right. \\ \left. \frac{n\text{-KCl, H}_2\text{O}}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \right| \text{Hg} - \text{Hg} \left| \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasyc.} \right. \\ \left. \frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O}}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \right| \bar{\text{Cu}} = + 0.0148 \text{ Volt.}$$

\*) Jednoduchou úvahou dá se dokázati, že se elektromotorická síla článků typu  $\text{Me} \mid \text{MeA}$  ve vodě —  $\text{MeA}$  v alkoh.  $\mid \text{Me}$  dá vyjádřiti obecně platným vzorcem:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{C_v}{C_a} + [1 - (n_v - n_a)] \cdot \frac{n_i}{\nu} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_a}{\alpha_v},$$

při čemž člen

$$- (n_v - n_a) \cdot \frac{n_i}{\nu} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_a}{\alpha_v} = \pi_{\text{alk.}-\text{H}_2\text{O}}.$$

V těchto vzorcích znamenají  $n_v$  a  $n_a$  převodná čísla aniontu  $A'$ ,  $\alpha_v$ ,  $\alpha_a$  stupně dissociace elektrolytu  $\text{MeA}$  v roztocích vodném a alkoholickém; mimo to se předpokládá, že úhrnná koncentrace elektrolytu  $\text{MeA}$  jest v obou roztocích stejná. Ve vzorcích těchto přichází však i veličina  $\alpha_a$ , kterou se mi dosud žádným způsobem nepodařilo ve zkoumaných ethylalkoholových roztocích změřiti.



IV.  $\overset{+}{\text{Cu}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 -$   
 $-\frac{1}{4}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} \mid \bar{\text{Cu}} = + 0.0734 \text{ Volt.}$

V.  $\bar{\text{Cu}} \mid \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{norm.}$   
 $\text{CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \mid \bar{\text{Cu}} = - 0.0713 \text{ Volt.}$

VI.  $\overset{+}{\text{Cu}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{norm.}$   
 $\text{CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \mid \bar{\text{Cu}} = + 0.0127 \text{ Volt.}$

VII.  $\bar{\text{Cu}} \mid \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{1}{2}\text{-norm.}$   
 $\text{CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \mid \bar{\text{Cu}} = - 0.0552 \text{ Volt.}$

VIII.  $\overset{+}{\text{Cu}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} \mid \bar{\text{Cu}} =$   
 $= + 0.0420 \text{ Volt.}$

IX.  $\bar{\text{Hg}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2$   
 $\text{v alkoh. nasyc. Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \bar{\text{Hg}} = - 0.0462 \text{ Volt.}$

X.  $\overset{+}{\text{Hg}} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 - \text{norm. CuCl}_2$   
 $\text{ve H}_2\text{O nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \bar{\text{Hg}} = + 0.0640 \text{ Volt.}$

XI.  $\overset{+}{\text{Hg}} \mid \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh. nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 - \frac{1}{2}\text{-norm.}$   
 $\text{CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O nasycený Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \bar{\text{Hg}} = + 0.1028 \text{ Volt.}$

XII.  $\text{Cu} \mid \text{norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} - \text{norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} -$   
 $-\frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ v alkoh.} - \frac{1}{2}\text{-norm. CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} - \text{norm.}$   
 $\text{CuCl}_2 \text{ ve H}_2\text{O} \mid \text{Cu} = ?$

XIII.  $\text{Cu}^- \mid$  norm.  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  — norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. —  
 —  $\frac{1}{2}$ -norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. —  $\frac{1}{2}$ -norm.  $\text{CuCl}_2$  v alkoh. nasycený  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} - \text{Hg} \mid$  norm.  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  nasycený  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  — norm.  
 $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O} \mid \text{Cu}^+ = -0.0977 \text{ Volt}$ .

Z předcházejícího vyplývá, že kapalinový článek mezi zkoumanými alkoholickými a vodnými roztoky  $\text{CuCl}_2$  nepřesahuje asi hodnoty  $0.10 \text{ Volt}$ , při čemž roztok alkoholový nese náboj pozitivní.

## O vytvoření geodetických křivek na rotačních elipsoidech.

B. Bydžovský.

O geodetických křivkách na protáhlém elipsoidu rotačním platí věta, že každá tato křivka se promítá do roviny rovníku v křivku, kterou lze vytvořiti elipsou, jejíž střed je pevný a jež se kotálí po této rovině.

Tuto větu, na základě které lze si tvar oněch křivek snadno představit, vyslovil<sup>1)</sup> a dokázal<sup>2)</sup> G. H. Halphen. Jeho důkaz spočívá v tom: rovnice projekce libovolné geodetické křivky na centrální ploše rotační druhého stupně do roviny rovníku jsou formálně shodné s rovnicemi *herpolhodie*, t. j. křivky, jež vznikne kotálením plochy druhého stupně o pevném středu po rovině.<sup>3)</sup> Tato formální shoda vede k reálnému výsledku jen u geodetických křivek protáhlého elipsoidu; jejich projekci lze pokládati za herpolhodii v tom speciálním případě, kdy kotálení se plocha přejde v elipsu.

Při pokusu provést důkaz Halphenovy věty nezávisle na složitějším problému herpolhodie shledal jsem, že výpočet vedoucí při elipsoidu protáhlém k větě právě zmíněné lze

<sup>1)</sup> Comptes rendus etc. CV. p. 535—536; uvedeno bez důkazu.

<sup>2)</sup> Traité des fonctions elliptiques et de leurs applications, II. díl, str. 249—250.

<sup>3)</sup> K této křivce se dospívá při studiu pohybů Poinsových, v. Halphen, Traité II, kap. II.