

STUDYA NAD POLARYZACJĄ KATODALNĄ.¹⁾

PRZEZ

JANA ROSZKOWSKIEGO.

I.

I. Przebieg i wielkość polaryzacji galwanicznej przy katodach stałych.

CZĘŚĆ I.

§ 1. Wstęp.

Zjawisko, zauważone na początku naszego stulecia przez Gauthera²⁾ i wkrótce potem przez Rittersa³⁾, a objawiające się w elektrobodczem działaniu elektrod metalowych, którymi się posługiwano przy elektrolizie wody, było punktem wyjścia dla luźnych dociekań doświadczalnych i teoretycznych. Rezultaty tych badań dostarczyły z czasem dowodów, że równocześnie spostrzeżone osłabienie natężenia prądu głównego po przejściu przez woltametr przeważnie przypisać należy działaniu tej nowopowstałej a wręcz przeciwnej prądowi elektrolizującego sile elektromotorycznej⁴⁾ „polaryzacji galwanicznej”⁵⁾, elektrod, a nie, jak mniemano (Fechner⁶⁾, Poggendorff⁷⁾ i inni⁸⁾), oporowi jonów, wydzielających się przy elektro-

lizie. W ostatnich czasach skierowana została uwaga badaczy na działanie poszczególnych czynników, które warunkują polaryzację galwaniczną, lub na nią wpływają.

Wynikiem rozmaitego i licznie nadzwyczaj wielkiego materiału spostrzeżeń¹⁾ było w ogólności wykrycie ścisłego związku, zachodzącego z jednej strony, między polaryzacją galwaniczną a siłą elektromotoryczną prądu polaryzującego; z drugiej strony między naturą chemiczną i fizyczną elektrod i elektrolitów. Pomiar siły elektromotorycznej, przy wzrastającej sile głównego prądu dał w przeważnej ilości wypadków wartość maksymalną: „maximum polaryzacji”²⁾, którego wielkość była znowu w wysokim stopniu rozmaita dla rozmaitych elektrod, stosownie do materiału, wielkości, budowy powierzchni i sposobu przygotowania, jak również dla rozmaitych elektrolitów, stosownie do ich składu chemicznego i koncentracji jonów.

Wyżej wymienione ogólne rezultaty i wnioski są jednak oddzielnie wzięte często wprost sprzeczne, a w każdym razie niezgodne. Spostrzeżenia dokonane przez rozmaitych fizyków w równych warunkach nad przebiegiem polaryzacji i nad maximum, okazują odstępstwa, które znacznie przewyższają przewidywane błędy doświadczalne. Ten brak zgodności tkwi w części w metodach³⁾, w części jednak i w tem, jak to podniósł Ostwald⁴⁾, że nie zdawano sobie dość jasno sprawy z zauważonych wielkości; zwykle bowiem mierzono dawniej całkowitą polaryzację, rzadko zaś oddzielnie polaryzację katody i anody.

Z uwagi na ważną rolę, jaką odgrywa polaryzacja w teorii galwanicznej w ogólności, a specjalnie w teorii łańcuchów voltaicznych i elektrolizy, byłoby stosownem zbadać właśnie w tym ostatnim wypadku, t. j. podczas elektrolizy, przebieg i wielkość polaryzacji galwanicznej poszczególnych elektrod.

Badania niniejsze miały, obok ogólnego badania nad polaryzacją katod, przedewszystkiem na celu stwierdzenie zależności między przebiegiem i wielkością polaryzacji katodowej a naturą fizyczną i chemiczną powierzchni katod. Odpowiednio do rozważanych tu dwóch stanów materii, rozpadają się nasze doświadczenia na dwie główne grupy: 1) jedna z katodą stałą a mianowicie platyną, srebrem i metalem Wooda, 2) druga z katodą płynną, mianowicie rtęcią, amalgamatem, oraz stopionym metalem Wooda.

Aby równocześnie okazać wpływ powierzchni elektrod na polaryzację zmieniałem powierzchnię katod stałych, używając płytek platynowych, już to dokładnie wygładzonych, już to porysowanych, już wreszcie platynowanych, lub posrebrzanych płytek platynowych lub srebrnych.

¹⁾ Porównaj Wiedemann l. c. p. 639—798. ²⁾ Zestawienie literatury bardzo dokładnie podaje Winkelmann, Handb. d. Physik III. 522. ³⁾ Krytyczny pogląd na metody podaje Pirani Wied. Ann. 21 p. 73. 1884. ⁴⁾ Handb. d. allg. Chemie (2. Aufl.) II, 971.

¹⁾ Wyciąg z rozprawy habilitacyjnej przedłożonej świetnemu kolegium profesorów c. k. szkoły politechnicznej we Lwowie, drukowanej w „Zeitschrift für phys. Chemie“, Tom XV, p. 267—322. ²⁾ Patrz Wiedemann, Elektricität II, 642. 1883. ³⁾ Ibidem. ⁴⁾ Lenz, Pogg. Ann. 59, 203 i 407. 1843. ⁵⁾ Aby uniknąć nieporozumień, zauważę, że używam określenia „Polaryzacja” nie w znaczeniu „maximum polaryzacji”, lecz rozumiem przez „polaryzację” „różnicę potencjałów”, zachodzącą pomiędzy elektrodą a elektrolitem pod wpływem prądu elektrolizującego o pewnej sile elektrobodczą. ⁶⁾ Fechner Massbestimmungen p. 34. 1881. ⁷⁾ Pogg. Ann. 52. 497. 1841. ⁸⁾ Porównaj Wiedemann l. c.

Przy katodzie płynnej rtęciowej, która równocześnie przedstawiała idealnie gładką powierzchnię, zmieniałem jej naturę przez dodawanie ołowiu, cynku i miedzi. Te ostatnie doświadczenia służyły także do tego, by oznaczyć polaryzację wodorową elektrod, sporządzanych z amalgamatów cynkowych, ołowianych i miedziowych. Doświadczenia z metalem Wooda miały na celu zmierzyć polaryzację katodą stopów, które przy poprzednich podobnych badaniach nie były nigdy uwzględniane. Ponieważ dalej wymieniony wyżej stop łatwo topnieje, to można było tutaj wyciągnąć bezpośrednie wnioski o zachowaniu się elektrod płynnych i stałych. Zdawało nam się rzeczą interesującą stwierdzić doświadczalnie, o ile polaryzacja galwaniczna uwarunkowana bywa przez elektrolitycznie widoczne wydzielanie się wodoru; z tego względu rozpoczynałem zwykle pomiary przy sile elektromotorycznej prądu polaryzującego, niższej od tej, jaka jest potrzebną do widocznego rozkładu wody ¹⁾.

W końcu powtórzono kilka doświadczeń, dokonanych przez badaczy dawniejszych. W tym szeregu doświadczeń otrzymywałem nieraz rezultaty sprzeczne z dawniejszymi spostrzeżeniami, co da się tylko częściowo objaśnić różnicą metod. Przy omawianiu pojedynczych doświadczeń będę się starał sprzeczności te bliżej rozpatrzyć.

§ 2. Metoda spostrzeżeń i opis przyrządów.

Pomiar polaryzacji galwanicznej może być dokonany według dwóch różnych metod: 1) wtedy, gdy prąd polaryzacyjny jest zamknięty (Fuchs ²⁾, lub 2) gdy przerywany prąd polaryzujący i mierzymy wielkość polaryzacji w oznaczonych odstępach czasu, najczęściej wkrótce po przerwaniu prądu głównego (metoda Poggendorffa ³⁾). Przytem można użyć, jako przyrządu mierniczego, w obu wypadkach tak dobrze galwanometru, jak i elektrometru. Przeważnia ilość poprzednich badaczy (Poggendorff ⁴⁾ Beetz ⁵⁾ Rault ⁶⁾, Gangain ⁷⁾, Exner ⁸⁾, Tait ⁹⁾, Fleming ¹⁰⁾, Frora ¹¹⁾, Pirani ¹²⁾, Richarz ¹³⁾, Wüllner ¹⁴⁾ pracowała głównie według drugiej

metody i zadawała się, przyjmując za wartość maksymalną polaryzacji galwan. tę wartość, którą spostrzegano w czasie krótkim po przerwaniu prądu głównego. W tym też celu zbudowano cały szereg bardzo pomysłowych przerywaczy, działających mechanicznie (Poggendorff ¹⁾, Siemens ²⁾, Beetz ³⁾, Richartz ⁴⁾. Późniejsze doświadczenia pokazały, że pomiary polaryzacji przy prądzie otwartym nigdy nie mogą być przyjęte za pewne, gdyż tak elektrometr jak i galwanometr wymagają pewnego czasu do ustawienia: spadek zaś stopnia polaryzacji, w pierwszej chwili po przerwaniu prądu głównego, jest wcale znaczny. Jako dalszy przykład do tego, co wyżej powiedzieliśmy, służyć może jedno przedsięwzięcie przezemnie doświadczenie: Badano spadek polaryzacji, bezpośrednio po przerwaniu prądu głównego, przy katodzie platynowej, dokładnie wygładzonej, 2 cm.² wielkiej, 0,2 mm. grubej, w $\frac{1}{10}$ n. kwasie siarkowym. Prąd polaryzowany = 4.200 volt. czas podany w sekundach, polaryzacja we voltach:

Czas: 0 5 20 45 60 120 360 600.

Polaryzacja: 0,872; 0,700; 0,620; 0,570; 0,550; 0,520; 0,480; 0,390.

Zgodnie z poprzednimi badaniami Beetz ⁵⁾, Frommego ⁶⁾, Witkowskiego ⁷⁾ i Hallocka ⁸⁾ widać i z tego doświadczenia, że spadek w pierwszych pięciu sekundach stosunkowo jest największym, później jednak maleje powoli i dopiero po 6 $\frac{1}{2}$ godzinach mogłem stwierdzić zniknięcie polaryzacji. W nowszych czasach daje się pierwszeństwo metodzie Fuchsa, którą i ja się posługiwałem, z powodów łatwych do zrozumienia na podstawie powyższego doświadczenia. Pomiar siły polaryzacji elektromotorycznej skuteczniejsza się tu przy prądzie zamkniętym głównym. Za przeszkodę może być tu uważane działanie prądów bocznych, krążących w ogniwie. Przez to jednak, że z jednej strony oddzieliłem stałą i niedającą się polaryzować elektrodę porównawczą od badanej polaryzowanej katody; z drugiej zaś strony, odbieracz, przyjmujący natężenie potencyalne, umieściłem tuż poza elektrodą platynową, srebrną, albo rtęciową, użytą, jako katoda, a zatem niejako uchroniłem go od działania linii elektrycznych prądu polaryzującego — mogłem wyeliminować przeszkodę, pochodzącą od działania prądu bocznego.

Sposób doświadczeń, którym posługiwałem się przy wszystkich moich badaniach, był następujący: T (fig. 1) przedstawia stos termoelektryczny, który dostarczał potrzebnej do polaryzacji, za każdym razem dokładnie oznaczającej się dającej, siły elektrobodźczej. Od stosu idzie prąd główny, stoso-

¹⁾ Według najnowszych doświadczeń Helmholtza i Le Blanca rozkład wody zakwaszonej zauważyć się daje przy sile elektrob. = 1,7 do 1,75 Volt. ²⁾ Pogg. Ann. 156, p. 158. 1875. ³⁾ Pogg. Ann. 52, 497, 1841 i Pogg. Ann. 70, 179. 1847. ⁴⁾ l. c. ⁵⁾ Pogg. Ann. 79, 108. 1850. ⁶⁾ Ann. chim. phys. (4) 2, 365. 1864. ⁷⁾ Compt. rend. 63, 462. 1867 i 41, 116. 1855. ⁸⁾ Wied. Ann. 5, 338. 1878 i 6, 388. 1879. ⁹⁾ Phil. Mag. (4) 38, 243. 1869. ¹⁰⁾ Phil. Mag. (5) 1, 142. 1876. ¹¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 68, 440. 1863. ¹²⁾ Wied. Ann. 21, 69. 1884. ¹³⁾ Wied. Ann. 39, 67. 1890. ¹⁴⁾ Wüllner i Koch Wied. Ann. 45, 475. 1892.

¹⁾ Pogg. Ann. 61, 586. 1844. ²⁾ Wiedemann Elektrizität II p. 650. 1883. ³⁾ Pogg. Ann. 79, 108. 1850. ⁴⁾ l. c. ⁵⁾ Wied. Ann. 10, 348. 1850. ⁶⁾ Wied. Ann. 12, 349. 1881. ⁷⁾ Wied. Ann. 11, 759. 1880. ⁸⁾ Wied. Ann. 14, 56. 1882.

wnie do ustawienia przesuwacza (*K*) raz przy położeniu I, II, III, IV po drutach 1, 2, 3, 4 przez ogniwo (*Z*), gdzie przeznaczona do badań elektroda ujemna polaryzuje, stąd zaś przez spajacz (*A*) po drucie (5) do ziemi lub do przyrządu mierniczego. Przy położeniu przesuwacza (*K*) III, IV, V, VI, po równoczesnym otwarciu klucza (*S*), płynie prąd główny po drodze 1.6.7 i 4.5.10.12.13.14.9.8. do opisanego już częstokroć (Ostwald¹⁾, Le Blanc²⁾ i inni) aparatu mierniczego, który składa się z elektromotoru (*El*), szkatułki dziesiętnej oporowej (*W*); jednego stosu Lelanché, nastawionego na jeden wolt (*L*) za pomocą wplecionego oporu (*W*), i z baterji złożonej z 4 jednowoltowych stosów. W ten sposób można było siłę elektrobodzącą prądu głównego za każdym razem wymierzyć przed i po doświadczeniu.

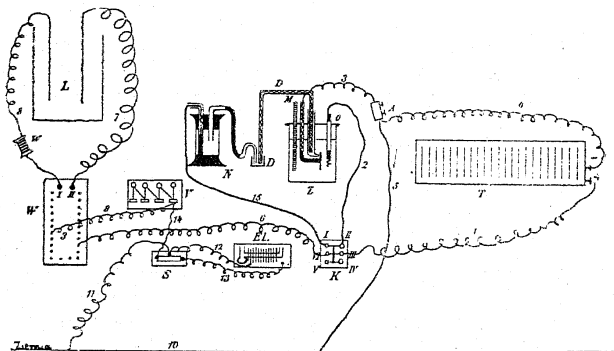


Fig. 1.

Potencjał między polaryzowaną katodą i otaczającym ją elektrolitem w tym wypadku zawsze $\frac{1}{10}$ n. kwas siarkowy był oznaczony przez porównanie z elektrodą normalną kalomelową (*N*) o stałej sile elektrobodzącej — 0,560 wolt³⁾.

Mierzona siła elektrobodząca składa się z 4 pojedynczych potencjałów: 1) między Hg i KCl (elektroda normalna); 2) między H_2 SO₄ i KCl (miejsce zetknięcia w lewarze (*D*), który łączy polaryzowaną katodę i normalną elektrodę); 3) między H_2 SO₄ i Pt (H) (w ogniwie (*Z*)), a dalej 4) między Pt (H) i Hg. Zauważona przezemnie siła elektrobodząca, jest zatem si-

¹⁾ Handbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen p. 250. 1895.

²⁾ Zeitsch. für phys. Chemie 12, 334. 1898.

³⁾ Porównaj Ostwald Handb. der allg. Chemie (2 Aufl.) II p. 972.

łą złożonego łańcucha Hg — KCl — H_2 SO₄ — Pt (H). Potencjały między Hg — Pt (H) i H_2 SO₄ — KCl wolno dla ich małości zupełnie pominąć. Aby więc zmierzyć potencjał Pt (H) — H_2 SO₄ odejmujemy od siły elektrobodzącej łańcucha złożonego, zauważonej za pomocą elektrometru, wartość Hg — KCl którą znaleziono za pomocą metody elektrod kroplowych równą 0,560 wolt (inaczej mówiąc dodaje się — 0,560)¹⁾.

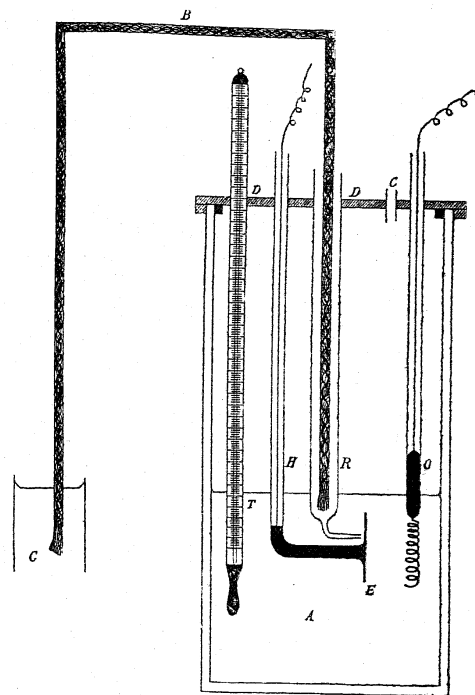


Fig. 2.

Urządzenie ogniwa, w którym odbywała się polaryzacja oddaje Fig. 2. Zlewka szklana (*A*) o grubych ścianach, wysoka na 18 cm., szeroka na 10 cm., używana zwyczajnie w elemencie Daniella, zapełnia się do $\frac{3}{4}$ jej wysokości $\frac{1}{10}$ n. kwasem siarkowym i zamyka się dokładnie przylegającą pokrywą dre-

¹⁾ Ostwald. Handb. d. allg. Chemie (2 Aufl.) II 944.

wnianą, czterokrotnie przewierconą. Przez jedno przewiercenie przechodziła rura szklana (*H*), której dolny kolankowato zgięty koniec dźwiga badaną katodę (*E*), katoda 2 cm.², gruba na 0.3 mm., była sporządzona z blachy platynowej lub srebrnej i zapomocą laku przymocowana do rury (*H*). Kontakt uskuteczniało za pomocą druta Ag lub Pt, wlutowanego w środek elektrody i przeciągniętego przez rurę, a prócz tego za pomocą rtęci, która wypełniała dolną część rury i była w bezpośrednim zetknięciu z elektrodą. W drugi środkowy największy otwór przykrywy był wstawiony „odbieracz” (*R*), szeroka rura szklana, wyciągnięta na końcu wygięta pod kątem prostym. Wygięta kapilarna część odbieracza kończyła się tuż za katodą (odległość między możliwie małym otworem końcowym a katodą wynosiła 0,2 do 0,4 mm.) i służyła do odebrania natężenia potencjalnego, panującego na polaryzowanej elektrodzie. Druga wąska rurka szklana, dwa razy zgięta (*B*), przez którą przeciągnięty był knot bawełniany, była ustawiona w szeroki odbieracz (*R*) i jako lewar łączyła elektrodę normalną z katodą. Przez trzecie

przewiercenie w pokrywie przeprowadzono anodę. Elektroda, użyta jako anoda (*O*), składała się we wszystkich doświadczeniach z rurki szklanej, w którą u dołu wtopiony był zwinięty spiralnie drut platynowy. Do czwartego otworu pokrywy wstawiono termometr (*T*).

Przy doświadczeniach z płynami metalowymi katodami posługiwałem się naczyniem kształtu fajki (fig. 3). W dolną płaską miseczkę (*a*) (2 cm.² powierzchni, 0,5 mm głębokości) nalewano rtęć, amalgamat, lub metalu Woda. Drucik platynowy, wtopiony w spód miseczki, tworzył kontakt z rtęcią w (*b*) lub z łącznikiem prądu ¹⁾.

Znaczną korzyść w porównaniu z poprzednimi podobnymi doświadczeniami osiągnęliśmy przez to, że do dostarczenia prądu polaryzującego użyliśmy stosu termoelektrycznego (Gülchera ²⁾). Znakomita wyższość tego stosu w porównaniu z elementami galwanicznymi polega na tem, że nawet przy dłuższym użyciu nie ulega on żadnej polaryzacji; wet krótkie zamknięcie, przez które element galwaniczny

prędko wyczerpuje się zupełnie, nie ma szkodliwych następstw dla st. termoelektrycznego. Inną wielce cenną korzyścią w tego rodzaju dośw.

czeniu jest bardzo mały opór wewnętrzny, opór stosu (najwyżej 0.5 ohmów). Nie popełniając tedy wielkiego błędu, mogłem przyjąć, że siły elektrobodźcze, wymierzone za pomocą elektrometru Lippmanna są równe siłom faktycznie, działającym przy polaryzacji elektrod; bardzo małą oporność przewodzących drutów miedzianych mogłem pominąć.

Stos termoelektryczny Gülchera, składa się z 50 pojedynczych elementów, które w całości mają stałą siłę elektrobodźczą od 3.00 do 3.50 volt., stosownie do ciśnienia gazu świetlnego. Pojedyncze elementy są ustawione w dwa rzędy równoległe po 25 elementów, tak, że mogłem stosownie do potrzeby rozporządzać dowolną, bardzo mało w czasie zmieniającą się, siłą elektrobodźczą około 0.12 do 3.00 volt. Jeżeli potrzebowałem siły elektrobodźczej wyższej od 3.00 volt., to dodawałem jeszcze jeden element Leclanché. Kwas siarkowy $\frac{1}{10}$ n który służył mi, jako elektrolit, miał stałe opór $= 1961 \times 10^{-8}$.

CZĘŚĆ II.

§ 1. Doświadczenia wstępne.

Nasze wstępne doświadczenia ograniczały się: 1) na badaniu polaryzacji katodowej względnie do czasu, przy stałej polaryzującej sile elektrobodźczej; 2) na obserwacji związków zachodzących między polaryzacją wodową, a natężeniem prądu łańcucha elektrolizującego. Do tych ostatnich badań dołączają się niejako: 3) oznaczenia wielkości polaryzacji katodowej w przypadku, gdy prąd główny wytwarza się przez jeden, dwa lub trzy elementy Leclanché (które w stosunku do stosu termoelektrycznego posiadają wielki opór wewnętrzny); 4) badanie stosunku polaryzacji do wielkości elektrod, w końcu zaś doświadczenie, już opisane nad zmniejszaniem się polaryzacji po przerwaniu prądu głównego ¹⁾.

§ 1. Zwiększanie się polaryzacji katodowej względnie do czasu.

Że polaryzacja przy stałym prądzie głównym nie zaraz osiąga wielkość, odpowiadającą sile prądu, lecz przeciwnie wymaga pewnego czasu, jest faktem, teoretycznie uzasadnionym i w ogóle doświadczalnie stwierdzonym ²⁾.

¹⁾ Dokładny opis używanych aparatów jako to: normalnej elektrody, dziesięciokrotności oporowej, poziomego kapilarelektrometru Lippmanna, normalnego jedynki ognia, oraz układu tych przyrządów przy mierzeniu sił elektromotorycznych wogóle, dzie czytelnik w książce Ostwald: „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalischer Messungen”. Lipsk 1893 r., p. 243.

²⁾ Dokładny opis: „Polytechnisches Centralblatt” Nr 4. 1892

¹⁾ Na stronie 65-ej tej rozprawy.

²⁾ Porównaj Wiedemann, Elektrizität II. 729. 1883.

Zdawało mi się wszakże, że przy wszystkich tych doświadczeniach działanie poszczególnych czynników, a przedewszystkiem siły i źródła (siła elektrobodźcza, opór wewnętrzny i zewnętrzny) prądu głównego, jak również natura elektrod, w stosunku do ich zdolności okluzyjnej względem gazów, nie było dokładnie wyróżnione, ani też przy omawianiu wyników zaznaczonem. Ażeby się w tej kwestyi rozpatrzyć, zrobiłem podane niżej doświadczenia.

Badania nasze odnoszące się wyłącznie do polaryzacji katodowej były robione za pomocą opisanego powyżej (część I § 2) urządzenia.

Doświadczenia 1-e. Katoda platynowa wypolerowana 2 cm.² p. 0.3 mm. gruba. Źródło prądu: stos termoelektryczny = 3.252 volt.

Czas w minutach: 1 3 5 10 15 20 30 40 80 120
P (H) w woltach: + 0,555; 0,571; 0,580; 0,588; 0,590; 0,590; 0,582; 0,580; 0,570; 0,564

Doświadczenie 2-e. Pt.—katoda platynowana rozmiar jak wyżej. Źródło prądu: stos termoelektryczny = 3.250 volt.

Czas w minutach: 1 3 5 10 120 180
P (H) w woltach: + 0,255; 0,260; 0,260; 0,260; 0,262; 0,260

Doświadczenie 3-e. Katoda srebrna polerowana. Rozmiary, jak przy platynie. Źródło prądu: stos termoelektryczny = 3.360 volt.

Czas w minutach: 1 3 5 10 15 20 30 60 120 170
P (H) w woltach: + 0,800; 0,805; 0,805; 0,800; 0,800; 0,802; 0,800; 0,800; 0,802; 0,800

Doświadczenie 4-e. Katoda rtęciowa 2 cm.² powierzchni; a 5 mm. grub. Źródło prądu: stos termoelektryczny = 3.205 volt.

Czas w minutach: 1 3 5 10 20 30 60 120 180
P (H) w woltach: + 0,955; 0,958; 0,958; 0,956; 0,959; 0,958; 0,958; 0,958; 0,958

Z doświadczeń tych można wniesć, że polaryzacja katodowa w ogólności bardzo szybko po zamknięciu prądu głównego, osiąga wielkość, odpowiadającą sile elektrobodźczej prądu. Pt. katoda platynowana w doświadczeniu 2, srebrna polerowana i rtęciowa katoda w doświadczeniach 3 i 4 okazują zwykle już po 1 do 3 minut stałe wartości, które bardzo dobrze zgadzają się z wartościami, zauważonemi przy doświadczeniach głównych. Wyjątek stanowi katoda platynowa, polerowana, która dopiero po 10—15 minutach przyjmuje wielkość niezmienną się już z czasem.

§ 2. O związku zachodzącym między polaryzacją katodową a natężeniem prądu elektrolizującego.

Ażeby stwierdzić, czy rosnące wartości polaryzacji katodowej spowodować się dadzą wyłącznie do działania rosnącej siły elektrobodźczej prądu głównego, lub czy też także i do działania również podwyższonego natężenia prądu, przedsięwziąłem poniżej opisane doświadczenia.

Zależność potencjałów od natężenia prądu polaryzującego zbadać mogłem, dołączając dowolnie zmieniające się opory do stosunkowo małego oporu ogniwa. W tym celu włączałem w koło prądu głównego dwie szkatułki oporowe, każdą o 1000 ohmach, które mogły być częściowo po 10 ohmów wprowadzone.

Pomiary były dokonane raz przy oporach rosnących, drugi raz przy malejących (tablica I. A. i B.).

TABLICA I.

Przebieg polaryzacji katodowej przy zmiennym natężeniu prądu głównego.

Katody platynowe 2 cm.² pow. 0.2 mm. grub. w $\frac{1}{10}$ n. H₂ SO₄.

N	A. Przy zmniejszającym się natężeniu prądu				B. Przy wzrastającym natężeniu prądu			
	E. K. w woltach	Opór w ohmach	P (H) w woltach	Różnica	E. K. w woltach	Opór w ohmach	P (H) w woltach	Różnica
1	3,360	0	+ 0,230	225	3,256	1000	— 0,180	0
2	3,365	10	+ 0,005	64	3,271	900	— 0,180	0
3	3,353	20	— 0,059	27	3,270 ⁵⁾	800	— 0,180	0
4	3,342	30	— 0,086	9	3,264	700	— 0,178	6
5	3,343	40	— 0,095	20	3,260	600	— 0,172	2
6	3,355	50	— 0,115	11	3,266	500	— 0,170	1
7	3,352	60	— 0,126	4	3,272	400	— 0,169	6
8	3,340	70	— 0,130	4	3,270	300	— 0,163	7
9	3,336	80	— 0,135	5	3,262	200	— 0,156	4
10	3,336	90	— 0,139	4	3,260	100	— 0,141	5
11	3,335	100	— 0,141	2	3,280	90	— 0,140	1
12	3,335	200	— 0,160	19	3,268	80	— 0,135	3
13	3,333	300	— 0,165	5	3,270	70	— 0,130	3
14	3,333	400	— 0,170	5	3,272	60	— 0,125	3
15	3,328 ²⁾	500	— 0,175	5	3,279	50	— 0,116	9
16	3,324	600	— 0,178	3	3,270	40	— 0,05	11
17	3,320	700	— 0,180	2	3,270	30	— 0,090	15
18	3,319	800	— 0,180	0	3,270	20	— 0,065	25
19	3,315	800	—	—	3,285	10	— 0,003	68
20	3,311	1000	—	—	3,310	0	+ 0,225	222
21	3,331 ³⁾	1000	—	—	3,316	0	+ 0,226	1
22	3,318	1100	—	—				
23	3,330	1200	—	—				
24	3,330 ⁴⁾	1300	—	—				
25	3,331	1500	—	—				
26	3,331	2000	—	—				
27	3,250	2000	—	—				

¹⁾ Opór wewnętrzny stosu termoelektrycznego = 0,5 ohmów. ²⁾ Wydzielanie wodoru mało widoczne. ³⁾ Pomiary robione po 18 godzinach. ⁴⁾ Wodór przestał się wydzielać. ⁵⁾ Wodór nie wydzieliał się więcej.

Z zestawień w tablicy I. A. i B. okazuje się, (co zresztą było do przewidzenia i co jest w zgodzie z badaniami poprzednimi), że w ogólności potencjał katody jest tem mniejszy, im większy jest opór, wpleciony w prąd główny. Czego jednakże o ile mi wiadomo, do tej pory nie zauważono, to tej stałej wartości—0,180 volt (tabl. I doświadczenie 17), do której zbliża się polaryzacja katodalna w miarę rosnącego oporu w polaryzującym prądzie i ostatecznie ją przyjmuje. Ta wielkość najmniejsza polaryzacji katodальной może być uważaną w danych warunkach, jako „minimum“ polaryzacji. Ten sam potencjał znajdujemy znowu przy doświadczeniach odwrotnych (tabl. II, doświadczenie 1—3), gdzie opór regularnie zmniejszano (lub natężenie prądu zwiększano).

Badając w dalszym ciągu przebieg polaryzacji katodальной przy rosnącym oporze, lub przy malejącem natężeniu prądu, spostrzegamy, że różnica potencjalna przy katodzie uległa osobliwie silnej zmianie przez włączony naprzód opór 10 ohmów: różnica zachodzących wartości polaryzacji katodальной przy oporze 0 i 10 ohmów wynosi 225 — różnica potencjalna spada z + 0,230 aż na + 0,05 volt. Odtąd zmniejszają się stale różnice (patrz kolumnę 4) od 10 ohmów, tworząc początkowo aż do 40 ohmów przybliżenie szereg geometrycznie malejący, aż w końcu przy 700 ohmach przyjmują wartość stałą — 0,180, która już przy dalszem włączaniu oporów (do 2000 ohmów) pozostaje niezmienną.

Tablica I B, gdzie zestawione są wyniki spostrzeżeń przy oporze malejącym, lub co na jedno wychodzi, przy rosnącym natężeniu prądu, jest zupełnie zgodną z odpowiednimi liczbami w tablicy I A.

§ 3. Oznaczenie polaryzacji katodальной przy rozmaitych źródłach prądu głównego.

Doświadczenia opisane w poprzednim rozdziale nasunęły nam myśl zbadać działania rozmaitych łańcuchów, wytwarzających prąd główny, a więc posiadających różny opór i mniej więcej równą siłę elektrobodźczą. Aby pytanie to rozwiązać, porównaliśmy polaryzację katodálną, wywołaną przez jeden, dwa i trzy ogniwa Leclanché, z wytworzoną przez stos termoelektryczny, posiadający za każdym razem odpowiednią ogniowom siłę elektrobodźczą. Jako katody użyliśmy znowu we wszystkich wypadkach płyty platynowanej 2 cm.², która przy każdym doświadczeniu była świeżo wstawiana.

Tablica II przedstawia zauważone wartości polaryzacji katodальной.

TABLICA II.

Polaryzacja katodálna przy różnym wewnętrznym oporze źródeł prądu głównego.

Nr	Źródło prądu	Siła elektrobodźczą prądu głównego	Polaryzacja katodálna
1	1 element Leclanché	1,468 volt.	— 0,259 volt.
	Stos termoelektryczny	1,472 „	— 0,251 „
2	2 elementy Leclanché	2,930 „ ¹⁾	— 0,020 „
	Stos termoelektryczny	2,942 „	+ 0,160 „
3	3 elementy Leclanché	4,374 „	+ 0,312 „
	Stos termoelektryczny	3,350 „	+ 0,302 „

W miarę, jak rośnie opór wewnętrzny łańcucha polaryzującego przez włączanie elementów Leclanché, zmniejsza się różnica potencjalna na katodzie w porównaniu z różnicą potencjalną, wywołaną przez stos termoelektryczny przy tej samej sile elektrobodźczej.

W pierwszym doświadczeniu, gdzie opory w stosie termoelektrycznym (0,5 ohmów) i w elemencie Leclanché (0,5 do 1,5 ohmów) są prawie równe, równomi są także polaryzacje katody wywołane przez oba źródła prądu. W drugim natomiast doświadczeniu, gdzie działanie siły elektrobodźczej z 2 elementami Leclanché porównujemy z działaniem prądu o równej sile, dostarczonego przez stos termoelektryczny, różnica między polaryzacjami katodálnymi, wytworzonymi przez oba źródła prądu głównego, jest dość wielką 0,180 (P_{M} wytworzone przez stos termoelektryczny równa się + 0,160, przez 2 elementy Leclanché — 0,020 volt.). W trzecim doświadczeniu, w którym 4 elementy Leclanché dostarczały prądu głównego o sile elektrobodźczej równej 4,374 volt. polaryzacja katody jest prawie równą tej, którą wytwarza stos termoelektryczny o sile elektrobodźczej 3,320 volt.

¹⁾ Widoczne wydzielanie się wodoru.

§ 4. Zależność polaryzacji katodowej od wielkości katod.

W ostatnich czasach ogłosił p. Fromme¹⁾ bardzo wiele szczegółowych doświadczeń nad zależnością polaryzacji galwanicznej od wielkości elektrod. Doświadczenia te odnoszą się do elektrod przygotowanych z platyny, palladium i złota; polaryzacja galwaniczna była mierzona według metody Fuchsa. Rezultatem tych badań było stwierdzenie faktu, że polaryzacja, ceteris paribus, rośnie do pewnej granicy z wzrastającą gęstością prądu lub zmniejszającą się wielkością elektrod.

Wskutek tego ograniczyliśmy nasze doświadczenia do katod płynnych rtęciowych; tu mogło mieć także znaczenie, oprócz wyżej wspomnianego działania gęstości prądu lub wielkości elektrod, napięcie powierzchniowe, ujawniające się przy elektrodach płynnych.

Przebieg polaryzacji katodowej, przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego, był badany raz przy użyciu 1 cm.², drugi raz 2 cm.² rtęciowej katody w $\frac{1}{10}$ n. H₂ SO₄. Jako anoda służył drut platynowy, spiralnie zwinęty.

Tablica III A i B zawiera zauważone wartości polaryzacji katodowej:

TABLICA III.

A. Katoda rtęciowa. Powierzchnia = 2 cm. ² ; 0,5 mm. głęboka			B. Katoda rtęciowa. Powierzchnia = 1 cm. ² ; 0,5 mm. głęb.		
Nr	Siła elektrobodźcza stosu w woltach	Polaryzacja katodowa w woltach	Siła elektrobodźcza stosu w woltach	Polaryzacja katodowa w woltach	
1	1,639	— 0,420	1,675	— 0,289	
2	1,761	— 0,327	1,793	— 0,185	
3	1,888	— 0,185	1,931	— 0,055	
4	2,023	— 0,052	2,088	+ 0,090	
5	2,147	+ 0,053	2,156 ²⁾	+ 0,155	
6	2,180	+ 0,079	2,278	+ 0,272	
7	2,257	+ 0,170	2,386	+ 0,380	
8	2,333 ³⁾	+ 0,239	2,514	+ 0,496	
9	2,465	+ 0,365	2,648	+ 0,596	
10	2,607	+ 0,465	2,781	+ 0,689	
11	2,746	+ 0,572	2,916	+ 0,785	
12	2,850	+ 0,650	3,020	+ 0,840	
13	2,885	+ 0,670	3,128	+ 0,919	
14	3,079	+ 0,840	3,200	+ 0,953	
15	3,156	+ 0,900	3,248	+ 0,979	
16	3,315	+ 1,013	3,386	+ 1,050	
17	3,430	+ 1,078	3,470	+ 1,098	

¹⁾ Wied. Ann. 33, 80. 1888. 38, 362. 1889. 39, 187. 1890.

²⁾ Pojedyncze małe bańki gazu widoczne na katodzie.

³⁾ Małe bańki wodoru lśniły się na brzegach katody.

Badając przebieg wzrostu różnic potencjalnych na obu katodach, widzimy, że przy mniej więcej takiej samej sile elektrobodźczej prądu, posiada początkowo mniejsza katoda (tabl. III B.), odpowiednio do większej gęstości prądu, większą różnicę potencjalną, aniżeli katoda większa, gdzie gęstość prądu jest odpowiednio mniejsza.

Przy sile elektrobodźczej prądu głównego o okragło 1,65 do 2,15 wolt wynosi różnica między P_(H) małą a P_(H) dużą około 0,14 do 0,13 wolt.

Począwszy od siły elektrobodźczej prądu głównego 2,15 wolt. (gdzie właśnie wystąpiły pierwsze bańki wodoru na małej elektrodzie) wynosi różnica potencjalna już tylko okragło 0,10 wolt. i stale się zmniejsza; przy sile elektrobodźczej prądu głównego, równej 3,000 okragło wolt., wynosi różnica zaledwie parę setnych wolta, a w końcu przy sile elektrobodźczej prądu głównego równej około 3,450 wolt. — jest różnica potencjalna na obu katodach, tak na większej, jak i na mniejszej, prawie równa.

Wskutek tego zdaje się, że nierówna gęstość prądu, uwarunkowana rozmaity wielkością katod, wpływa na wartości polaryzacji katodowej tylko przy stosunkowo małej sile elektrobodźczej prądu elektrolizującego. To znaczy, przy sile elektrobodźczej prądu głównego, która przy danych okolicznościach jest potrzebną do widocznej elektrolizy wody, gęstość prądu, lub wielkość katody rtęciowej sprawia, zdaje się, skutki nieznaczne.

Doświadczenia te, jak sądzę, nie są wcale w sprzeczności z cytowanemi na początku tego rozdziału badaniami p. Fromme i dawniejszemi Betza¹⁾ Badania obu były dokonywane przy stosunkowo niskiej sile elektrobodźczej prądu głównego, gdzie właśnie ma jeszcze znaczenie działanie wielkości katody. Przy tem p. Fromme badał elektrody platynowe, palladowe i złote, które, jak wiadomo, mniej lub więcej wodoru okładują; z tego względu zauważył zjawiska bardziej skomplikowane, co przy katodzie rtęciowej nie zachodzi.

Jeżeli teraz na podstawie doświadczeń wstępnych postaramy się odpowiedzieć na pytanie, postawione na początku tego rozdziału, znajdziemy co następuje:

1) Polaryzacja katodowa jest tylko w pierwszych 2—3 minutach po zamknięciu prądu polaryzującego, zależną od jego trwania. Wyjątek stanowią wygładzone katody platynowe, które osiągają stałą wartość dopiero po 10 do 15 minutach,

2) Istotny wpływ na wielkość polaryzacji katodowej wywiera natężenie prądu, lub opór wewnętrzny i zewnętrzny łańcucha elektrolizującego. Przytem polaryzacja katodowa maleje wraz z rosnącym oporem zewnętrznym, aż do pewnej granicy, która dla wygładzonych katod platynowych (2 cm.²) wynosi — 0,180 wolt. I analogicznie, w miarę jak rośnie opór wewnętrzny łańcucha głównego, polaryzacja katodowa opada.

¹⁾ Wied. Ann. 10, 348. 1880 i 12, 290. 1881.

3) Zależność polaryzacji katodowej od wielkości katod rtęciowych, a także gęstości prądu, była zauważona tylko przy stosunkowo niższej sile elektrobodźczej prądu głównego. Przy wyższej sile elektrobodźczej łańcucha polaryzującego (przy 3,3 volt.) są wartości P_H dla wielkiej i małej katody rtęciowej prawie identyczne.

CZĘŚĆ III. Katody stałe.

Jeżeli przyjmujemy, że przyczyna polaryzacji w woltametrze tkwi w wydzielaniu się na elektrodach jonów działających elektromotorycznie, to polaryzacja wywołana przez wydzielanie się wodoru (przy równych zresztą okolicznościach) powinna być w ogólności niezależną od natury chemicznej elektrod, lub też zauważone wartości polaryzacji katodowej winny być równe różnicy potencjalnej między wodorem i elektrolitem. Tak jednakże nie jest. Liczne badania okazały, że pojedyncze metale okazują różne wartości polaryzacji katodowej (także polaryzacji anodowej)¹⁾.

Przyczyna tej niezgodności doświadczeń z naszym założeniem, mogła, prócz innych mniej znaczących okoliczności, tkwić może głównie w tem, że 1) jony wydzielone przy elektrolizie (także sam elektrolit) działają na katodę, przyczem mogą powstawać prądy koncentracyjne, przeszkadzając działaniu. 2) że przy idealnych katodach, które ani nie rozpuszczają się w elektrolicie, ani nie pochłaniają wydzielającego się wodoru, mogła mieć wpływ budowa powierzchni, przez co rozumieć należy natężenie, z jakim jony wodoru przylegają do rozmaitych powierzchni katod. Odpowiednio do tych zastrzeżeń, przy doświadczeniach z katodami stalemi stosowaliśmy raz katody platynowe, które praktycznie nie zostają rozpuszczone przez $1/10$ n. kwasu siarkowego, lecz jak wiadomo, okładują silnie wódór, innym znów razem płytki srebrne, które, praktycznie mówiąc, ani nie ulegają działaniu kwasu siarkowego, ani też nie okładują wodoru²⁾. Zmienialiśmy przytem równocześnie w odpowiedni sposób powierzchnie obu tych rodzajów katod stałych. O stosowaniu trzeciego metalu stałego — metalu W o o d a, mówić będę w drugim dziale rozprawy, gdzie opisana będzie równocześnie polaryzacja katodowa w płynnym metalu W o o d a.

§ 1. Doświadczenia z katodami platynowymi.

Co się tyczy samego przebiegu polaryzacji katodowej przy użyciu elektrod platynowych w wodzie zakwaszonej, to prace dawniejsze podają naj-

¹⁾ Porównaj poprzednio cytowane prace Beetza, Streinitza, Frommego i Piraniego.

²⁾ Według doświadczeń Melsensa Ann. chim. phys. (3) 8,205 — absorbuje jedna objętość srebra 0,516 objętości wodoru.

rozmaitsze wartości¹⁾. Źródła błędów, prócz powodów omówionych lub wskazanych we wstępie i w doświadczeniach przedwstępnych, mogły tkwić jak wspomniano, w budowie powierzchni elektrody platynowej. Z tego powodu badaliśmy przy zupełnie równych okolicznościach, po kolei przebieg polaryzacji katodowej, używając: 1) Bardzo starannie wygładzonych, zwierciadlano gładkich płytek platynowych, 2 cm.², 0,2 mm. grubych. 2) Platynowanych płytek, które przygotowaliśmy z opisanych powyżej przez pokrycie warstwą czerni platynowej. 3) Porysowanych katod — Pt; początkowo gładka powierzchnia płytki była za pomocą ostrego noża we wszystkich kierunkach równomiernie porysowana. 4) Katody, pokrytej cienką warstwą gąbki platynowej (Platingrau) — była to płytka Pt, przedtem starannie platynowana, a następnie wyżarzona.

W tablicy IV (str. 78) zestawiono wyniki spostrzeżeń, a załączona fig. 4 przedstawia graficznie przebieg polaryzacji katodowej we wszystkich czterech wypadkach. W tej i następnych tablicach oznacza „E. K.” siłę elektrobodźczą stosu termoelektrycznego, wytwarzającego prąd polaryzujący; „ P_H ” — odpowiednie różnice potencjalne (polaryzacją katodową) na katodzie, „ Δ ” — oznacza różnicę dwóch po sobie następujących wartości siły polaryzującej, „d” — różnicę odpowiednich wartości polaryzacji katodowej.

Dodamy na koniec, iż wielkości „E. K.” są przeciętnymi z pomiarów robionych przed i po doświadczeniu, a „ P_H ” — przeciętną z kilku w pewnym przeciągu czasu zauważonych wartości.

Z tablicy tej wynika co następuje:

Najwyższą różnicą potencjalną na katodzie przy równej sile prądu głównego (okrągu 3,2 volt) okazują płytki platynowe porysowane: + 0,628 volt, od których różnią się tylko mało gładkie katody platynowe: + 0,605 volt., następnie idą pokryte gąbką platynową z wartością: + 0,538 volt.; a w końcu zauważyłem najmniejszą różnicę potencjalną około 0,300 volt. przy platynowanych katodach platynowych. Te zjawiska są uwarunkowane przez różne co do siły utajenie wodoru w powierzchnię płytek niejednakowej budowy, a stąd i przez rozmałą koncentracją jonów — H¹⁾. Płytki platynowa, gładka lub pokryta zbitą platynową gąbką, pozwalają tylko na bardzo powolny przystęp jonów wodoru do wnętrza katody. Porysowanie powierzchni wygładzonej, według powyższych doświadczeń, zdaje się nie tylko nie ułatwiać wnikanía, lecz przeciwnie powierzchnia płytek platynowych przez miejscowo wywarty nacisk przy rysowaniu ostrym nożem, stawała się jeszcze

¹⁾ Porównaj odpowiednie zestawienie w Wiedemanna „Elektrizität”. II. p. 695.

²⁾ Porównaj Ostwald „Lehrbuch. der allg. Chemie” (2 Aufl) II. 1. 984.

TABLICA IV.
Katody platynowe.
2 cm² 0,2 mm. gruba w 1/10 n. H₂SO₄.

I. Katoda polerowana					II. Katoda platynowana					III. Katoda porysowana					IV. Katoda pokryta gąbką platynową				
Nr	E. K.	Δ	$P_{(H)}$	Δ	E. K.	Δ	$P_{(H)}$	Δ	E. K.	Δ	$P_{(H)}$	Δ	E. K.	Δ	$P_{(H)}$	Δ			
1	1,635	87	0,385	55	1,401	69	0,240	8	2,416	59	0,150	40	2,294	90	0,065	62			
2	1,722	192	0,330	160	1,509	86	0,282	14	2,475	60	0,190	25	2,483	65	0,157	48			
3	1,814	64	0,170	30	1,616	52	0,218	8	2,535	60	0,215	65	2,535	76	0,175	35			
4	1,914	52	0,140	30	1,698	84	0,210	18	2,568	68	0,280	65	2,634	66	0,210	38			
5	2,030	78	0,110	30	1,782	88	0,197	13	2,668	75	0,318	37	2,700	60	0,205	37			
6	2,085	52	0,080	25	1,870	50	0,184	13	2,745	67	0,365	37	2,869	40	0,265	35			
7	2,100	80	0,035	35	1,920	67	0,175	20	2,800	90	0,395	33	2,945	66	0,300	35			
8	2,240	65	0,020	34	1,967	38	0,165	9	2,810	72	0,425	22	2,985	70	0,355	37			
9	2,345	65	0,014	36	2,025	60	0,150	5	2,892	76	0,430	38	3,030	85	0,382	43			
10	2,370	65	0,050	50	2,085	50	0,136	15	3,058	50	0,450	25	3,100	70	0,405	46			
11	2,435	69	0,100	51	2,135	50	0,120	15	3,108	74	0,475	38	3,146	46	0,438	46			
12	2,504	84	0,181	49	2,185	105	0,105	35	3,182	70	0,513	62	3,166	70	0,456	46			
13	2,585	84	0,200	5	2,290	75	0,070	35	3,252	72	0,565	33	3,235	75	0,500	40			
14	2,604	59	0,205	5	2,380	75	0,036	34	3,324	72	0,585	33	3,310	75	0,500	40			
15	2,663	16	0,233	42	2,455	45	0,008	27	3,365	61	0,628	24			0,538	38			
16	2,730	65	0,275	42	2,510	45	0,025	17											
17	2,795	70	0,315	40	2,565	45	0,045	17											
18	2,871	64	0,360	40	2,693	77	0,075	20											
19	2,935	45	0,390	43	2,680	77	0,075	20											
20	2,980	70	0,405	43	2,760	65	0,100	25											
21	3,030	50	0,450	45	2,815	65	0,135	15											
22	3,100	58	0,475	25	2,871	71	0,160	17											
23	3,158	80	0,510	35	2,942	65	0,177	13											
24	3,238	92	0,555	45	3,041	44	0,190	17											
25	3,298	92	0,605	45	3,097	55	0,215	25											
26	3,320	92	0,655	45	3,116	75	0,215	26											
27	3,410	90	0,685	48	3,193	77	0,241	39											
28			0,633		3,296	108	0,280	20											
29					3,354	58	0,300												

Grubo drukowane litczy oznaczają siłę elektrodołączoną lub polaryzacyjną, przy której można było dostarczać prąd w szkiełku wolodru.

Grubo lutowane linijki oznaczają siłę elektrobodźczą lub polaryzację, przy której można było dostrzec pierwsze banki wodniste.

gęstszą, jeszcze więcej ściśniętą i nieprzenikliwą, albowiem wartości polaryzacji katodowej przy katodzie porysowanej są przy odpowiedniej sile elektrobodźczej prądu głównego większe, aniżeli dla katody wygładzonej. Przeciwnie platynowana powierzchnia katody platynowej miękką, bardziej plastyczną, nie przeciwstawia tak wielkiego oporu wnikaniu jonów wodoru; w związku zaś z tem i koncentracja kationu jest o wiele mniejsza, niż poprzednio, a tem samem różnica potencjalna między H i elektrolitem jest mniejszą.

Według powyższych doświadczeń wywiera budowa powierzchni katod także działanie dla oka widoczne na wywiązanie się wodoru. Przy wygładzonych katodach platynowych spostrzeżono pierwsze banki wodoru przy sile elektrobodźczej elektrolizującego stosu równej 1,914 volt (odpowiednio $P_{(H)} = -0,174$); przy katodach platynowanych już przy E. K. = 1,782 (odpowiednio $P_{(H)} = -0,197$).

Przebieg polaryzacji katodowej przy wszystkich czterech płytkach uwidocznia fig. 4, (str. 80). Odciętami są wymierzone wartości siły elektrobodźczej polaryzującego stosu termoelektrycznego we voltach, rzędnymi różnice potencjalne, zauważone na katodzie, we voltach.

Krzywa I przedstawia graficznie przebieg polaryzacji przy katodzie platynowanej, krzywa II przy wygładzonej, krzywa III przy katodzie porysowanej, krzywa IV przy katodzie platynowej, pokrytej gąbką platynową. Stały wzrost wartości polaryzacji katodowej, przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu polaryzującego, jest charakterystyczny dla wszystkich czterech katod; i jakkolwiek przekroczono wartości siły elektrobodźczej prądu głównego = 2,4/2,4 volt., podaną przez poprzednich badaczy ¹⁾, jako odpowiadającą maximum polaryzacji ($P_{(H)}$ i P_0) gładkich platynowych elektrod, to jednak nie mogliśmy osiągnąć stałej wielkości $P_{(H)}$. Nie widać nawet żadnego dążenia, — które ujawniłoby się zresztą nachyleniem krzywych do odciętej, — na zasadzie którego można byłoby powiedzieć, że z dalszym wzrostem E. K. prądu głównego, linie I, II, III i IV byłyby równoległymi do odciętej, lub, co na jedno wychodzi, polaryzacja katodowa byłaby wielkością niezmienną. Bardzo wyraźnie można spostrzedz na fig. 4 związek funkcjonalny, zachodzący między budową powierzchni a wielkością i przebiegiem polaryzacji katodowej. Najniżej, odpowiednio do najniższych wartości $P_{(H)}$ leży krzywa, przedstawiająca przebieg polaryzacji przy katodach platynowanych (krzywa I), później idzie dla katody (krzywa IV), pokrytej gąbką platynową, w której bezpośrednim sąsiedztwie biegnie krzywa II — wygładzona (katoda Pt). Najwyżej, zgodnie z wysokimi wartościami $P_{(H)}$ leży krzywa, wyobrażająca przebieg polaryzacji katodowej przy płytce platynowej porysowanej — krzywa III:

¹⁾ Porównaj poprzednio cytowane prace Poggendorffa, ?

ściach wolta, które na elektrometrze kapilarnym mogły być wprawdzie oznaczone, ale nie wprost odczytane, to jesteśmy upoważnieni twierdzić, że związek ten najwięcej odpowiada faktom.

Daleko bardziej skomplikowanymi są zjawiska zachodzące przy przebiegu polaryzacji katodowej dla wygładzonej katody platynowej. Krzywa II, odpowiednio do wahań wartości $P_{(H)}$, zauważonych przy poszczególnych doświadczeniach, jest tu linią wielokrotnie łamaną. Wznosi się ona naprzód—aż do siły elektrobodźczej polaryzującego prądu równej 1,914, gdzie właśnie zauważono pierwsze bańki wodoru,—stromo do góry, by później zgiąć się ku dołowi i w kierunku dostatecznie i jednostajnie prostolinijnym dojść do pola dodatniego. Tu, przypuszczalnie, wskutek nieregularnej okluzji wodoru, chyli się raz do odciętej, inną razą do rzędnej, aż w końcu od punktu odpowiadającego sile elektrobodźczej 3,100 wolt, której różnica potencjalna na katodzie = + 0,475 wolt, poczyna biec do góry prostolinijnie. Odtąd można zauważyć pewną równomierność, skutkiem której $p_2 - p_1$ wynosi trochę więcej niż połowa $E_1 - E_2$ (porównaj ostatnich 5 doświadczeń w tablicy IV 1.), zatem niespełna $d = 1/2 \Delta$, (dokładniej $d = \frac{\Delta}{2,07}$).

Przy porównaniu obu krzywych I i II, które odtwarzają przebieg polaryzacji katodowej przy katodach platynowanych oraz wygładzonych platynowych, spostrzega się, że jakkolwiek wydzielanie się wodoru na katodach platynowanych poczyna się przy niższej sile elektrobodźczej stosu termoelektrycznego, niż przy wygładzonych (przy platynowanych jest E. K. = 1,782, przy wygładzonych = 1,914), to odwrotnie działanie dodatnio naładowanych jonów wodoru okazuje się wcześniej na wygładzonych, już przy E. K. = 2,305 wolt, niż na katodach platynowanych, gdzie dodatni ładunek pokazuje się dopiero przy sile elektrobodźczej słupa = 2,510 wolt. To zjawisko potwierdza nasze poprzednio wypowiedziane zapatrywania, według których platynowane powierzchnie platynowe zagęszcza stosunkowo łatwiej wodor, niż wygładzone, lub też, że koncentracja H-jonów jest większa na wygładzonych, niż na platynowanych katodach platynowych.

Przyrost różnic potencjalnych, przy podnoszącej się sile elektrobodźczej prądu głównego na katodzie platynowej pokrytej gąbką platynową (krzywa III) jest tylko początkowo do E. K. = 2,634, szybki; odtąd zauważyć można lekkie zgięcie ku dołowi; przy dalszym zaś podniesieniu się siły elektrobodźczej stosu termoelektrycznego uwidocznia się dokładnie równomierny przebieg krzywej. W tej ostatniej części krzywej dadzą się sformułować związki między $P_{(H)}$ a E. K. stosu za pomocą równania analogicznego do równania dla katod platynowanych, tak, że: $p_2 - p_1 = \frac{E_1 - E_2}{2}$, czyli $d = 1/2 \Delta$. (dokładnie $d = \frac{\Delta}{1,88}$). (Porównaj odpowiednie wartości na

tablicy IV 4). Czynniki $1/2$ pochodzi tu prawdopodobnie od słabszej zdolności zagęszczania wodoru przy katodach, pokrytych gąbką platynową.

Przeciwnie krzywa III (tablica IV 8) która ma przedstawiać związek między $P_{(H)}$ a siłą elektrobodźczą łańcucha elektrolizującego, przy porysowanej katodzie platynowej nie daje w żadnym razie równomierności, jest bowiem wielokrotnie i silnie łamaną. Ze stałego pochylenia się ku krzywej II (katoda Pt wygładzona) można wniesć z prawdopodobieństwem, że przy dostatecznie wysokiej sile elektrobodźczej prądu głównego, obie krzywe zejdą się ze sobą.

Aby ułatwić ogólną dyskusję doświadczeń, zestawimy tu krótko wyniki badań z płytkami platynowymi.

1) Katody z płytek platynowych okazują, stosownie do budowy powierzchni, rozmaite wartości polaryzacji katodowej. Najniższe wartości mają katody z płytek platynowych platynowanych; po nich idą katody, pokryte gąbką platynową, wreszcie wygładzone, lub wygładzone i porysowane, które okazują najwyższe różnice potencjalne na katodzie.

2) Przy żadnej z 4 badanych modyfikacji katod platynowych nie mogliśmy zauważyć maximum polaryzacji, jakkolwiek przekroczono podaną przez poprzednich badaczy wartość siły elektrobodźczej prądu elektrolizującego, odpowiadającej maximum polaryzacji katodowej.

3. Przebieg polaryzacji katodowej układu się najrównomierniej przy katodach, z płytek platynowych-platynowanych, gdzie polaryzacja katodowa jest proporcjonalna do siły elektrobodźczej prądu głównego. Między wzrostem wielkości $P_{(H)}$ a siłą elektrobodźczą prądu głównego istnieje związek ścisły, według którego $d = 1/2 \Delta$, gdzie Δ oznacza różnicę sił elektrobodźczych prądu głównego, kolejno po sobie działających, d zaś różni się różnicą między odnośnymi wartościami polaryzacji katodowej.

Przy katodach wygładzonych, lub wygładzonych, a potem porysowanych płytkach platynowych, nie mogliśmy, aż do pewnej wysokości E. K. prądu głównego, wykryć równomierności prawidłowej w przebiegu polaryzacji katodowej. Zdaje się, że dopiero przy wysokiej sile elektrobodźczej prądu głównego związek $d = 1/2 \Delta$ ma znaczenie dla tego rodzaju katod.

4) Wielkość polaryzacji katodowej, tak przy danej, jak i przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego, jest, ceteris paribus, zależną od zdolności zagęszczania wodoru, od rozmaitych powierzchni platynowych lub też od koncentracji kationów.

§ 2 Doświadczenia z katodami srebrnymi.

Polaryzacja maksymalna elektrod srebrnych przez wodór i tlen w kwasie siarkowym była wielokrotnie mierzona, przyczem oznaczano częścią polaryzacją każdej płytki oddzielnie (Fromme¹⁾ i Streinitz²⁾), częścią polaryzacją obu płytek razem (Pirani³⁾). Osiągnięte rezultaty, wraz z pewnymi właściwościami, zauważonemi przez pojedynczych badaczy, nie są miarodajnymi dla przebiegu polaryzacji katodowej i dla działania powierzchni katod; ponieważ, po pierwsze, wszystkie z wyjątkiem doświadczeń Fromme'a otrzymano za pomocą metody przerywań; powtórze dlatego, że ograniczały się one do gładkich płytek lub drutów srebrnych; po trzecie, że wszystkie miały na celu oznaczenie największych wartości polaryzacji.

Przedstawiony tu szereg doświadczeń z katodami srebrnymi dla powodów, wyłuszczonych na początku niniejszego rozdziału, zestawilem w sposób analogiczny, jak przy katodach platynowych.

Katody srebrne były przygotowane z blachy srebrnej bardzo czystej (t. zw. „Fein-Silber“) w kształcie płytek 2 cm.² powierzchni, 0,2 mm. grubych; były one już to starannie wypolerowane i zupełnie gładkie, już to posrebrzone galwanicznie, już to wreszcie polerowane i porysowane.

Dla uwidocznienia rezultatów porównawczych użyliśmy jak dawniej jako anody drutu platynowego spiralnie nawiniętego a jako elektrolitu użyto 1/10 n H₂ SO₄. W tablicy V-ej zestawiliśmy rezultaty i przedstawiliśmy je graficznie na fig. 5.

Aby bardziej niż na to pozwalała siła prądu stosu termoelektrycznego, podnieść siłę elektrobodźczą łańcucha elektrolizującego, zestawiliśmy na końcu jeszcze kilka doświadczeń ze stosem termoelektrycznym z dołączeniem ogniwa Leclanché.

Według liczb w tablicy V-ej (str. 85) posrebrzenie powierzchni przy katodach srebrnych płytkowych, podobnie jak w poprzednich badaniach z płytami platynowymi, zmniejsza wartości polaryzacji katodowej; wygładzenie, przeciwnie, znacznie powiększa różnice potencjalne *podwyższone*. Wielkości polaryzacji katodowej przy płytkach srebrnych wygładzonych, a nadto porysowanych, różnią się w ogólności tylko mało od odpowiednich wielkości przy katodach srebrnych wygładzonych.

Przy sile elektrobodźczej łańcucha polaryzującego = 4,285 volt wynosi polaryzacja katodowa przy posrebrzonych płytkach srebrnych + 0,898, przy wygładzonych 1,184, przy porysowanych 1,152 volt. Przyczyna tego zjawiska, leży przypuszczalnie tu także w nierównym natężeniu, z jakim rozmaite powierzchnie srebrne zagęszczają, w porównaniu z platyną

¹⁾ loc. cit. ²⁾ loc. cit. ³⁾ loc. cit.

TABLICA V.
Katody srebrne.

2 cm.² pow. 0,2 mm. gruba w 1/10 n. H₂ SO₄.

Nr	I. Katoda polerowana				II. Katoda posrebrzana				III. Katoda podrapana			
	E. K.	Δ	P ₁₀	d	E. K.	Δ	P ₁₀	d	E. K.	Δ	P ₁₀	d
1	1,675	120	0,257	60	1,493	106	0,554	54	1,610	105	0,360	75
2	1,705	130	0,197	104	1,599	116	0,500	100	1,775	113	0,285	95
3	1,925	143	0,083	27	1,715	115	0,400	130	1,888	142	0,190	123
4	2,068	142	0,020	120	1,830	134	0,280	143	2,030	140	0,067	142
5	2,210	131	0,140	85	1,964	118	0,147	117	2,170	162	0,075	113
6	2,341	147	0,225	68	2,082	118	0,037	117	2,392	136	0,188	92
7	2,485	132	0,313	77	2,200	128	0,080	165	2,468	137	0,250	63
8	2,620	133	0,390	88	2,328	134	0,185	165	2,605	120	0,345	67
9	2,753	117	0,478	78	2,462	133	0,275	85	2,725	126	0,410	90
10	2,870	130	0,542	78	2,575	135	0,343	72	2,851	129	0,500	90
11	3,000	150	0,620	70	2,710	105	0,415	65	2,980	158	0,590	108
12	3,150	140	0,690	70	2,815	120	0,490	65	3,148	145	0,698	102
13	3,249	75	0,760	43	2,935	65	0,538	32	3,293	65	0,730	70
14	3,365		0,803		3,000		0,570		3,358		0,800	
Stos termoelektryczny i element Leclanché.												
15	3,000	282	0,638	142	2,828	279	0,465	110	3,010	255	0,590	130
16	3,342	286	0,780	130	3,067	468	0,753	145	3,265	240	0,720	130
17	3,628	342	0,910	135	3,535	238	0,720	58	3,592	245	0,850	108
18	3,970	280	1,045	123	3,773	252	0,778	62	3,770	252	0,958	100
19	4,250	280	1,108	120	4,025	262	0,840	58	4,022	263	1,048	102
20	4,580	365	1,298	112	4,287		0,898		4,287	140	1,150	102
21	4,895		1,400						4,626		1,285	125

Grubo drukowane liczy — oznaczają siłę elektrobodźczą lub polaryzację, przy której zauważono pierwsze bańki wodoru.

wprawdzie nieznaczną, niemniej jednak w tego rodzaju doświadczeniach stwierdzić się tu dającą ilość wodoru.

Zjawisko, widocznego wydzielania się wodoru, potwierdza ten domysł przy posrebrzanej katodzie; porowata, przenikliwa i miękka budowa powierzchni sprawia, że wodór łatwiej wnika, że zatem bańki gazowe później nwidocznią się niż przy obu katodach gładkich. Wystąpienie pierwszych baniek gazowych zauważono u płytek posrebrzanych przy sile elektrobodźczej prądu

głównego równej 2,462 wolt, u wygładzonych lub porysowanych przy 2,341, lub 2,332 wolt.

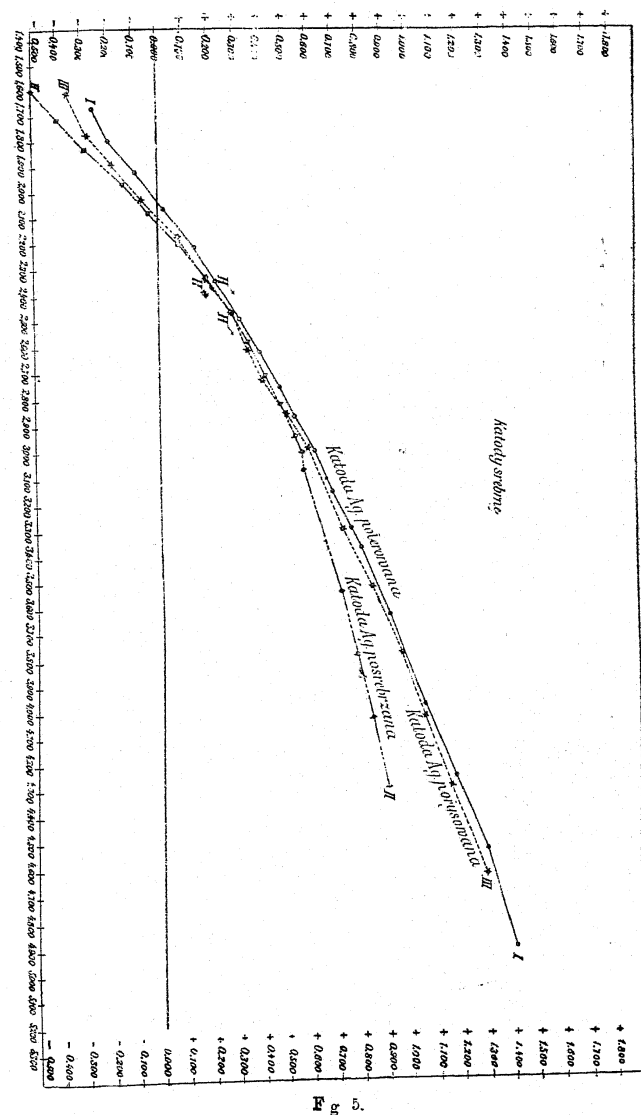
Godną jest uwagi okoliczność, że i tu, jak przy płytach platynowych wartości różnic potencjalnych na katodzie są równe dla wszystkich czterech modyfikacji w chwili widocznego rozkładu wody (w tym przypadku równe są okragło $+0,2$ wolt; przy platynie $-0,8$ wolt). Dla widocznego wydzielania się gazów ważną jest nie siła elektrobodźcza prądu elektrolizującego i nie budowa powierzchni elektrodów, lecz przedewszystkiem przy równej chemicznej naturze elektrodów, wielkość polaryzacji katodowej. Polaryzacji maksymalnej katody srebrnej równej 0,96 wolt, zauważonej przez p. Streinitza przy sile elektrobodźczej prądu głównego równej 2,00 wolt, nie mogliśmy osiągnąć, przy włączeniu nawet siły elektrobodźczej łańcucha polaryzującego równej okragło 4,8 wolt.

Przebieg polaryzacji katodowej, przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego, dla płytek srebrnych jest całkowicie, jak wskazuje fig. 5 (str. 87) podobny do przebiegu na katodach z płytek platynowych; tylko wartości polaryzacji katodowej, odpowiednio do nie tak wyraźnej zdolności okluzyjnej srebra są w ogólności znacznie wyższe. Podkreślić należy fakt, że przy katodach płytkowych srebrnych w porównaniu do płytek platynowych, ujemna część krzywej jest krótsza; to znaczy, że tu udział dodatni różnicy potencjalnej, zachodzącej na miejscu zetknięcia między katodą i elektrolitem i spowodowanej przez różnicę napięć między wodorem i elektrolitem, wcześniej uwidoczni się, niż przy katodach platynowych. Tymaczy się to miejscem jakie zajmuje srebro w elektrochemicznym szeregu metali ²⁾.

Ładunek dodatni ma różnica potencjalna na katodach srebrnych już przy sile elektrobodźczej stosu termoelektrycznego, 2,040 wolt, przy użyciu wygładzonych płytek; przy zaś posrebrzanych 2,220, przy porysowanych 2,078 wolt., przy wygładzonych płytkach platynowych E. K. prądu głównego jest znacznie większą, równą 2,300 wolt., a przy płytkach platynowych $= 2,510$ wolt. Dalszą właściwością katody srebrnej jest to, że ładunek dodatni katody zauważono wcześniej przed wywiązaniem się wodoru; stanowi to nowy dowód prawdziwości wielokrotnie przytoczonego twierdzenia, że elektroliza ma miejsce przy daleko niższej sile, aniżeli ciepło połączenia H i O tego wymaga. W przebiegu krzywych, które mają przedstawiać związek między $P_{(H)}$ a E. K. prądu głównego, można wyraźnie rozpoznać pewną zależność.

¹⁾ Wied. Ann. 32, 128. 1888.

²⁾ Srebro stoi w rzędzie napięć metali w kw. siarkowym o wiele wyżej przed platyną; w tem samym ładuje się w zetknięciu z H_2SO_4 bardziej dodatnio, względnie przechodzi w stan jonów łatwiej, niż platyna. Porównaj Winkelmanna, Elektricität und Magnetismus p. 114.



Jakkolwiek związek między przyrostem polaryzacji katodowej a przyrostem elektrobodźczej siły stosu polaryzującego, według którego, jeżeli „d” oznacza różnicę dwóch kolejno po sobie następujących wartości polaryzacji p_1 i p_2 , a Δ różnicę odpowiednich sił elektrobodźczych E_1 i E_2 , które wywołały polaryzację to związek $d = \frac{1}{2} \Delta$ — ma także i tu znaczenie, zwłaszcza przy wyższych siłach elektrobodźczych prądu głównego. Krzywe nie tworzą tu jednak do góry biegnącej prostej, lecz raczej krzywą, która w polu dodatnim jest bardziej zbliżoną do gałęzi paraboli.

Jeżeli odwrócimy uwagę od części krzywych, dla których polaryzacja katodowa ma jeszcze kierunek ujemny, a uwzględnimy pole dodatnie, to spostrzeżemy, że początkowo wszystkie trzy krzywe przebiegają blisko siebie, co wskazuje równość różnic potencjalnych na rozmaitych powierzchniach katod, obie krzywe II i VI, odnoszące się do katod srebrnych porysowanych i posrebrzanych katod srebrnych przecinają się nawet dwukrotnie. Dopiero od punktu, który odpowiada E. K. prądu głównego około 3,000 volt, krzywa II łamie się ku dołowi, a następnie biegnie ku górze równomiernie.

Przeciwnie krzywe I, III, które uzmysławiają przebieg polaryzacji katodowej przy wygładzonych, równych lub porysowanych, płytkach srebrnych, przebiegają bez widocznych wahań, dalej obok siebie do góry. Z opisanego właśnie przebiegu krzywych I, II i III możemy wniesić, że różnice poszczególnych wielkości polaryzacji katodowej, przy zmiennej sile elektrobodźczej prądu głównego względnie budowy powierzchni katod płytkowych srebrnych, wyrażają się dopiero przy wyższej sile elektrobodźczej łańcucha polaryzującego, niż przy katodach platynowych, co według naszych zapatrywań daje się wyjaśnić różną wielkością zdolności okluzyjnej obu metali i położenia srebra w szeregu elektrycznego napięcia metali.

Jeżeli nie będziemy uwzględniali nierównej zdolności okluzyjnej i rozmaitej natury elektrochemicznej metali i spowodowanej przez to większej wartości polaryzacji przy katodach srebrnych, to wnioski wyprowadzić się dające z tego szeregu doświadczeń z katodami srebrnymi sprowadzają się w istocie rzeczy do tego, o czem mowa była już w poprzednim paragrafie przy płytkach platynowych.

1) Polaryzacja katodowa postępuje z rosnącą siłą elektrobodźczą stosu polaryzującego; przytem różnica między dwiema kolejno po sobie następującymi różnicami potencjalnymi (d) jest nieco większą od połowy różnicy (Δ) między temi elektrobodźczymi siłami, które spowodowały polaryzację katodową ¹⁾.

¹⁾ Dokładnie: dla wygładzonych Ag—katod $d = \frac{\Delta}{2,63}$ dla posrebrzanych $d = \frac{\Delta}{1,95}$.

2) Wartości maksymalnej napięcia potencjalnego na katodzie nie mogliśmy osiągnąć nawet przy pomocy polaryzującej siły elektrobodźczej = 4,800 volt..

3) Budowa powierzchni katody jest przedewszystkiem ściśle związana z zdolnością okluzyjną, a prawdopodobnie także ze stanem rozpuszczenia lub koncentracji jonów H na katodzie, jest przeto przy innych równych w omyłkach, miarodajną dla wielkości polaryzacji katodowej.

Przebieg polaryzacji katodowej nie przedstawia, odpowiednio do stosunkowo mniejszej zdolności okluzyjnej srebra, tak wielkich różnic przy katodach srebrnych posrebrzanych i wygładzonych srebrnych, jak to miało miejsce przy katodach platynowych; wogóle jednak wartości poszczególnych różnic potencjalnych na katodach srebrnych jest większą, niż przy użyciu katod sporządzonych z płytek platynowych, przy tych samych zresztą okolicznościach. Można to było z góry przewidzieć uwzględniając położenie Pt i Ag w szeregu napięcia.

4) Charakterystycznym dla szeregu doświadczeń z katodami z płytek srebrnych było spostrzeżenie, za pomocą którego stwierdzono ładunek dodatni różnic potencjalnych na katodzie już przed ukazaniem się pierwszych baniek wodorowych.

5) Wielkość polaryzacji katodowej w momencie, w którym zauważono wydzielanie się pierwszych baniek gazowych, jest jednakową we wszystkich czterech modyfikacjach katod, jakkolwiek siły elektrobodźcze, które wywołały tę polaryzację, były przy różnych powierzchniach różne.

II.

Doświadczenia z katodami płynnymi.

CZĘŚĆ I.

W s t ę p.

Z badań dawniejszych nad polaryzacją elektrod płynnych przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego należy tutaj wymienić tylko prace p. Streinitza ¹⁾, który mierzył za pomocą metody przerywań polaryzację

¹⁾ Wied. Ann. 33, 465. 1882.

elektrod rtęciowych, obok katod sporządzonych z palladium, złota, platyny, glinu i srebra przy różnych siłach elektrobodźczych polaryzującego łańcucha. Nie omawiamy tu wyników tych badań, gdyż, jak to już zaznaczono wyżej, różnice potencyalne, zmierzone według metody przerywań, nie przedstawiają faktycznego przebiegu polaryzacji katodowej podczas elektrolizy¹⁾. Są to raczej różnice potencyalne; ukazujące się zaraz po przerwaniu prądu głównego odtwarzające niejako już pewien mniej lub więcej stały stan równowagi między metalem napojonym wodorem a elektrolitem. Zauważmy przy tem, że wszyscy badacze, jak Beetz²⁾, Fromme³⁾ i Streinitz (w pierwszej rozprawie Wied. Annal. 17 str. 841), którzy posługiwali się przy pomiarach polaryzacji metodą Fuchsa, nie zauważyli wcale niezmienniej wartości tak polaryzacji katodowej, jak i polaryzacji tlenowej. Wielkości podane przez wymienionych badaczy, jako „polaryzacja maksymalna“, przedstawiają tylko różnice potencyalne na katodzie, spostrzeżone przy najwyższej sile elektrobodźczej łańcuchów polaryzujących, z którymi operowali. Ich dane, różne dla różnej siły prądu głównego, najczęściej jednak niepomiernie wielkie, wywołały nieporozumienia i surową krytykę ze strony zwolennika metody przerywań⁴⁾.

Doświadczenia nasze z katodami płynnymi, stanowiące dalszy ciąg badań z katodami stałymi, odnoszą się, jak to powiedziano we wstępie do działu I-go do: 1) rtęci i amalgamatów rtęciowych cynku, ołowiu i miedzi; 2) do metalu Woda płynnego i stałego.

Porządek doświadczeń pozostał ten sam, jak dawniej (patrz I. „Porządek doświadczeń i metody“), i dla tego tu go nie powtarzamy.

§ 1. Katody rtęciowe z amalgamatów rtęciowych.

Przy oczyszczaniu rtęci przestrzegano wszystkich przepisanych prawideł, tak że można ją było uważać za materiał w zupełności chemicznie czysty. Z rtęci tej, przez rozpuszczenie dokładnie odważonych chemicznie czystych metali: cynku, ołowiu i miedzi, przygotowano odpowiednie amalgamaty: cynkowy i ołowiany zawierał 1% Zn, względnie Pb; miedzi zaś tylko

0,053% Cu, gdyż jak wiadomo miedź łączy się tylko w bardzo małych ilościach i bardzo powoli z rtęcią.

Wszystkie w ten sposób przygotowane amalgamaty tworzyły powierzchnię lśniąca, wolną od szarych brylek i nałotów.

Rtęć i amalgamaty wlewano do opisanego wyżej naczynia szklanego, podobnego do fajki, które w tym wypadku służyło, jako katoda dodatnia i wprowadzano i umocowywano w ogniwie (fig. 2).

Próba chemiczna kwasu siarkowego, odlanego z ogniwa po doświadczeniach z katodami z amalgamatów, nie wskazywała wyraźnych śladów cynku miedzi lub ołowiu. Z tego można być napewno wnioskować, że amalgamaty zachowały podczas całego czasu trwania doświadczeń ten sam skład ilościowy i jakościowy.

Rezultaty doświadczeń z rtęcią i amalgamatami są podane w tablicy VI (str. 92).

Przy rozważaniu wartości liczbowych polaryzacji katodowej badanych przez nas rodzajów elektrod płynnych, spostrzega się, że katody z rtęci i amalgamatu miedzianego od początku okazują wartości, wzrastające równomiernie ze wzrostem siły elektrobodźczej prądu polaryzującego, przeciwnie cynk i ołów aż do pewnej wysokości siły elektrobodźczej prądu głównego dają wartości stałe: cynk + 0,580, a ołów — 0,005 wolt.

Te ostatnie liczby oznaczają różnice potencyalne, jakie zachodzą między odnośnym metalem, w naszym wypadku: cynkiem i ołowiem, a elektrolitem $\frac{1}{10}$ n. kwasu siarkowego, bez uprzedniego przewodzenia prądu polaryzującego. Znalezione na tej drodze wartości dla cynku zgadzają się dobrze z wartościami, znalezionymi w nowszych czasach przez Neumanna¹⁾ za pomocą mierzenia bezpośredniego $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Można przeto uważać polaryzację katodową cynku, przy niskich siłach prądu głównego, za wywołaną przez różnicę napięcia cynku w kwasie siarkowym. Wartości dla $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ wprost z mierzonej nie mogliśmy w odnośnej literaturze znaleźć.

Począwszy od siły elektrobodźczej 2,275 przy amalgamacie cynkowym i 1,915 przy ołowianym różnice potencyalne poczynają na katodzie wzrastać równomiernie, podobnie jak przy rtęci i miedzi wraz ze wzrostem siły prądu.

Analogicznej stałej wartości napięcia potencyalnego między $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$, które wynosi około — 0,585²⁾ nie mogliśmy zauważyć przy katodzie z amalgamatu miedzianego, prawdopodobnie z tego powodu, że oba metale Cu i Hg stoją bardzo blisko w szeregu napięcia oraz z powodu bardzo silnego rozcieńczenia (5 Cu na 10000 Hg), tak że nie można było przy obranym porządku doświadczeń stwierdzić działania jonów miedzi. Jeżeli porównamy poszczególne różnice potencyalne przy najwyższej zastosowanej

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie (2 Aufl) II, 1. 971.

²⁾ Pogg Ann. 92, 432. 1854.

³⁾ Wied. Ann. 33, 80. 1888; 33, 362. 1889; 39, 187. 1890.

⁴⁾ Porównaj Winkelmann Handb. der Physik. III, p. 523.

¹⁾ Zeit. für phys. Chemie 14. 193. 1894.

²⁾ Zeit. für phys. Chemie 14. 193. 1894.

TABLICA VI.
Katody płynne z rtęci i amalgamatów.
2 cm² pow. 0,5 mm. gruba w 1/10 n. H₂SO₄.

Nr	I. Katoda rtęciowa				II. Katoda z amalgamatem cynkowego 1%, Zn.				III. Katoda z amalgamatem ołowianym 1%, Pb.				IV. Katoda z amalgamatem miedziowym 0,05%, Cu.			
	E. K.	Δ	P _m	d.	E. K.	Δ	P _m	d.	E. K.	Δ	P _m	d.	E. K.	Δ	P _m	d.
1	1,420	110	—	82	1,451	110	0,578	0	1,508	140	—	2	1,469	108	0,375	90
2	1,580	145	—	100	1,670	109	0,580	0	1,648	138	0,003	0	1,577	113	0,285	95
3	1,675	118	—	108	1,787	117	0,580	0	1,776	120	0,005	0	1,690	115	0,180	105
4	1,793	138	—	136	1,908	121	0,580	0	1,915	133	0,005	0	1,897	117	0,075	110
5	1,931	157	—	145	2,020	132	0,580	0	2,135	127	0,060	65	2,051	124	0,045	115
6	2,058	150	—	182	2,272	142	0,580	0	2,387	132	0,079	119	2,169	118	0,255	120
7	2,278	108	0,272	108	2,148	124	0,580	0	2,460	123	0,411	132	2,288	109	0,359	124
8	2,386	128	0,380	116	2,272	134	0,580	0	2,570	110	0,516	105	2,397	109	0,463	128
9	2,614	154	0,506	106	2,385	113	0,585	13	2,670	130	0,630	114	2,507	110	0,540	130
10	2,781	153	0,689	93	2,624	124	0,580	38	2,822	122	0,718	88	2,697	121	0,620	80
11	2,916	180	0,783	77	2,723	89	0,583	15	2,993	117	0,803	85	2,824	122	0,700	80
12	3,020	108	0,840	77	2,783	66	0,706	15	3,065	63	0,840	37	2,930	106	0,750	56
13	3,128	104	0,919	39	2,839	66	0,740	21	3,170	105	0,878	62				
14	3,200	108	0,958	21			0,769		3,241	71	0,940	43				
15	3,243	43	1,050	71			0,790		3,265	24	0,984	11				
16	3,286	143	+				+				+					
17			+				+				+					
18	2,970	252	+	141	2,730	228	0,725	135	2,975	239	0,832	131	2,828	242	0,751	131
19	3,222	254	+	134	3,018	240	+	155	3,216	271	1,000	107	3,315	230	1,027	138
20	3,705	254	+	150	3,255	237	0,850	163	3,546	257	1,167	108	3,545	230	1,155	135
21	3,710	265	+	151	3,405	297	1,015	183	3,803	275	1,335	183	3,790	238	1,330	150
22	4,240	285	+	155	3,792	241	1,168	164	4,058	285	1,488	187	4,028	238	1,460	160
23	4,460	313	+	208	4,033	227	1,354	181	4,385	276	1,676	185	4,311	238	1,600	180
24	4,653		+		4,200		1,699		4,611		1,800					

Stos termoelektryczny ogniw o Leclanché.

Tablica grunio podają siły elektrodobędzą lub polaryzacyję, przy której pierwsze banki wodoru zanurzono.

przez nas siłę elektrodobędzą stosu polaryzującego, to w ogólności różnice między poszczególnymi wartościami polaryzacji katodowej są nieznaczne: tak np. przy siłę elektrodobędzą okrągło 4,200 volt. różnica potencjalna na katodzie rtęciowej równa się 1,522, na amalgamacie cynkowym = 1,640, na ołowianym = 1,580, na miedziowym = 1,584 volt. Wystąpienie baniek gazowych zauważono przy następujących siłach elektrodobędzących prądu głównego: dla rtęci i amalgamatu cynkowego przy 1,8 volt. okrągło, przy amalgamacie miedziowym przy 2,00 voltach. przy ołowianym dopiero przy 2,8 volt. Nawet przy pojedynczych doświadczeniach, tak dobrze przed jak i po widocznym rozkładzie wody wzrost polaryzacji katodowej był jednostajny, wartości polaryzacji katodowej, mierzone bezpośrednio po sobie, zgadzały się z sobą dokładnie. a wartość maksymalna polaryzacji katodowej, odpowiadająca każdej poszczególniej siłę elektrodobędzącej układała się natychmiast po zamknięciu prądu głównego. Banki gazowe, przylegające do elektrody pokrywały gęsto powierzchnię, przyczem nigdzie nie spostrzeżono żadnej przeszkody przy pomiarach. Wkrótce po otwarciu prądu głównego znikały banki gazowe, prócz jednej, która często całymi dniami przylegała do najwyżej wzniesionego miejsca katody rtęciowej.

O przebiegu polaryzacji katodowej katod rtęciowych i sporządzonych z poszczególnych amalgamatów i jej właściwości poucza nas załączona fig. 6. (str. 94).

Odwracając uwagę od miedzi, która w rzędzie napięć stoi tak blisko rtęci, że przez zmieszanie obu nie może powstać żadna wyraźna zmiana, można zauważyć, że w przebiegu krzywych cynku i ołowiu w porównaniu z rtęcią przy niższych siłach elektrodobędzących prądu głównego, pewien procent cynku lub ołowiu dołączony do rtęci, wpływa stanowczo na różnicę potencjałów między tą ostatnią a kwasem siarkowym. Krzywe przyjmują wartości ważne jedynie dla odnośnego metalu, przyczem zauważone tu wartości (cynk) zgadzają się z otrzymanymi wprost za pomocą pomiarów tem dokładniej, im metal posiada cechę bardziej dodatnią. Przy cynku aż do siły elektrodobędzącej 2,500 volt, przy ołowiu aż do siły elektrodobędzącej 1,915 volt obie krzywe III i II przebiegają równolegle do odciętej; później wszakże różnica potencjalna wodoru względem kwasu siarkowego bierze górę: obie krzywe zaginają się silnie ku górze.

W dalszym przebiegu (począwszy od punktu, gdzie krzywe II i III zaginają się ku górze) tworzą obie krzywe dla katod z amalgamatów cynkowych i ołowianych linią prostą, która podobnie, jak przy katodach stałych tworzy przeciwprostokątną trójkąta, którego obie przyprostokątne utworzone są z osi współrzędnych. Polaryzacja katodowa jest zatem także i w tym wypadku proporcjonalną do siły elektrodobędzącej prądu głównego i da się wyrazić przez równanie: $P_m = aE + b$ gdzie a i b oznaczają pewne stałe. Tylko przy katodach płynnych współczynnik jest nieco mniejszy, niż przy

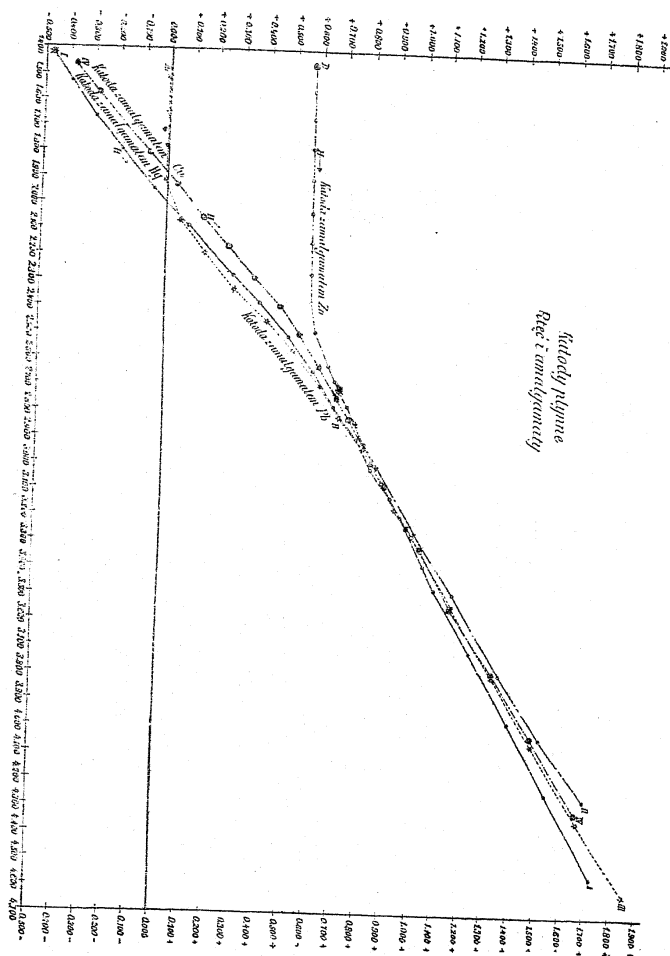


Fig. 6.

katodach stałych platynowych i srebrnych, wynosi on dla katod amalgamatu cynkowego i ołowianego prawie $d = \frac{\Delta}{1,6}$ ¹⁾.

Krzywe, które mają przedstawiać przebieg polaryzacji katodowej przy amalgamacie miedzanym (krzywa IV) i z czystej rtęci (krzywa I), przebiegają początkowo prawie równolegle do siebie; przy tem krzywa katody z amalgamatu miedzanego leży wyżej, aniżeli krzywa katody rtęciowej. Stosownie do tego osiąga też krzywa IV pole dodatnie przy niższej sile elektrobodźczej stosu termoelektrycznego 1,884 wolt, podczas, gdy rtęć (krzywa I) osiąga je pole przy wyższej sile elektrobodźczej równej 2,604 wolt.

W dalszym przebiegu, w miarę tego, jak siła polaryzująca względnie koncentracja jonów wzrasta, zbliżają się obie krzywe I i IV do siebie, równocześnie także i do dwóch innych krzywych III i II, aż w końcu wszystkie cztery, przy sile elektrobodźczej prądu głównego równej 2,900 wolt, bardzo się zbliżają i biegną tuż obok siebie przez całą długość. Prawdopodobnie, zaczyna od-tąd przeważać różnica potencjalna między wodorem a kwasem siarkowym z właściwymi jej stanami przesycenia (małe wahania i zgięcia się tutaj szczególnie widoczne przy katodach z amalgamatów cynkowych i ołowianych). Mierzone tu następnie różnice potencjalne zdają się nasz domysł potwierdzać, gdyż przy sile elektrobodźczej stosu termoelektrycznego równej 2,900 wolt zauważono na katodzie rtęciowej różnicę potencjalną równą 0,788, przy amalgamacie miedzanym równą 0,800, przy cynkowym równą 0,790, wreszcie przy amalgamacie ołowianym 0,796 wolt. Wartości te zgadzają się dokładnie z różnicą potencjalną między H i H₂SO₄.

Przy sile elektrobodźczej prądu głównego równej okragło 3,300 wolt, krzywe, przebiegające dotąd obok siebie, przedstawiające graficznie przebieg zjawiska przy katodach płynnych rozdziela się, przy czem krzywa dla amalgamatu cynkowego zgina się do góry, dla rtęci ku dołowi, natomiast krzywe dla amalgamatu ołowianego i miedzanego przebiegają cały czas w najbliższem sąsiedztwie i dopiero przy stosunkowo wysokiej sile elektrobodźczej lań-cucha polaryzującego można spostrzedz słabe zaginanie się ku górze krzywej katody amalgamatu miedzanego.

I tu, przy doświadczeniach z katodami płynnymi nie udało nam się stwierdzić na katodzie różnicy potencjalnej, nie zmieniającej się z rosnącą siłą elektrobodźczą prądu głównego, tak zwanego „maksimum polaryzacji katodowej“, mimo że we wszystkich przypadkach (także przy amalgamatkach) przekroczyliśmy wysokość siły polaryzującej 2,2 do 2,5 wolt.

¹⁾ Wartości iloczynu waha się między 1,2 i 2,1.

przy której według poprzednich oznaczeń¹⁾ miała zachodzić maksymalna polaryzacja katody rtęciowej.

Co się tyczy wydzielania się wodoru i związanych z nim zjawisk przy przebiegu poszczególnych krzywych, to przy rtęci zauważono wystąpienie pierwszych baniek gazowych wodoru w porównaniu do amalgamatów ołowianych i miedzianych przy niższej sile elektrolizującej, a mianowicie wówczas, gdy różnica potencjalna na katodzie miała jeszcze znak ujemny. To da się objaśnić z jednej strony minimalną zdolnością okluzyjną rtęci w porównaniu z ołowiem i miedzią dla gazów głównie dla wodoru, z drugiej zaś strony położeniem rtęci w szeregu napięć metali (+ Zn, Pb, Cu, Hg); w którym rtęć ma cechę metalu bardziej ujemnego, niż miedź. Położeniem cynku w szeregu napięć da się równocześnie objaśnić fakt, że amalgamat cynkowy wydzielą wodor przy niższej sile elektrobodźczej, niż czysta rtęć, (amalgamat Zn wydzielą wodor przy 1,781, a Hg przy 1,798 volt).

Przy katodach z amalgamatu ołowianego, zgodnie ze znaczną zdolnością okluzyjną wodoru, zauważono pierwsze banieki gazowe dopiero przy sile polaryzującej 2,822 volt, jakkolwiek ołów, jako metal rozkładający wodę, posiada cechę daleko bardziej dodatnią, niż miedź i rtęć.

W końcu przy katodach z amalgamatu miedzianego można było stwierdzić widoczne wydzielanie się wodoru przy 2,051 volt, już gdy ustaliła się dodatnia różnica potencjalna. Różnica wysokości sił elektrolizujących w chwili, w której wodor zaczyna się wydzielać, jest przy rtęci i miedzi stosunkowo wielki (około 0,3 volt.).

Związki między siłami polaryzującymi i odpowiednimi jej wartościami polaryzacji katodowej, które wyprowadziliśmy dla amalgamatów cynkowych i ołowianych, mają także znaczenie dla amalgamatu miedzianego i rtęciowego. Współczynnik n w wyrażeniu $d = \frac{\Delta}{n}$ jest we wszystkich przypadkach równy przybliżeniu 1,6 (liczby wahają się między 1,52 i 1,77).

A więc zależność funkcjonalna wielkości polaryzacji od wielkości siły polaryzującej jest we wszystkich czterech przez nas badanych modyfikacjach katod płynnych jednakową²⁾.

Porównując nasze poprzednie badania nad polaryzacją katod stałych z wyżej opisanymi doświadczeniami widzimy, że katody stałe różnią się od płynnych tem, iż różnice potencjalne na ostatnich przy porównać się dają-

¹⁾ Porównaj Winkelmann Handb. der Physik III. 527.

²⁾ Ścisłe dla katod rtęciowych $d = \frac{\Delta}{1,50}$ dla Cu amalg. $d = \frac{\Delta}{1,52}$ dla Pb-amalg.
 $d = \frac{\Delta}{1,55}$ i dla Zn-amalg. $d = \frac{\Delta}{1,77}$.

cych okolicznościach, szczególnie przy wyższych siłach elektrobodźczych, krótko przed i po rozpoczęciu widocznego rozkładu wody daleko szybciej rosną, niż przy pierwszych, tak że wogóle różnice potencjalne na płynnych katodach przy wyższych siłach elektrolizujących, są znacznie większe, niż przy katodach platynowych i srebrnych. Przytem badane przez nas cztery rodzaje katod płynnych, stosownie do położenia amalgamowanego metalu w szeregu napięcia, wykazywały przebieg różny oraz różne wartości polaryzacji katodowej; im metal amalgamowany był bardziej dodatni, tem wyższe były różnice potencjalne na katodzie.

Jeżeli teraz wszystkie dotąd badane przez nas metale uporządkujemy według ich rosnących wartości polaryzacji, otrzymamy szereg następujący: platyna, srebro, rtęć, miedź, ołów, cynk t. j. szereg, który zgadza się z szeregiem napięć voltaicznych.

Z powyższego wynikać się zdaje, że na przebieg i wielkość polaryzacji katodowej główny wpływ wywiera natura elektrochemiczna metali, ich charakter więcej lub mniej dodatni, oraz, to, że działanie budowy powierzchni może mieć znaczenie tylko przy pewnych okolicznościach. Dla sprawdzenia tego domysłu przedsięwzięto szereg doświadczeń z metalem Wooda, który raz, jako metal stały dostarczał powierzchni nierównej, porysowanej, chropowatej, innym razem w stanie stopionym miał powierzchnię nadzwyczaj gładką, lśniącą, podobną do rtęciowej.

§ 2. Doświadczenia z katodami z metalu Wooda.

Jak wiadomo, metal Wooda jest stopem, składającym się z 50 części bizmutu, 15 części cyny, 25 części ołowiu, 10 części kadmu. Metal użyty przez nas topniał przy 75,0° C do 75,5° C, a punkt krzepnięcia był stale umieszczony przy 68,0° C.

Przy doświadczeniach z katodą stałą, wytopiono naprzód metal, następnie wiano go w naczynie, podobne do fajki (fig. 3), gdzie krzepnął dopiero po pewnym czasie; powierzchnia katody tworzyła płaszczyznę promieniowo porysowaną, w środku nieco wpadniętą, chropowatą, matowo-błyszącą.

Podczas doświadczeń z metalem płynnym Wooda, umieszczono opisaną wyżej ogniwo voltametrowe (fig. 2) w wielkiej zlewce szklanej, napełnionej wodą gorącą, której temperatura utrzymywaną była stale od 75° do 80°.

Aby uniknąć odparowania rozcieńczonego kwasu siarkowego w voltametrze, a przez to zmiany koncentracji, wiano na to oliwy parafinowej, która jak przekonano się przedtem żadnych nie powoduje przeszkód.

Przedewszystkiem musiano odpowiedzieć na dwa pytania ważne w tych doświadczeniach: 1) jak działa podwyższenie temperatury (przy równych innych okolicznościach) na wielkość polaryzacji katodowej? i 2) jak przebiega polaryzacja katodowa w chwili gdy metal przechodzi ze stanu stałego w stan płynny?

Aby móc odpowiedzieć na pierwsze pytanie, starałem się zbadać przebieg i pojedyncze wartości polaryzacji katodowej katody rtęciowej przy rosnącej sile elektrobodźczej polaryzującego stosu termoelektrycznego dla temperatur od 75° do 80° C i porównać z wartościami polaryzacji katodowej przy zwykłej temperaturze, podanemi w poprzednim paragrafie.

Porządek doświadczeń, pozostał jak poprzednio elektrolitem był 1/10 n. kwas siarkowy; anodą — spiralny drut platynowy, ogniwem naczynie wolframowe w łaźni wodnej (pokład oliwy parafinowej ochraniać rozcieńczony kwas siarkowy resp. wodę w łaźni wodnej od parowania).

Podajemy wartości, zauważone przy równej sile polaryzującej a przy różnych temperaturach:

TABLICA VII.

Nr	Siła polaryzująca	Różnice potencyalne na katodzie rtęciowej		Różnica
		przy 17—20° C.	przy 79—87° C.	
1	1,540 volt	— 0,372 volt	— 0,380	— 8
2	1,736	— 0,232	— 0,190 ¹⁾	+ 42
3	1,880	— 0,112 ¹⁾	— 0,050	+ 62
4	1,993	— 0,025	+ 0,080	+ 115
5	2,400	+ 0,385	+ 0,466	+ 81
6	3,250	+ 0,982	+ 1,007	+ 25
7	4,240	+ 1,546	+ 1,570	+ 24
8	4,553	+ 1,734	+ 1,758	+ 24

¹⁾ pierwsze wystąpienie baniek gazowych.

Wynikiem tych badań jest, że podwyższenie temperatury spowodowało podwyższenie różnic potencyalnych na katodzie. Przy tem działanie temperatury podnosi się wraz z postępującą siłą polaryzującą, dopiero przy sile elektrobodźczej = 3,250 volt współczynnik temperatury jest stałym i niezależnym od siły łańcucha polaryzującego i wynosi on dla jednego stopnia Celsjusza około 0,0003 volt.

Wpływ temperatury na wielkość polaryzacji katodowej jest w tym wypadku analogiczny do działa-

nia ciepła na wielkość różnic potencyalnych między metalem a elektrolitem.

Rezultat ten jest w sprzeczności z zachowaniem się polaryzacji katodowej katod platynowych przy temperaturze podwyższonej, gdyż według poprzednich badań Poggendorffa ¹⁾, Beetza ²⁾, Robinsona ³⁾, Crovy ⁴⁾, Schmidta ⁵⁾, Herwiga ⁶⁾ i Drapera ⁷⁾ podwyższenie temperatury sprawia zmniejszenie się polaryzacji i to obu elektrod platynowych. Kilka doświadczeń z katodą platynową przekonało a słuszności tego twierdzenia; przeciwnie kilka doświadczeń z katodami srebrnymi dało wartości mało różniące się. Z podwyższeniem temperatury podnosiły się różnice potencyalne na katodzie w mierze zaledwie spostrzegalnej. Ta właściwość oraz inne omówione wzmocniły w nas przekonanie, że właśnie elektrody z platyny i innych metali pochłaniających lub okłudujących gaz nie nadają się do badania istoty polaryzacji galwanicznej z powodu procesów okłuzji lub pochłaniania, przebiegających równolegle ze zjawiskami polaryzacji.

Aby móc odpowiedzieć na drugie pytanie, odnoszące się polaryzacji przy topnieniu lub krzepnięciu metalu Wooda, wstawiliśmy ogniwo wolframowe z katodą ze stałego metalu Wooda w ogrzaną przedtem łaźnię wodną i mierzyliśmy różnice potencyalne na katodzie, wodę zaś ogrzewaliśmy do 80°, nieco ponad temperaturę topnienia metalu Wooda. Odwrotnie przy powolnem stałem oziębianiu wody aż do około 60° C. i równocześnie mierzenie polaryzacji katodowej, można było zauważyć możliwe zmiany różnic potencyalnych na katodzie przy krzepnięciu metalu.

W tablicy VIII A. i B. podajemy zauważone wartości:

TABLICA VIII.

A.			B.		
Siła polaryzująca	Temperatura	Polaryzacja katodowa	Siła polaryzująca	Temperatura	Polaryzacja katodowa
1,614 volt.	76° C.	+ 0,214	2,028 volt.	78° C.	+ 0,765
	72°	0,215		77°	0,765
	73°	0,215		74°	0,764
	74°	0,214		72°	0,766
	74,5°	0,215		70°	0,765
	75°	0,214		69,5°	0,765
	75,5° *)	0,214		69,0°	0,764
	76°	0,215		68,5° **)	0,765
	76,5°	0,215		68,0°	0,765
	77°	0,214		67,5°	0,766
*) Metal topnieje.	80°	0,214	**) Metal krzepnie.	66°	0,765
				62°	0,766

¹⁾ Pogg. Ann. 61, 619. 1844; 70, 198. 1847. ²⁾ Pogg. Ann. 79, 109. 1850.
³⁾ Trans. Soc. Ac. 21, 297. 1848. ⁴⁾ Ann. d. chem. phys. (3) 68, 435. 1863. ⁵⁾ Pogg. Ann.
107, 561. 1859. ⁶⁾ Wied. Ann. 11, 661. 1880. ⁷⁾ Phil. Mag. (5) 25, 451. 1888.

Jak widać z tych liczb, wartości polaryzacji w chwili, gdy metal Wooda topnieje lub krzepnie, pozostają bez zmiany.

Wartości polaryzacji katodowej nie okazały także i wtedy żadnej różnicy, gdy przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego podwyższano równocześnie temperaturę aż do punktu topnienia metalu Wooda, lub zniżano ją do punktu krzepnięcia. Załączona Fig. 7, przedstawia graficznie przebieg krzywej krótko przed i po stopieniu katody (krzywa I) lub krótko przed i po skrzepnięciu.

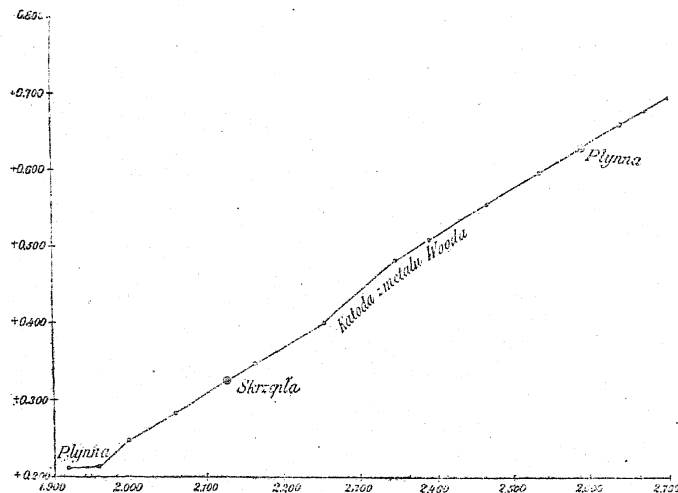


Fig. 7.

Po tych doświadczeniach wstępnych przeszliśmy do właściwych doświadczeń: do mierzenia polaryzacji katodowej stałego i płynnego metalu Wooda przy rosnącej sile elektrobodźczej prądu głównego.

Obok pomiarów różnic potencjalnych na stałej i płynnej katodzie z metalu Wooda, zestawiliśmy także w tablicy IX-ej (str. 101), szereg spotrzążonych wartości polaryzacji katody rtęciowej przy wyższej temperaturze.

Figura 7 otwiera graficzne pojedyncze tablice.

Podobnie jak przy katodach z amalgamatów aż do wysokości siły polaryzującej równej przy stałej katodzie z metalu Wooda = 2,170 volt., przy płynnej = 2,160 volt., różnice potencjalne mają wartość stałą dla metalu stałego = + 0,235 volt., dla płynnego + 0,211 volt., te ostatnie liczby

TABLICA IX.

Katody z metalu Wooda.
2 cm² pow. 0,5 mm. gruba w $\frac{1}{10}$ n. H₂ SO₄.

Nr	I. Katoda z stałego metalu Wooda				II. Katoda z ciekłego metalu Wooda				III. Katoda z rtęci			
	E. K.	A	P(m)	d.	E. K.	A	I(m)	d.	E. K.	A	P(m)	d.
1	1,435	96	0,227	+	1,430	140	0,210	0	1,540	75	0,380	81
2	1,531	98	0,229	+	1,540	98	0,210	+	1,515	122	0,299	109
3	1,620	137	0,235	+	1,638	121	0,212	+	1,737	128	0,190	140
4	1,700	135	0,237	+	1,759	126	0,210	0	1,865	128	0,090	130
5	1,805	140	0,235	+	1,885	134	0,210	+	1,993	126	0,080	130
6	1,935	138	0,235	+	2,019	141	0,212	53	2,119	139	0,210	130
7	2,070	140	0,253	+	2,160	138	0,265	95	2,298	141	0,346	129
8	2,288	132	0,330	+	2,298	176	0,360	99	2,349	144	0,166	101
9	2,420	140	0,413	+	2,444	175	0,460	111	2,540	105	0,148	74
10	2,560	127	0,513	+	2,619	159	0,570	90	2,645	139	0,448	85
11	2,687	119	0,586	+	2,778	114	0,669	75	2,784	119	0,793	67
12	2,806	173	0,671	+	2,892	128	0,735	73	2,963	137	0,900	80
13	2,980	147	0,790	+	3,020	108	0,808	76	3,040	121	0,880	78
14	3,127	84	0,840	+	3,128	116	0,881	76	3,161	77	0,958	42
15	3,211	67	0,890	+	3,244	69	0,960	50	3,298		1,000	
16	3,278		0,977	+	3,343		1,010					
Śrup termoelektryczny plus ogniwo Leclanché.												
17	2,975	250	0,790	+	3,009	251	0,800	165	2,970	952	0,839	141
18	3,225	263	0,936	+	3,210	263	0,965	188	3,222	331	0,980	138
19	3,488	250	1,064	+	3,493	260	1,163	182	3,476	334	1,118	137
20	3,768	235	1,265	+	3,763	267	1,335	169	3,710	325	1,265	150
21	3,983	262	1,433	+	4,030	240	1,501	148	3,975	335	1,415	155
22	4,253	315	1,603	+	4,270	311	1,652	207	4,240	310	1,570	188
23	4,570		1,803	+	4,581		1,859		4,550		1,758	

Liczby grubo drukowane oznaczają siłę elektrobodźczą resp. polaryzacyjną, przy której pierwsze banki woltu zanikają.

przedstawiają znowu wartości, które przybiera metal najbardziej dodatni, znajdujący się w stopie Wooda metal, kadm. względem $\frac{1}{10}$ n. H₂ SO₄.

Nieco mniejsza wartość przy płynnym stopie, jakoteż małe wahania różnic potencjalnych (od 0,227 do 0,337) należy przypisać rozpuszczalności kadmu w rozcieńczonym kwasie siarkowym i związaną z tem zmianą koncentracji jonów kadmu.

Rozpuszczalność kadmu tlomaczy zjawisko, zauważone po dłuższym trzymaniu stałej i płynnej katody w $\frac{1}{10}$ n. H₂ SO₄, mianowicie, że początko-

wa stała wartość była mniejszą prawie 0,190, niż przy świeżem napełnieniu (0,235).

Rzut oka na ostatni szereg doświadczeń zestawionych w tabl. IX doświadczeń przekonywa, że różnice w wielkości polaryzacji przy pojedynczych modyfikacjach katod są przeważnie małymi, różnica między stałą i płynną katodą z metalu Wooda wynosi 0,055 volt., a między metalem Wooda i rtęcią 0,1 volt.

Wystąpienie pierwszych baniek gazowych wodoru zauważono przy płynnym metalu przy sile elektrolizującej nieco niższej (2,160 volt), niż przy stałym (= 1,737 volt.). Związki między siłą elektrobodźczą polaryzującego stosu termoelektrycznego a wielkością polaryzacji katodowej dadzą się także i tutaj wyraźnie rozpoznać z fig. 8 (str. 103) z pomocą podanych pod rubryką: „różnica” wartości liczbowych (tabl. 7).

Polaryzacja jest znowu funkcją liniową siły polaryzującej — rośnie ona stale ze wzrostem siły elektrobodźczej prądu głównego. Odpowiedni współczynnik jest przy płynnym metalu równy prawie 1,46, przy stałym 1,56, zatem mniejszy niż przy rtęci i amalgamatach rtęciowych, lub nie katodach stałych.

Jeżeli jak wyżej, oznaczmy $E_2 - E_1$ przez Δ oraz $p_2 - p_1$ przez d , to dla płynnego metalu Wooda będzie $\frac{\Delta}{d} = 1,46^1$, dla stałego $\frac{\Delta}{d} = 1,56^2$.

Przytem oba współczynniki są o wiele stałszymi, niż przy amalgamatach i rtęci. Jeżeli teraz uwzględnimy temperaturę i zastosujemy odpowiednią poprawkę, to wartości polaryzacji katodowej stałego i płynnego stopu Wooda, zbliżają się jeszcze bardziej; nie schodzą się jednak zupełnie, współczynnik dla katody płynnej będzie wtedy równy 1,48.

Z rysunku widzimy, że począwszy od siły polaryzującej 2,8 volt okrągiło lub od różnicy potencjalnej dla katody płynnej = 0,672, dla stałej = 0,668 volt aż do siły polaryzującej = 3,2 volt., gdzie różnica potencjalna na płynnej katodzie = 0,938 volt a na stałej = 0,936 volt., obie krzywe przebiegają tuż obok siebie, kilkakrotnie przecinając się wzajemnie. Widzimy tu to samo zjawisko, jak przy amalgamatach i katodach rtęciowych, gdzie wszystkie krzywe, które mają przedstawiać przebieg polaryzacji na poszczególnych katodach, zbliżają się do siebie przy wartości siły polaryzującej — bliskiej tej, jaka jest potrzebna — do widocznego rozkładu $H_2 O$.

Przebieg polaryzacji na katodzie rtęciowej przy temperaturze 80° C., jeżeli uwzględnimy wprowadzony wyżej czynnik temperatury, jest identyczny z przebiegiem omówionej właśnie w poprzednim rozdziale krzywej I fig. I katody rtęciowej przy zwykłej temperaturze.

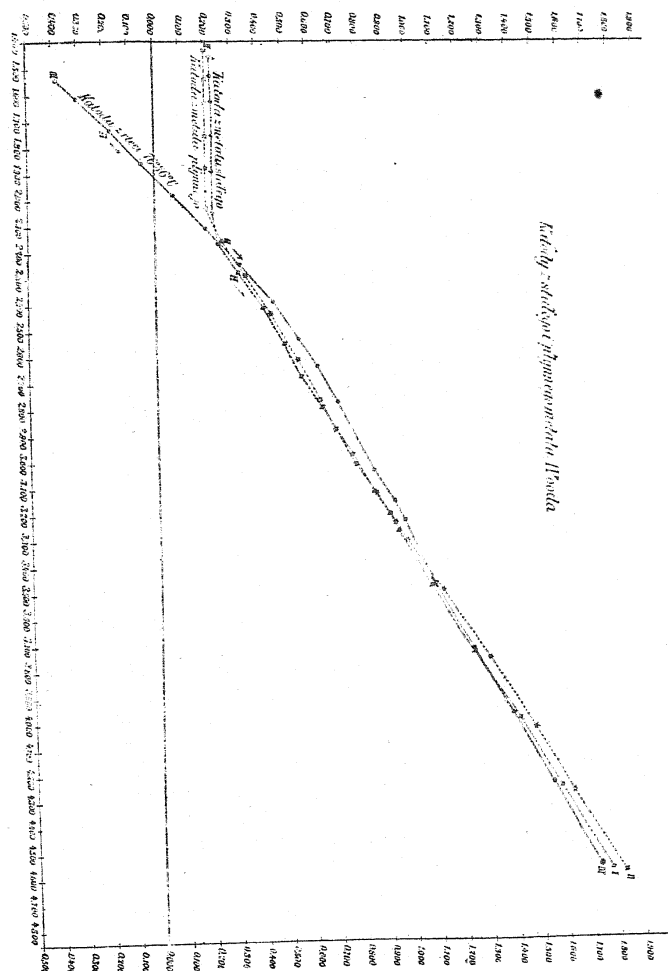


Fig. 8

¹⁾ 1,46 jest liczbą przeciętną z wartości, z których najwyższa = 1,5, najniższa 1,4.

²⁾ Liczba 1,56 jest średnia, gdzie największa liczba = 1,8, najmniejsza 1,5.

Przez porównanie siedmiu ostatnich doświadczeń podanych w tabl. I i IV (18—23), gdzie siły elektromotoryczne polaryzującego łańcucha są przypadkowo w zupełności równe, można wyżej wymienioną zgodność szczególnie dobrze rozpoznać.

W porównaniu z katodami z metalu Wooda, różnice potencyalne na katodzie rtęciowej, aż do punktu odpowiadającego sile polaryzującej 3.800 volt., są okrągło widocznie większe; odtąd jednak na krzywej III zauważyć można lekkie nachylenie osi do odciętych, co 1) odpowiada wartości ilorazu $\frac{\Delta}{d}$ mniejszej od 1,4; 2) wskazuje charakter ujemny rtęci względem poszczególnych składników stopu Wooda. Nie zauważyliśmy ani stałej wartości polaryzacji katodowej, ani nie otrzymaliśmy żadnych wskazówek, (które inaczej okazałyby się w nachyleniu krzywych I i II do kierunku równoległego do osi (odciętych)) co do tego, by „maximum polaryzacji“ przy dalszym wzroście siły polaryzującej było możliwym przy katodach z metalu Wooda; podobnie, jak nie istniało też przy dawniejszych doświadczeniach z katodami platynowymi, srebrnymi, rtęciowymi i z amalgamatów.

Najważniejszym rezultatem opisanych na ostatnich stronach doświadczeń nad przebiegiem polaryzacji przy katodach z płynnego i stałego metalu Wooda było, prócz stwierdzenia wniosków z poprzednich doświadczeń, wskazanie, że budowa powierzchni ma daleko mniejszy wpływ na przebieg i wielkość polaryzacji katodowej, niż można było się spodziewać po doświadczeniach z katodami platynowymi lub srebrnymi, jakkolwiek przy tym ostatnim metalu działanie budowy powierzchni nie było tak znacznym, jak przy platynie. Chropowata, poroszona powierzchnia katody ze stałego stopu Wooda okazuje tylko mało różnice, w ogólności jednak mniejsze wartości polaryzacji, niż nadzwyczaj gładka powierzchnia katody ze stopionego metalu Wooda. Różnica około 0,056 volt., którą przytem zauważono, kompensuje się w części przez różnice temperatury i związane z tem podwyższenie elektrobodźczej siły polaryzacji katodowej. Tę ostatnią liczbę — podwyższenie siły elektrobodźczej polaryzacji katodowej pod wpływem temperatury, — możemy przybliżenie obliczyć, jeżeli wstawimy czynnik temperatury przy metalu Wooda równy odpowiedniemu rtęci 0,0003, co wolno nam uczynić bez popelnienia wielkiego błędu; wówczas podwyższenie siły elektrobodźczej polaryzacji katodowej, wywołane przez różnicę temperatury (88°—15°) 73, jest równe $73 \times 0,0003 = 0,022$ volt., tak, że na różnicę pochodzącą od rozmaitości budowy powierzchni obu katod, wypada stosunkowo tylko mała wartość 0,056 — 0,022 = 0,024 volt. Działanie budowy powierzchni katod ma przeto mniej

scie tylko pod pewnymi warunkami, nie można zawsze, jak to Ostwald ¹⁾ przypuszcza, niezgodności poszczególnych wielkości tak zwanej „maksymalnej polaryzacji wodorowej“, która według dziś przyjętych przez wielu badaczy zapatrywać ma być identyczną z napięciem wodoru do elektrolitu, tłumaczyć różną budową powierzchni katod lub ściśle z nią związanym stanem mniejszego lub większego przesylenia wodorem powierzchni metali, z których przygotowywano katody.

Według naszych doświadczeń, budowa powierzchni katod o tyle wpływa na wielkość przebiegu polaryzacji, o ile budowa ta jest uwarunkowana większą lub mniejszą zdolnością okładowania wodoru (patrz doświad. z platyną i srebrem).

W końcu podaję tu jeszcze ogólne najważniejsze rezultaty naszych badań.

1) Polaryzacja wodorowa (wzgl. katodowa) jest ze znacznym przybliżeniem funkcją liniową prądu głównego.

2) Maximum polaryzacji t. j. stałej niezmienniej wartości polaryzacji wodorowej nie mogliśmy stwierdzić w żadnym wypadku, nawet przy bardzo stosunkowo wysokich siłach elektromotorycznych prądu głównego.

3) Wpływ budowy powierzchni katoda na przebieg i wielkość polaryzacji wywiera działanie tylko w pewnych warunkach i to na katody stałe.

4) Katody płynne mają przy wyższych siłach elektrobodźczych prądu głównego prawie identyczne wartości polaryzacji.

Doświadczenia były robione w fizyko-chemicznej pracowni prof. Ostwalda w Lipsku w r. 1893.

¹⁾ Ostwald przypuszczał, że bardzo gładkie powierzchnie katod (nap. rtęciowe) hamują normalne wydzielanie się wodoru, który gromadząc się w wielkim nadmiarze na powierzchni katod, powoduje anormalnie wysokie napięcie wodoru do elektrolitu. Zauważę, że wypowiadając to zdanie Ostwald opierał się na poprzednich badaniach gdzie „maximum polaryzacji“ było za fakt przyjęte, chodziło o wyjaśnienie dla czego ta „stała“ nie jest w rzeczy naszej „stałą“.