

КЪ ВОПРОСУ
О Б Ъ
ЭЛЕКТРОВЗБУДИТЕЛЬНОЙ СИЛѢ
ГИДРОЭЛЕКТРИЧЕСКАГО ЭЛЕМЕНТА.

А. В. Знаменскій.



КАЗАНЬ.
Типо-литографія Императорскаго Университета.
1916.

Печатано по определению Физико-Математического факультета
Императорскаго Казанскаго Университета.
Д. Гольдгаммеръ.

Введение.

По закону сохранения энергии возникновение одного вида энергии возможно только за счет уменьшения эквивалентного количества другого вида энергии.

Это общее правило должно иметь соответствующее применение и к случаям возникновения электрической энергии в гидроэлектрическом элементе.

До 1878 г. источником электрической энергии в названном элементе признавались исключительно протекания в нем химических реакций, и электровозбудительная сила элемента, обозначаемая обычно через E , ставилась в прямую зависимость от той претворенной в теплоту химической энергии q , которая развивалась в элемент; при этом по правилу Томсона E в вольтах $= q$ в джоулях.

Позднее означенное положение претерпело существенное изменение, и во вторую половину приведенной выше формулы, $E=q$, — добавлен был еще второй член, устанавливающий зависимость электровозбудительной силы от температуры, которая, во заключению некоторых ученых, приобретает при известных условиях такое важное значение для величины напряжения элемента, что тепловой эффект происходящих в нем химических реакций „начинает играть лишь второстепенную роль“¹⁾ а теперь E принимается равным $q \pm T \frac{\Delta E}{\Delta T}$.

Последняя формула, выведенная Гельгольцем, подтверждена рядом экспериментальных исследований, сомнений

¹⁾ Ост. Осм. Физ. Хаан стр. 583.

въ своей правильности не вызываетъ, и весь вопросъ при ея примѣненіи сводится теоретически въ выясненію истиннаго смысла второго ея члена въ согласіи съ закономъ сохраненія энергіи вообще и со вторымъ началомъ этого закона въ частности, а практически въ опредѣленію его абсолютной величины.

По заключенію Хвольсона ²⁾ этотъ второй членъ формулы Гельмгольца вообще не великъ и для значительнаго числа элементовъ зависимость между E и q безъ особой погрѣшности можетъ быть принимаема въ томъ видѣ, какъ она устанавливается правиломъ Томсона, т. е. $E=q$ или выражая q вмѣсто джулей въ калоріяхъ, $E=q \frac{4,183}{96540 \cdot N}$, гдѣ N обозначаетъ валентность элементовъ.

Такимъ образомъ, зная напряженіе данной гальванической пары легко опредѣлить то количество разившейся въ ней теплоты, которому по означенной формулѣ соответствуетъ наблюденное напряженіе, а, зная количество выдѣляемой данною комбинаціей теплоты, являющейся суммою тепловыхъ эффектовъ происходящихъ въ ней химическихъ реакцій, можно подойти въ опредѣленію и отдѣльныхъ слагаемыхъ.

По предложенію проф. А. Я. Богородскаго а остановился на означенномъ вопросѣ и, пользуясь приведенными выше рассужденіями, сдѣлалъ попытку выясненія химическихъ реакцій, протекающихъ въ нѣкоторыхъ комбинаціяхъ.

Методъ изслѣдованія.

Въ соотвѣствіи съ постановленною задачею хнѣ прежде всего надлежало заняться опредѣленіемъ электровозбудительной силы подлежащихъ изученію паръ.

Для этой цѣли я воспользовался такъ называемымъ компенсационнымъ методомъ Поггендорфа, заключающимся въ томъ, что напряженіе наслѣдуемой комбинаціи опредѣляется по той величинѣ напряженія, идущего ему навстрѣчу тока, при которой етоящій въ цѣли чувствительный электрометръ не обнаруживаетъ разности потенціаловъ на своихъ полюсахъ.

²⁾ Хвольс. Курсъ Физ. т. IV стр. 155.

Въ своихъ опытахъ я пользовался въ качествѣ единицы сравненія для опредѣленія напряженія кадмиевыхъ элементовъ Вестона, напряжение втораго принималось мною равнымъ 1,0186 вольта, аккумуляторнымъ элементомъ фабр. Коэлеръа съ напряженіемъ около 2,10 вольтъ, двумя магазинами сопротивленія и капиллярнымъ электрометромъ Линнана. При этомъ токъ, идущій отъ аккумулятора, проходилъ черезъ оба магазина, а токъ, идущій отъ изслѣдуемой пары только черезъ одинъ. Сумма сопротивленія, преодоляемаго токомъ аккумулятора, всегда равнялась 10000 омовъ, а для тока изслѣдуемой комбинаціи подбиралось на магазинѣ такое сопротивление, при которомъ ея напряжение было бы равно напряженію тока, идущаго отъ аккумулятора. Такимъ образомъ, сопротивление одного магазина всегда служило дополненіемъ до 10000 ом. къ сопротивленію другого магазина.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда изслѣдуемая пара заключала въ себѣ одинъ электролитъ, для опыта употреблялся приборчикъ Кольрауна, представляющій V образно изогнутую трубку съ уширенными по сравненію со своей средней частью боковыми вѣтвями. Когда же брались два электролита, то я пользовался приборчкомъ, конструированнымъ проф. Богородскимъ, и представляющимъ въ сущности двѣ такія же трубки, но имѣющія лишь по одному уширенному колѣну, а своими узкими вѣтвями соединенныя въ одно цѣлое, при чемъ отъ мѣста соединенія отходитъ въ верхъ еще узенькая трубочка, заканчивающаяся зажимомъ, благодаря каковому устройству можно путемъ простого всасыванія приводить въ соприкосновеніе наливаемыхъ въ ту и другую половину прибора жидкости.

При опредѣленіи напряженія компенсиція одного тока другимъ считалась достигнутой, когда наблюдаемый въ микроскопъ столбикъ ртути капиллярнаго электрометра не обнаруживалъ при замыканіи никакого движенія.

Опыты показали, что въ большинствѣ случаевъ электрометръ отчетливо отиѣчаетъ взмѣненія сопротивленія въ 1 окъ, что соотвѣтствуетъ примѣрно 1—2 десятитысячнымъ вольта. Такимъ образомъ, точность каждаго отдѣльнаго взмѣренія въ четвертомъ десятичномъ знакѣ въ обычно ве менѣе 0,0002 вольта. Исключеніе представляютъ лишь тѣ комбинаціи, гдѣ въ качествѣ электролита у положительнаго электрода бралась

вода. Въ этихъ случаяхъ электрометръ какъ бы утрачивалъ свою обычную чувствительность, и измѣненіе сопротивленія въ 10, а иногда даже въ 20 омовъ, совершенно не отражалось на положеніи столбика ртути.

Что же касается сооставленія между собою напряженій, ваблюдаемыхъ въ равничныхъ парахъ не только разнаго, но даже и одинаковаго состава, то относительно этого необходимо отмѣтить слѣдующее. Какъ общее правило напряженіе во всѣхъ собранныхъ мною парахъ было чрезвычайно измѣнчиво, а тааъ какъ каждая отличная отъ другой величина напряженія указываетъ и на отличное состояніе пары, то послѣднія естественнѣе всего сравнивать между собою при условіи отнесенія ихъ къ одному болѣе или менѣе одинаковому моменту.

Несомнѣнно, что въ тѣхъ случаяхъ, когда послѣ нѣкоторыхъ измѣненій напряженіе достигаетъ опредѣленной величины и держится на одномъ и томъ же уравни болѣе или менѣе продолжительное время, для сравненія всего удобнѣе брать эти наиболѣе постоянныя величины, т. в. онѣ относятся къ наиболѣе длительнымъ, а стадо быть и наиболѣе характернымъ для данной комбинаціи реакціямъ. Но въ значительномъ числѣ случаевъ такихъ длительныхъ стояній напряженія на одномъ и томъ же уравни не наблюдается, и оно все время подвергается измѣненіямъ. При этомъ у однѣхъ паръ напряженіе нѣкоторое время по погруженіи электродовъ растетъ, а затѣмъ, достигнувъ извѣстнаго максимума, начинаетъ понижаться, у другихъ же періодъ роста совершенно не наблюдается, и напряженіе все время находится въ состояніи пониженія. Если напряженія такихъ комбинацій сравнивать по даннымъ перваго опредѣленія, произведеннаго тотчасъ же за погруженіемъ электродовъ, то у комбинацій, не дающихъ повышенія напряженія, первое опредѣленіе соответствовало бы и моменту навболѣе полнаго развитія происходящихъ въ нихъ реакцій, у другихъ же комбинацій, гдѣ повышеніе напряжения имѣетъ мѣсто, точно такое же состояніе наступало бы не сразу послѣ погруженія электродовъ, а спустя болѣе или менѣе продолжительное время. Вслѣдствіе этого, какалось бы, что различныя пары, ведущія себя указаннымъ выше образомъ, удобнѣе бѣдетъ сравнивать въ состоящихъ наимысненнаго напряженія. Правиль-

ность выбора для сравненія означеннаго момента наилучше всего подсказывается наблюдениемъ за одинаково собранными комбинаціями. Такъ для случая $Zn | KCl + KCl | O_2 | SpOSp$ первыя опредѣленія въ двухъ разныхъ парахъ дали въ одномъ опытѣ—0,8150 вол., а въ другомъ—0,8000 вол., максимальное же напряженіе оба раза было почти одинаково и равнялось въ первомъ случаѣ 0,8213, а во второмъ 0,8232 вол. Тоже самое наблюдалось и въ двухъ парахъ состава $Zn | KOH + KCl | SpOSp$, когда въ одномъ опытѣ напряженіе только понижалось, и первое опредѣленіе установило величину его въ 1,2527 вол., а во второмъ опытѣ такое же приблизительное напряженіе (1,2484 вол.) было отмѣчено уже послѣ нѣкотораго повышенія.

Поэтому при сопоставленіи различныхъ комбинацій будемъ пользоваться пока напряженіями, или державшимися наиболѣе долгое время, или максимальными.

Конечно отсутствіе полной увѣренности въ томъ, что данное напряженіе было уловлено въ состояніи максимума, а не въ періодъ незакончившагося еще поднятія или начавшагося уже пониженія, вноситъ въ сопоставляемыя цифры нѣкоторую условность, но т. к. измѣненіе напряженія по мѣрѣ приближенія въ точкѣ перелома (отъ повышенія къ пониженію, или наоборотъ) дѣлается все медленнѣе и медленнѣе, то едва ли аліяніе означенной условности будетъ выходить за предѣлы третьяго десятичнаго знака.

Для поясненія метода наблюденія и способа вычисленій приведу выписку изъ моей рабочей тетради, относящуюся къ наблюденію за комбинаціей изъ $Zn | HCl + H_2O | SpOSp$.

Виды Наблюденія	Секреткилок.		Мокван. электром.	Напряже- ніе В	С	Минты. В и с въ минуту.	
	1 кат.	2 кат.				М [двса- тичн.]	С
—	3300	6700	ниже	—	—		
—	4000	6000	тоже	—	—		
—	5000	5000	выше	—	—		

Время наблюдения	Сопротивлен.		Показан. электрон.	Напряже- ние E	q	Измѣн. E и q въ минуту.	
	1 маг.	2 маг.				E [деся- титне.]	q
—	4700	5300	вверхъ немн.	—	—	—	—
3 часа 4 м.	4640	5360	спокойно	1,1262	51983	—	—
— 5 м.	4612	5388	—	1,1321	52253	59	270
— 6 м.	4610	5390	—	1,1325	52274	4	19
8)	Тоже	Тоже	—	Тоже	—	0	0
9)							
10)							
13	4615	5385	—	1,1314	52223	— 3	—17
16	4620	5380	—	1,1304	52178	— 3	—15
18	4626	5374	—	1,1295	52136	— 5	—21
33	4785	5212	—	1,0957	50576	—22	—104

Извѣщеніе напряженія аккумулятора, произведенное въ началѣ я вонѣ этого опыта, показало, что оно вполне уравновѣшивается токомъ элемента Вестона при сопротивленіи для послѣдьяго въ 4848 омовъ, т. е. равно 2,1010 в.

Формула вычисленія такова: напряженіе являемаго элемента во столько разъ больше напряженія элемента Вестона (1,0186), во сколько сопротивленіе, при которомъ происходитъ полная компенсация опредѣляемаго напряженія токомъ аккумулятора, больше сопротивленія, при которомъ токъ аккумулятора компенсируется токомъ элемента Вестона, т. е. въ данномъ случаѣ
$$E = \frac{5390 \cdot 1,0186}{4848} = 1,1325 \text{ вол.};$$

для опредѣленія q при двухъ атомномъ элетродѣ надо въ lq E прибавить 4,66425, каковая величина и будетъ за-
тѣмъ lq q.

Такъ какъ поведеніе каждой пары имѣетъ нѣкоторыя особенности, могущія оказаться интересными для другихъ изслѣдователей въ той же области, то я считаю не лишнимъ привести краткія описанія поставленныхъ мною опытовъ.

Данныя наблюденія излагаются обычно въ формѣ таблички, гдѣ въ первой графѣ показывается время наблюденія въ минутахъ, во второй наблюдаемое напряженіе, въ третьей измѣненіе напряженія въ минуту, считая его въ десятитысячныхъ вольта, и въ четвертой графѣ, гдѣ она будетъ имѣться, величина q въ калоріяхъ. При этомъ если въ графѣ, учитывающей время наблюденія, противъ перваго опредѣленія стоитъ 0, это значитъ, что время, протекшее между первымъ опредѣленіемъ и моментомъ погруженія электродовъ, не наблюдалось, и начальнымъ моментомъ считается первое опредѣленіе; тамъ же, гдѣ противъ перваго опредѣленія стоитъ цифра (обычно 1—3), то она обозначаетъ то время, которое протекало до этого опредѣленія отъ начала опыта, т. е. отъ погруженія электродовъ.

Опыты производились при обыкновенной комнатной температурѣ, въ 15—18,5°С, каковую температуру имѣли какъ электроды, такъ и употребляемые растворы.

О П Ы Т Ы :

1. $Zn | KCl + KCl | SpO_{2n}$.

Взять нормальный растворъ KCl , въ которой погружены электроды Zn и SpO_{2n} .

Три измѣренія, произведенныя тотчасъ за погруженіемъ электродовъ минутъ черезъ 5 одно послѣ другого (время точно не наблюдалось), дали

$$E = 0.8150, 0.8183 \text{ и } 0.8213 \text{ вольта.}$$

Черезъ сутки напряженіе этой пары было равно 0,8082 вол., а черезъ двое сутокъ еще, т. е. уже на четвертый день, напряженіе равнялось 0,8027 вольта.

При второмъ опытѣ, поставленномъ въ совершенно та-
кихъ же условіяхъ, какъ и первый, поведеніе пары было
слѣдующее:

Время наблюденія	Напряженіе	Измѣн. напряж. въ минуту	q
0	0,8000	—	37012
7 к.	0,8064	9	37222
25	0,8141	4,3	37578
43	0,8183	2,3	37795
60	0,8232	2,2	37998
62	Тоже	0	Начало пониженія
79	0.8196	—27	37831

Черезъ сутки напряженіе пары равнялось 0,8106 воль-
та. Растворъ KCl около цинвоваго электрода имѣлъ ней-
тральную реакцію; но на самомъ Zn былъ бѣлый студени-
стый осадокъ, имѣющій ясно выраженную щелочную реакцію.

Наивысшее напряженіе—0,8232 вол., которому соотвѣт-
ствуетъ $q=37998$ кал.

2. $Zn | LiCl + LiCl | SnO_{2.5}$.

Взять нормальный (4.607%) растворъ LiCl, въ который
погружены электроды Zn и CoO.Cn

Поведеніе пары было таковс:

Время наблюд.	Напряж.	Измѣн. напряж. въ минуту	q
0	0,8102	—	37397
1	0,8123	21	37495
4	0,8163	13	37680
6	0,8181	9	37763
8	0,8196	7,5	37837
11	0,8206	3,3	37877
12	тоже	0	—
15	0,8192	4,7	37813

начало пони-
женія

Наивысшему напряженію въ 0,8206 соотвѣтствуетъ $q=37878$.

3. $Zn | HCl + KCl | CuO.Cu$

Взять растворъ HCl крѣпостью 2,80% и нормальный растворъ KCl, въ которые погружены Zn и CuO.Cu

Напряженіе мѣнялось хотя и быстро, во допускало возможность вмѣренія. Наивысшее напряженіе, которое удалось наблюдать послѣ нѣкотораго повышенія равнялось 0,8145 вол. и держалось въ такомъ положеніи около минуты, послѣ чего началось его пониженіе затѣмъ Zn-ковый электродъ былъ вынутъ, вычищенъ, а растворъ его окружающій перемѣнанъ. Послѣ этого были сдѣланы три измѣренія, которая дали:

Время наблуден.	напряж. вол.
0	0,8060
1	0,8969
6	0,8049

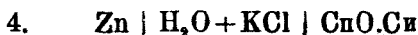
Начало пониженія

Процедура съ выниманіемъ Zn-воваго электрода в пере-
мѣниваніемъ раствора HCl была повторена еще разъ послѣ
чего напряженіе пары было слѣдующее:

Время наблюден.	Напряженіе
0	0,8096
1	0,8101
5	0,8092
7	0,8082

начало пониженія

Напряженію въ 0,8145 соотвѣтствуетъ $q=37594$



Взята дистиллированная вода и нормальный растворъ
 KCl , въ которые погружены Zn и SpO.Sn

Измѣненіе напряженія происходило слѣдующимъ обра-
зомъ:

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напр. въ минуту	q
0	0,6829	0	31522
4	0,7225	99	33350
10	0,7746	67	35754
17	0,7954	30	36715
26	0,8079	14	37292

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напряж. въ минуту	q
32	0,8129	—	37523
37	0,8183	10	37771
40	0,8193	3	37817
43	тоже	0	—
50	0,8170	—3	37611

начало пони-
женія

Черезъ сутки напряженіе вомбинаціи равнялась 0,8082 в.,
а на пятія сутки оно было равно 0,8190.

Высшему напряженію въ 0,8193 вол. соотвѣтствуетъ
 $q=37817$

5. $Zn | KCl + CuCl_2 | Cu$

Взяты нормальные растворы KCl и $CuCl_2$, въ первый погруженъ Zn , а во второй Cu .

Первое опредѣленіе показало еуществованіе напряженія около 1,0898 вольта, которое мгновенно поднялось до 1,0942. Такое напряженіе держалось приблизительно три минуты, послѣ чего началось его пониженіе и три минуты спустя оно равнялось 1,0922, а черезъ 7 уже 1,0903 вол., затѣмъ началось вторичное усиленіе напряженія, которое черезъ 6 минутъ послѣ начала повышенія поднялось до 1,0905 вол.
черезъ 60 мин. 1,0915
черезъ 65 мин. 1,0925.

Наивысшее напряженіе 1,0942 вол., которому соотвѣтствуетъ $q=50507$ в.

6. $Zn | LiCl + CuCl_2 | Cu$

Взяты нормальные растворы $LiCl$ и $CuCl_2$, въ которые погружены Zn и Cu .

Время наблюден.	Напряжен.	Изм. напряж. въ минуту	q
0	1,0957	—	50575
2 м.	1,0961	2	50594
3 м.	тоже	0	—
5	1,0946	-7,5	50524
9	1,0937	-2,5	50483
13	1,0901	-9	50313

начало пониж.

Наивысшему напряженію въ 1,0961 соотвѣтствуетъ $q=50594$.

7. $Zn | HCl + HCl | CuO.Cu$

Взять растворъ HCl крѣпостью 2,80%, въ который погружены Zn и SnO₂. Измѣненіе напряженія происходило очень быстро. Первое опредѣленіе удалось сдѣлать, когда напряженіе равнялось 1,0601 вол., но это напряженіе было уловлено, несомнѣнно, въ періодъ его паденія, и черезъ 7 минутъ оно опустилось уже до 1,0268 вол.

Въ виду этого при вторичномъ опытѣ на магазинахъ было заранѣе заготовлено еопротивленіе, соотвѣтствующее напряженіе въ 1,0700 вол. и приборы расположены такимъ образомъ, чтобы измѣреніе напряженія можно было производить одновременно съ погруженіемъ въ растворъ цинковаго электрода; предполагалось, что путемъ послѣдовательнаго увеличенія сопротивленія можно будетъ черезъ 5—10 погруженій установить тотъ максимумъ, выше котораго напряженіе не подымается. Но какъ и во всѣхъ опытахъ, произведенныхъ въ этотъ день, напряженіе мѣнялось значительно медленнѣе, чѣмъ создавалось полная возможность измѣренія его самымъ обыкновеннымъ способомъ.

Первое опредѣленіе показало существованіе напряженія въ 1,0792 вол., которое черезъ двѣ минуты поднялось до

1,0844 и продержавшихъ на такомъ уравнии около одной минуты, начало скоро понижаться. Черезъ три минуты послѣ начала пониженія напряженіе равнялось 1,0802, а черезъ 4 минуты 1,0771 вол.

Одновременно съ началомъ пониженія у катода появилось зеленое окрашиваніе вслѣдствіе образованія SiCl_2 .

Напряженіе въ 1,0844 соотвѣтствуетъ $q=50057$. Совершенно тавіе же опыты были поставлены съ растворами HCl крѣпостью одинъ 4,90%, а другой около 1%. Въ первомъ случаѣ напряженіе мѣнялось очень быстро, сначала въ сторону увеличенія, а затѣмъ уменьшенія. Самое первое опредѣленіе показало, что напряженіе пары было менѣе 1,08 вол., наибольшее же напряженіе равнялось 1,0978 вол. и, продержавшись на такомъ уравнии не болѣе 1/2 мин., опустилось приблизительно въ теченіи двухъ минутъ до 1,0125 вол.

Во второмъ случаѣ періода роста наблюдать не удалось, первоначальное напряженіе было больше 1,06 вол., но первое точное опредѣленіе соотвѣтствовало напряженію въ 1,0469 вол., которое черезъ три минуты опустилось до 1,0323.

Напряженіе въ 1,0978 вол. соотвѣтствуетъ $q=50672$.

Независимо отъ опытовъ съ болѣе или менѣе крѣпкими растворами HCl поставленъ былъ еще опытъ съ очень жидкимъ растворомъ, а именно на 50 к. сант. воды одна капля раствора HCl крѣпостью около 1%; употреблявшійся въ этомъ опытѣ цинковый электродъ былъ амальгамированъ.

Поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напряж
0	1,1004	—
1	1,1005	1
3	1,1010	2,5
4	тоже	0
6	1,0998	—6
30	1,9959	—2
37	1,0942	—1
1 час. 8 к.	1,0895	—1,5

Напряжение въ 1,1010 в. соотвѣтствуетъ $q=60820$ вил.
 Черезъ сутки напряжение элемента было $=0,9438$; на
 Zn былъ бѣлый невристаллическій осадокъ щелочнаго харак-
 тера; для послѣдняго напряженія $q=43564$ в.

8. Zn | HNO₃ + CaSO₄ | Sn.

Взята подкисленная HNO₃ въ размѣрѣ 1 куб. сант. вр.
 кислоты на 60 куб. сант. воды и насыщенный растворъ
 SnSO₄, въ которые погружены Zn и Sn. Поведеніе пары
 было таково:

Время наблюден.	Напряж.	Истин. напряжен.	q
2	1,0574	—	48810
3½	1,0656	56	49188
4½	1,0701	45	49388
5½	1,0737	36	49557
7½	1,0773	18	49728
9	1,0802	20	49860
10	1,0822	20	49955
12	1,0827	3	49973
13	1,0829	2	49982
15	1,0833	2	50002
29	1,0833	0	50002
33	1,0841	2	50039
56	1,0859	1	50122

За время послѣдующаго затѣмъ 10-ти минутнаго на-
 блюденія напряженіе не измѣнилось.

Черезъ сутки напряженіе было 1,1122, которому соотвѣтствуетъ $q=51340$ в. Въ теченіи получасового наблюденія это напряженіе оставалось безъ измѣненія.

Растворъ около Zn содержалъ довольно значительное количество бѣлаго не кристаллическаго осадка и имѣлъ ярко выраженную щелочную реакцію.

9. $ZnH \mid Cl + CuCl_2 \mid Cu$.

Взяты растворы HCl въ 2,80% и норм. $CuCl_2$, въ которые погружены Zn и Cu.

Поведеніе комбинацій было слѣдующее:

Время наблюден.	напряжен.	Измѣн. напряж. въ минуту
0	1,0750	—
1½	1,0895	92
2¼	1,0926	40
3	1,0943	32
4¼	1,0955	10
6	1,0963	7
13	тоже	0
16	1,0959	-1,3
21½	1,0951	-1,4
25	1,0943	-2,8

Наивысшее напряженіе 1,0963 вол., которому соотвѣтствуетъ $q=50604$.

10. $Zn \mid H_2O + CuSO_4 \mid Cu$.

Взята дистиллированная вода и насыщенный растворъ $CuSO_4$, въ которые погружены Zn и Cu.

Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣнен. напряжен.
3 м.	1,0178	—
7	1,0186	2
27	1,0196	0,50
42	1,0319	8
51	1,0422	11,5
56	1,0463	8
1 ч. 4 м.	1,0541	10
1 ч. 13 м.	1,1606	7
1 ч. 22 м.	1,0709	12,5
1 ч. 34 м.	1,0893	15
1 ч. 39 м.	1,0958	13
1 ч. 49 м.	1,1017	6

Въ теченіи 24 минутъ послѣ этого напряженіе пары оставалось безъ измѣненія.

Черезъ сутки напряженіе было 1,0970, а черезъ двое сутокъ оно равнялось 1,0967.

Какъ и во веѣхъ случаяхъ съ водою около цинковаго электрода чувствительность гальванометра въ первый день опыта была крайне понижена, и измѣненіе сопротивленія въ предѣлахъ 30 омъ, что въ данномъ случаѣ соотвѣтствуетъ разницѣ напряженія въ 0,0060 вольта, почти совершенно не отмѣчалось. Этимъ, несомнѣнно, объясняется и крайняя пестрота цифръ третьей графы, учитывающей измѣненіе напряженія въ ишауту.

Напряженію въ 1,1017 вольта соотвѣтствуетъ $q=50850$, а для $E=1,0967—q=50620$.

11. $Zn | ZnSO_4 + CuSO_4 | Cu$.

Взяты растворъ $ZnSO_4$ вѣществомъ 1,60% и насыщенный растворъ $CuSO_4$, въ которые погружены: Zn и Cu . Поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣнен. напряжен.	q
1½	1,1043	—	50973
3	1,1030	—8	50913
6	1,1011	—6	50826
8	1,1001	—5	50780
11	1,0993	—3	50742
13	1,0989	—2	50724

Затѣмъ въ теченіи 33 минутъ, пока производилось наблюдение, напряженія оставалось безъ измѣненія. Черезъ сутки напряженіе равнялось 1,1074 и въ теченія 32 м. измѣненія въ напряженіи замѣчено не было. Послѣднему напряженію соотвѣтствуетъ $q=51110$. Послѣднія величины для E и q очень близко подходят къ тѣмъ величинамъ, которыя могутъ быть вычислены путемъ экстраполированія для начального момента.

12. $Zn | KCl + HCl | CuOCu$

Взять нормальный растворъ KCl а растворъ HCl въ 2,8%, въ которые погружены Zn и $CuOCu$. Измѣненіе напряженія происходило чрезвычайно быстро. Первое опредѣленіе показало существованіе напряженія около 1,1071 ($q=51102$), которое быстро повышалось, при второмъ опредѣленіи, про-

изведенномъ черезъ 1—2 минуты послѣ перваго, напряженія равнялось 1,1113 вол., ($q=51292$). Затѣмъ слѣдовало рѣзкое паденіе напряженія до 0,9669 вол., ($q=44630$) и постепенное его повышеніе слѣдующимъ образомъ:

черезъ 2 мин. послѣ паденія	$E=0,9711$	—	$q=44824$
4 — — —	$E=0,9729$	—	44968
7 — — —	$E=0,9794$	—	45209

Послѣ этого произошло такое же быстрое повышеніе напряженія, какъ и предшествовавшее паденіе, и затѣмъ пара вела себя слѣдующимъ образомъ:

Время наблюден.	Напряж.	q
12	1,0707	49422
14	1,0709	49434
16	1,0715	49458
17	1,0720	49495
19	1,0724	49499
20	1,0728	49519

Черезъ сутки напряженіе пары было 1.1528 ($q=53088$).

Растворъ HCl у катода имѣлъ зеленоватую окраску, а растворъ KCl у анода былъ слегка мутноватъ и обнаруживалъ щелочную реакцію.

13. $Zn \mid ZnSO_4 + Cn(CH_3CO_2)_2 \mid Cn.$

Взяты нормальный растворъ $ZnSO_4$ и насыщенный при комнатной температурѣ растворъ $Cn(CH_3CO_2)_2$, въ которые погружены электроды Zn и Cn.

Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряж.	Измѣнен. напряж.	q
3	1,1074	--	51576
5	тоже	—	—
7	1,1160	—14	51511
9 ¹ / ₂	1.1155	— 2	51492
15 ¹ / ₂	1,1139	— 3	51397
18 ¹ / ₂	1.1133	— 2	51390
22	1,1127	— 2	51360
29	1.1121	— 1	51323
31	1,1105	— 1	51257
36	тоже	0	—
38	тоже	0	—
44	1,1111	+ 1	51285

Черезъ сутки пара имѣла напряженіе 1,1261, которому соотвѣтствуетъ $q=51980$, и за время 15-ти минутнаго наблюденія измѣненію не подвергалось.

14. $Zn | KCl + H_2O | CuO.Cu.$

Взяты нормальный растворъ KCl и дестилированная вода, въ которые погружены Zn и CuO.Cu.

Напряженіе этой пары мѣнялось крайне быстро; первое опредѣленіе, сдѣланное, несомнѣнно, въ моментъ паденія напряженія, показало существованіе электровозбудительной силы въ 1,0351 вольта.

черезъ 7 минутъ она равна 1,0245
а чрезъ 19 минутъ — — 1,0118

Черезь сутки напряжение элемента было 1,0021. На Zn былъ замѣтенъ довольно значительный бѣлый некристоллическій осадокъ. Окружающая Zn жидкость имѣла ярко выраженную щелочную реакцію. Жидкость около мѣднаго электрода щелочной реакціи не имѣла.

Черезь сутки еще напряжение элемента было 1,0118.

Второй опытъ, поставленный при тѣхъ же условіяхъ, оказалось гораздо удачнѣе. Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр. въ минуту	q
0	1,0308	—	47580
3	1,0476	56	48355
4	1,0518	42	48550
7	1,0527	3	49590
12	тоже	0	—
34	1,0460	— 3	48280
55	1,0434	— 1	48180

начало пониже-
нія.

Высшему напряженію въ 1,0527 вольта соотвѣтствуетъ $q=48590$ вил.



Взяты нормальные растворы H_2SO_4 и $SnCl_2$, въ кото-
рые погружены электроды Zn и Sn.

Поведеніе комбинаціи было таково.

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр. въ минуту	q
0	1,0389	0	47995
1	1,0532	134	48614
2 ¹ / ₂	1,0560	18	48742
4 ¹ / ₂	1,0565	3	48767
6	1,0552	— 9	48706
9	1,0532	—10	48614

Высшему напряженію въ 1,0565 вольта соответствует q=49767.

16. $Zn | H_2SO_4 + CuSO_4 | Cn.$

Взяты нормальный раствор H_2SO_4 и насыщенный для обыкновенной температуры раствор $CuSO_4$.

Напряжение, развившееся въ парѣ тотчасъ же за погруженіемъ электродовъ, было нѣсколько больше 1,0504 вольта, и понижалось затѣмъ слѣдующимъ образомъ:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр. въ минуту	q
1/2	Больше 1,0504	—	48484
2	1,0442	—	48200
3	1,0401	—11	48010
4 ¹ / ₂	1,0318	—56	47627
7	1,0195	—50	47060
9	1,0100	—18	46620

Судя по ходу уменьшения напряжения равнаго въ среднемъ 49/10.000 вольта въ минуту можно думать, что первоначальное напряжение комбинаціи было 1,0540.

Напряженію въ 1,0504 соотвѣтствуетъ $q=48484$, при напряженіи въ 1,0540, $q=48651$ кал.

17. $Zn | HCl + H_2O | SpO_{Si}$.

Брался растворъ HCl вѣществомъ 2,80% и дистиллированная вода, въ которые погружались Zn и SpO_{Si}.

Поведеніе этой пары подробно описано въ предисловіи. Наивысшее напряжение равнялось 1,1325 вольта, которому соотвѣтствуетъ $q=52273$ кал.

Во второмъ опытѣ условія были нѣсколько измѣнены. Электролиты HCl и H₂O были налиты въ приборчики проф. Богородскаго, приведены въ соприкосновеніе между собою и оставлены на одинъ день. На слѣдующій день въ нихъ погружены были электроды въ первый Zn, а во второй SpO_{Si}. Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряжение вол.	q калор.
0	1,0449	48233
2	1,0350	47772
3	1,0310	47588
6	1,0210	47127

Въ такомъ видѣ пара была оставлена въ покоѣ на двое сутокъ. По истеченіи этого срока выдѣленія H у анода не наблюдалось и пара имѣла напряжение въ 1,0394 вол., а $q=47976$ кал., каковое напряжение за время часового наблюденія за парой оставалось безъ измѣненія.

Исслѣдованіе верхняго слоя H₂O, находящагося надъ SpO, показало, что въ немъ содержалось нѣкоторое количе-

ство HCl. Около нижняго слоя SiO было замѣтно легкое зеленоватое окрашиваніе.

18. Zn | HCl + CuSO₄ | Си.

Взяты растворы HCl вѣрностью 4,90% и насыщенный при обыкновенной температурѣ растворъ CuSO₄, въ которые погружены Zn и Си.

Поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр. въ минуту
0	1,1325	—
1½	1,1245	=53
3½	1,1183	—31
5½	1,1101	—21

Напряженію въ 1,1325 соотвѣтствуетъ $q=52280$ вольта.

19. Zn | H₂O + H₂O | CuOси.

Взята дестилированная вода, въ которую погружены Zn и CuOси.

Три измѣренія, произведенныя одинъ послѣ другого минутъ черезъ 10 (вр. точно не ваблюд.), показали существованіе напряженія въ 0,8985, 0,9668 и 0,9828 вольта.

Черезъ сутки напряженіе пары равнялось 0,8794. Растворъ около цинковаго электрода имѣлъ нейтральную реакцію, на самомъ же цинкѣ на уровнѣ соприкосновенія его съ воздухомъ былъ бѣлый не кристаллическій осадокъ, имѣвшій ярко выраженную щелочную реакцію.

При второмъ опытѣ, поставленномъ при такихъ же совершенно условіяхъ какъ и первый, поведеніе пары было таково.

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн напр.
2	0,9210	—
7	0,9400	38
17	0,9675	28
36	0,9970	15
44	1.0034	6

Затѣмъ началось пониженіе. Черезъ сутки напряженіе равнялось 0,9895. На третій день напряженіе равнялось 0,9149, на четвертый день напряженіе было 0,9623. Прибавка одной капли фенолъ-фталейна сильно окрасила образовавшійся на Zn бѣлый некристаллическій осадокъ, отъ котораго тянулись въ растворъ двѣ окрашенныя нити. Опредѣленіе напряженія въ этомъ опытѣ было затруднено въ первый день тѣмъ, что въ самомъ электрометѣ поелѣ нѣсколькихъ замыканій тока образовалась нѣкоторая разность потенциаловъ, маскирующая напряженіе элемента въ сторону его увеличенія. Напряженію въ 1,0034 соответствуетъ $q=46317$, а при напряженіи въ 0,9895, $q=45674$.

При третьемъ опытѣ пара вела себя слѣдующимъ образомъ:

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напр.
2 м.	0,9211	—
7	0,9376	33
19	0,9417	8
Черезъ 5 м.	сутки 0,9595	—
	0,9696	20
24	0,9737	2
58	0,9831	4

Послѣ этого началось довольно быстрое пониженіе.
Напряженіе въ 0,9881 вол. соотвѣтствуетъ $q=45607$.

20. $Zn | ZnSO + H_2O | SnO_{Sn}$.

Взять растворъ $ZnSO_4$ крѣпостью 1,6% и дистиллиро-
ванная вода, въ которые погружены Zn и SnO_{Sn} .

Дѣйствіе комбинаціи было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напряж. въ минуту	q
2	0,9975	0	46042
4	0,9930	—23	45836
6	0,9889	—20	45608
10	0,9861	— 7	45517
16	тоже	0	—
19	0,9869	— 2	45553
24	0,9893	— 5	45664
27	0,9904	— 4	45715
30	0,9914	— 3	45761
35	0,9930	— 3	45836
37	0,9939	— 5	45877
40	0,9945	— 2	45904
1 ч. 3 м.	тоже	0	—
1 ч. 14 м.	0,9936	—0,8	45866
1 ч. 19 м.	0,9934	—0,4	45854
1 ч. 31 м.	0,9930	—0,3	45836

Если претерпѣваемая парюу измѣненія выразить графически, откладывая по одной оси время, а по другой величины напряженія или, что еще проще величины— q , то можно опредѣлить, что напряженіе въ 0,9861 вольта держалось около 10 минутъ и стало быть было болѣе характерно для даннаго элемента, чѣмъ другія предшествовавшія ему и послѣдующія напряженія вромѣ=0,9945, которое держалось безъ измѣненія не менѣе 25 минутъ.

Напряженію въ 0,9861 вол. соотвѣтствуетъ $q=45517$, а напряженію въ 0,9945 вольта отвѣчаетъ $q=45903$ вал.

Черезъ сутки напряженіе пары равнялось 1,0016 вольта и за время десятиминутнаго наблюденія измѣненію не подвергалось. Означенному напряженію соотвѣтствуетъ $q=46333$. Эти двѣ величины чрезвычайно близко подходят къ тому, что, судя по экстраполлированію, было въ элементѣ сразу послѣ погруженія въ него электродовъ.

21. $Zn | ZnSO_4 + ZnSO_4 | SiO_2$.

Взять растворъ $ZnSO_4$ (1,6₀⁰); въ которой погружены электроды Zn и SiO_2 .

Поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблѣден.	Напряж.	Измѣн.н. напряжен.	q
1 ¹ / ₂	1,0129	—	46752
3	1,0086	—29	46554
5	1,0057	—15	46421
9	1,0030	— 7	46300
12 ¹ / ₂	1,0012	— 5	46213
13 ¹ / ₂	тоже	0	тоже
18 ¹ / ₂	1,0053	8	46402
25	1,0084	5	46514
26 ¹ / ₂	1,0092	3	45485
32 ¹ / ₂	1,0065	—4,5	46468

Черезъ сутки напряженіе было 1,0047 и за время наблюденія, продолжавшагося 49 минутъ, измѣненію не подверглось. Последнему напряженію соотвѣтствуетъ $q=46375$ вал.

По экстраполяціи можно предполагать, что наивысшее напряженіе, возникавшее въ элементѣ сразу послѣ погруженія электродовъ, было около 1,0215 вольтъ, а $q=47150$.

22. $Zn | KNO_3 + KNO_2 | SpO_{Si}$.

Взять нормальный растворъ KNO_3 , въ которой погружены электроды Zn , покрытый амальгамой, и SpO_{Si} .

Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряж.	Измѣнен. напряж.	q
3½	0,8658	—	39966
7	0,8760	30	40437
8	0,8842	81	40814
10½	0,8924	55	41190
14½	0,9087	41	41945
18½	0,9224	34	42576
25½	0,9400	25	43387
29½	0,9496	24	43830
31½	0,9522	13	43953
34½	0,9571	16	44178
39½	0,9655	17	44566
43	0,9706	14	41801
50½	0,9812	14	45291
51½	0,9823	11	45339

Время наблюден.	Напряж.	Измѣнен. напряжен.	q
54 ¹ / ₂	0,9839	5	45414
57 ¹ / ₂	0,9861	7	45518
59 ¹ / ₂	0,9890	15	45649
63 ¹ / ₂	0,9923	8	45800

Черезъ сутки E равнялось 1,0292 вол. и въ теченіе часового наблюденія оставалось безъ измѣвенія.

Въ жидкости, окружающей Zn-овый электродъ, было взвѣшено довольно большее количество бѣлаго невристаллическаго осадка. Такимъ же по виду осадкомъ покрытъ былъ и электродъ. Растворъ имѣлъ нейтральную реакцію, но осадокъ на электродѣ—ярко выраженную щелочную реакцію.

Напряженію въ 1,0292 вольта соотвѣтствуетъ $q=47506$ кал.

23. $Zn | H_2O + SiCl_2 | Si.$

Взята дистиллированная вода и нормальный растворъ $SiCl_2$, въ которые погружены Zn и Si.

Напряженіе пары было таково.

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣнен. напряжен.
4	0,9553	—
6	0,9614	39
10	0,9675	15
17	0,9735	9
23	0,9778	7

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣнен. напряжен.
30	0,9819	6
44	0,9880	4
57	тоже	0
1 ч 10 м.	1,0229	—

я въ теченіи часа замѣненія не наблюдалось

Напряжение въ 0,9881 соотвѣтствуетъ $q=45605$, а при напряженіи въ 1,0229 вол. $q=47215$ вол.

24. $Zn | KOH + KOH | SiOSi.$

Взять нормальный (5,38%) растворъ KOH, въ который погружены Zn и SiOSi. Первое измѣреніе опредѣлило напряжение пары въ 1,1493 вол., которое вскорѣ начало убывать и черезъ 10 минутъ равнялось 1,1333 волта. Черезъ сутки напряжение элемента равнялось 1,1557 волта, а на третьи сутки оно было равно 1,1469 вол.

Во второмъ опытѣ, поставленномъ при тѣхъ же совершенно условіяхъ, какъ и предшествующій, первое опредѣленіе показало существованіе напряженія въ 1,1562 вол., которое и держалось на такомъ уровнѣ 9—10 минутъ, послѣ чего началось очень медленное пониженіе и на

15-ой минутѣ	напряжение	равнялось	1,1556
59	"	"	1,1465
69	"	"	1,1333

Напряжение въ 1,1562 в. соотвѣтствуетъ $q=53367$ вал.

Въ третьемъ опытѣ взятъ былъ децинормальный (0,66%) растворъ KOH, въ который погружены Zn и SiOSi.

Первое оvrедрѣленіе показало существованіе силы въ 0,5832 вол., которая черезъ 5 минутъ поднялась до 0,5874 вол., и затѣмъ, продержавшись на этомъ уровнѣ очень непродолжительное время, начала понижаться в черезъ 14 минутъ

послѣ этого равнялось 0,5853 вол. Напряжение въ 0,5874 вол. соотвѣтствуетъ $q=27113$ кал.

Въ общемъ же напряженіе пары съ растворомъ въ 0,66% въ 1,97 разъ менѣе напряженія пары съ растворомъ въ 5,38%.

25. $Zn | LiOH + LiOH | CuO_{Cu}$.

Взять растворъ LiOH вѣрностью 2,30% въ который погружены Zn и CuO_{Cu}. Напряжение пары мѣнялось чрезвычайно быстро. Первое опредѣленіе дало 1,1069 вол., а второе черезъ 10 минутъ уже 0,9562. Черезъ двое сутокъ $E=1,1618$.

Во второмъ опытѣ напряженіе пары было.

Время наблюден.	Напряж.
0	1,1283
3	1,1135
5	1,1073

Черезъ 7 сутокъ напряженіе пары равнялось 1,1515, а на девятыя сутки оно было равно 1,1557; оба послѣднихъ напряженія были устойчивы.

Въ третьемъ опытѣ поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблюден.	Напряж.	Нѣм. напр. въ минуту
0	1,1647	—
1	1,1678	31
5	1,1688	2,5

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напр. въ мн. ту
7 ¹ / ₂	тоже	0
10	1,1678	— 4
14	1,1657	— 5
28	1,1649	— 6

Черезъ сутки напряжение пары равнялось 1,1584, чему соответствует $q=53470$ кал.



Взята вода, подкисленная HNO_3 въ размѣр. 1 в. с. кислоты на 60 в. с. воды, и нормальный растворъ $CuCl_2$, въ которые погружены электроды Zn и Si .

Поведеніе пары было слѣдующее:

Время наблюд.	Напряж.	Измѣн. напряж. въ минуту	q
1 ¹ / ₄	1,0836	—	50020
1 ³ / ₄	1,0915	158	50396
4	1,1036	54	50933
6	1,1122	43	51340
7 ¹ / ₂	1,1163	27	51527
8 ¹ / ₂	1,1204	41	51717
12 ¹ / ₂	1,1319	29	52246
16	1,1357	11	52424

Время наблюден.	Напряжен.	Изм. напряж. въ минуту	q
18 ¹ / ₂	1,1398	16	52612
20	1,1417	13	52700
22	1,1441	12	52811
23 ¹ / ₂	1,1452	8	52860
27	1,1466	4	52925
29	1,1472	3	52952
33 ¹ / ₂	1,1483	2,4	53000
37	1,1464	—5,4	52915
44	1,1450	— 2	52850
1 ч. 32 ¹ / ₂ м.	1,1419	—0,6	52707

Черезъ сутки напряженіе равнялось 1,1510 вольта и за время наблюденія въ теченіи 15 минутъ измѣненію не подверглось. Означенному напряженію соотвѣтствуетъ $q=53127$ вал.

27. $Zn | KOH + KCl | SpO | Si.$

Взяты нормальные растворы KOH и KCl, въ которые погружены Zn и SpO | Si.

Напряженіе измѣнялось слѣдующимъ образомъ:

Время наблюден.	Напряж.	Изм. напряж
0	1,2527	—
4 ¹ / ₂	1,2432	—21
6 ¹ / ₂	1,2403	—15

Время наблюден.	Напряж.	Измѣн. напряжен.
11	1,2374	— 8
17	1,2340	— 6
23	1,2332	—1,9
52 ¹ / ₂	1,2284	—2.6

При второмъ опытѣ, поставленномъ съ совершенно та-
кими же растворами, поведение пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣнен. напряжен.
2	1,2463	—
3	1,2476	13
4 ¹ / ₂	1,2484	6
6 ¹ / ₂	тоже	0
9	1,2476	— 3
11	1,2467	—4,5
14	1,2453	—4,7

Черезъ сутки напряженіе было 1,2523 и, пока была
возможность наблюденія, въ теченіе 20 мин. оставалось безъ
измѣненія. Это напряженіе соотвѣтствуетъ наивысшему на-
пряженію, наблюдаемому при первомъ опытѣ.

Напряженію въ 1,2527 вол. соотвѣтствуетъ $q=57824$

при $E=1,2523—q=57805$
а при $E=1,2484—q=57623$

28. $Zn | KOH + HCl | SnO_{Sn}$.

Взяты растворъ KOH въ 5,38% крѣпостью и растворъ HCl в.р. 2,80%, въ которые погружены Zn и SnO | Sn. Поведеніе пары было таково:

Время наблѣден.	Напряж.
0	1,4741
1	1,4928
3	1,4970

Затѣмъ слѣдовало крайне быстрое паденіе напряженія и черезъ 2—2¹/₂ минуты, потребовавшіяся на его опредѣленіе, оно опустилось до 1,3703 вол., затѣмъ произошелъ такой же быстрый скачекъ напряженія вверхъ и черезъ 1¹/₂—2 минуты оно равнялось 1,4666. Послѣдующее измѣненіе напряженія шло уже нормально путемъ постепеннаго поввженія.

Время наблѣден.	Напряженіе
8	1,4666
10	1,4664
14	1,4639
21	1,4627
34	1,4598

Наивысшему напряженію въ 1,4970 вол. соотвѣтствуетъ $q=69097$ вал., а наименьшему напряженію въ 1,3703 вол. отвѣчаетъ $q=63252$ вал.

29. $Zn | KOH + H_2O | SiO | Si.$

Взять растворъ KOH (5,38%) и дистиллированная вода; въ первый погруженъ Zn, во второй—SiO | Si.

Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напряж.
0	1,3249	0
6	1,3772	87
10	1,3872	25
31	1,3960	4
45	1,3966	1
49	1,3981	4
2 ч. 18 м.	1,4079	1

Черезъ сутки напряженіе было равно	1,3991
— 2-е сутокъ	1,3863
— 4	1,2660
— 6	1,2495

Во второмъ опытѣ, поставленномъ, повидимому, въ такихъ же совершенно условіяхъ, какъ и первый, поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряж.	Измѣнен. напряжен.	q
3	1,3163	—	60756
7	1,3042	—30	60201
11	1,3018	— 6	60105
14	1,3122	+26	60570
16	1,3142	+10	60665
21	1,3111	— 6	60516
23	1,3062	—25	60293
65	1,3142	+40	60665

Черезь сутки напряженіе пары равнялось—1,3380 вол., а q было равно 61757, и въ такомъ состояніи пара находилась безъ измѣненія во все время продолжавшагося за ней часового наблюденія.

На третьи сутки напряженіе равнялось 1,3466 вол., а q=62159 ват. и въ теченіи двадцати минутнаго наблюденія измѣненію не подвергалось.

На шестые сутки напряженіе равнялось 1,2837 вол., а q=59256 ват.

30. $Zn | LiOH + H_2O | SpO | Si.$

Взяты растворъ LiOH крѣпостью 2,58% и вода, въ которые погружены Zn и SpO | Co.

Поведеніе пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр.
0	1,3258	0
2	1,3391	49
3	1,3414	23
7	1,3453	10

Время наблюден.	напряжен.	Измѣнен. нар.р.
11	1,3487	9
13	1,3503	8
18	1,3532	6
23	1,3565	6
27	1,3572	2
1 ч. 47 м.	1,3600	0,4

Въ такомъ положеніи напряженіе держалось не менѣе 15 минутъ, а затѣмъ началось медленное пониженіе.

31. $Zn | H_2O + KOH | SiO | Si.$

Взята вода и растворъ КОН крѣпостью 5,38%, въ которые погружены Zn и SiO | Si.

Первое опредѣленіе установило наличие напряженія въ 0,6697, но чрезвычайно измѣнчиваго и уловленнаго, несомнѣнно, въ періодъ своего пониженія.

Во второмъ опытѣ, поставленномъ въ тѣхъ же условіяхъ, что и первый, измѣреніе напряженія было затруднено въ виду обычной нечувствительности электрометра къ измѣненію напряженія въ парахъ съ водою около положительнаго электрода, почему нѣкоторыя опредѣленія могутъ быть указаны только въ извѣстныхъ предѣлахъ.

Первое время напряженіе было около 0,6697, и обнаруживало стремленіе къ повышенію; слѣдующее измѣреніе дало напряженіе въ 0,6856 вол., наивысшее напряженіе, которое развивалось въ парѣ, находилось между 0,6981 и 0,6941 (среднее 0,6960). Приблизительно въ концѣ 5-ой минуты напряженіе стало замѣтно понижаться и на 10-й минутѣ оно заключалось въ предѣлахъ 0,6835—0,6814.

Напряженію въ 0,6960 вол. соотвѣтствуетъ $q=32127$ вал.

32. $Zn | HCl + KOH | CuO | Cn.$

Взяты растворы HCl крѣпостью 2,8% в KOH крѣпостью 5,38%, въ которые погружены Zn и $CuO | Cn.$

Напряженіе пары было таково:

Время наблюден.	Напряж.	Измѣнен. напряж.
0	0,7690	—
2	0,7717	14
2 ¹ / ₂	тоже	0
4	0,7694	—16
6	0,7673	—11
10	0,7631	—11

Высшему напряженію въ 0,7717 соотвѣтствуетъ $q=35622$ вал.

33. $Zn | KCl + KOH | SpO | Cn.$

Взяты нормальные растворы KCl в KOH , въ которые погружены Zn и $CuO | Cn.$ (Не исключена возможность, что KCl касался SpO).

Первое измѣреніе минуты черезъ 3 послѣ погруженія электродовъ дало напряженіе въ 0,7613 вол., а второе минутъ черезъ 10—0,7601 вол.

При второмъ опытѣ первое измѣреніе минуты черезъ 4 послѣ погруженія электродовъ дало напряженіе—0,7417, а второе измѣреніе минутъ черезъ 7—9 дало 0,7402 вольта. Черезъ сутки напряженіе пары было значительно больше, я какъ показали три измѣренія, произведеннымъ минутъ черезъ

5 одно послѣ другого, обнаруживало стремленіе къ повышенію: 1 измѣр. $E=0,7832$, 2-ое изм. $E=0,7843$ и 3-е изм. $E=0,7857$ вольта.

На слѣдующіе (третьи) сутки напряженіе равнялось $=0,7874$. На четвертые сутки напряженіе было $0,7853$.

Замѣна мѣднаго электрода новымъ вызвала немедленное пониженіе напряженія до $0,7345$ вол., которое черезъ двое сутокъ равнялось $0,7874$ вол.

Въ третьемъ опытѣ поведение пары было таково:

Время наблюден.	Напряжен.	Измѣн. напр.
1	0,7485	—
11	0,7408	—1,5
27	0,7460	—0,5

Черезъ сутки напряженіе равнялось $0,7864$ вольта.

Растворъ KCl около цинка, какъ и въ предшествующихъ опытахъ, имѣлъ нейтральную реакцію, но образовавшійся на Zn -кѣ бѣлый студенистый осадокъ по прибавленіи въ электролитъ фенолфталеина обнаруживалъ ярко выраженную щелочную реакцію, а отъ осадка по мѣрѣ его растворенія постепенно окрашивалась и окружающая электродъ жидкость.

Такъ какъ два первыхъ опыта были самыми первыми изъ поставленныхъ мною опытовъ, когда техническіе приемы составленія пары были еще не особенно хорошо выработаны, а послѣдній третій опытъ производился уже значительно позднѣе, то изъ числа цифръ, характеризующихъ напряженіе комбинаціи въ началѣ измѣренія, наиболѣе правильными надо признавать данныя этого послѣдшаго опыта. Цифры же, характеризующія состояніе комбинаціи спустя болѣе или менѣе продолжительное время (сутки, другіе) приблизительно одинаковы.

Напряженію въ 0,7485 соотвѣтствуетъ $q=34550$ кал.,
при напряженіи въ 0,7417 вол. $q=34236$ кал. напряженію
же въ 0,7864 вол. соотвѣтствуетъ $q=36298$ кал.

Въ общемъ же данныя опытнаго изслѣдованія могутъ
быть сведены въ нижеслѣдующую таблицу.

№№ по по- рядку.	Составъ комбинаціи				Первое наи- меньшее опредѣленіе		Максим. вел.		Послѣдующія величины, вхо- дящія въ ука- занные выше предѣлы, или наиболѣе по- стоянныя (*)	
	Анодъ	электролиты		Катодъ	E	q	E	q	E	q
		у анода	у катода							
1	Zn	KCl	KCl	CuOCu	0,8000	37182	0,8232	37998	—	—
2	—	LiCl	LiCl	—	0,8102	37397	0,8206	37878	—	—
3	—	HCl	KCl	—	0,8060	37204	0,8145	37594	—	—
4	—	H ₂ O	KCl	—	0,6829	31522	0,8193	37817	—	—
5	—	KCl	CuCl ₂	Cu	1,0898	50350	1,0942	50507	—	—
6	—	LiCl	CuCl ₂	—	1,0957	50576	1,0961	50594	1,0901	50313
7а	—	HCl(2,80%)	HCl	CuOCu	1,0792	49814	1,0844	50057	1,0771	49436
7б	—	HCl(4,90%)	HCl	—	1,08	49850	1,0978	50772	1,0125	46736
7в	Zn Амал.	HCl(оч. ж.)	HCl	—	1,1004	50792	1,1010	50820	0,9438	43564
8	Zn	HNO ₃	CuSO ₄	Cu	1,0574	48810	1,0859	50122	1,1122	51310(*)
9	—	HCl	CuCl ₂	—	1,0750	49620	1,0963	50604	—	—
10	—	H ₂ O	CuSO ₄	—	1,0178	46980	1,1017	50850	1,0967	50620(*)
11	—	ZnSO ₄	CuSO ₄	—	—	—	1,1043	50973	1,1074	51110(*)
12	—	KCl	HCl	CuOCu	1,1071	51102	1,1113	51292	1,1528	53088
13	—	ZnSO ₄	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	Cu	—	—	1,1174	51576	1,1261	51980(*)
14	—	KCl	H ₂ O	CuOCu	1,0308	47580	1,0527	48590	—	—
15	—	H ₂ SO ₄	CuCl ₂	Cu	1,0358	47995	1,0565	48764	—	—
16	—	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	—	—	—	1,0540	48651	1,0100	46620

№№ по до- расту	Составъ бомбикации				Первое наи- меньшее опредѣленіе		Массов. вел.		Последующія величины, вы- ходящія за ук- азанные выше пределы, или наиболѣе по- стоянныя (*)	
	Анодъ	электролиты		Катодъ	В	q	В	q	В	q
		у анода	у катода							
17	—	HCl	H ₂ O	CuOСu	—	—	1,1325	52273	1,0394	47976(*)
18	—	HCl	CuSO ₄	Cu	—	—	1,1325	52280	1,1101	51240
	—	H ₂ O	H ₂ O	CuOСu	0,8985	41474	1,0034	46317	0,9895	45674(*)
20	—	ZnSO ₄	H ₂ O	—	—	—	0,9975	46042	0,9461	45517(*)
21	—	ZnSO ₄	ZnSO ₄	—	—	—	1,0215	47150	1,0047	46375(*)
22	Zn (ам.)	KNO ₃	KNO ₃	—	0,8658	39066	1,0292	47506	—	—
23	Zn	H ₂ O	CuCl ₂	Cu	0,9553	44095	1,0229	47215	0,9880	45695(*)
24a	—	KOH(5,38%)	KOH	CuOСu	—	—	1,1562	53367	1,1333	52311
24b	—	KOH(0,66%)	KOH	—	0,5832	26920	0,5874	27113	—	—
25	—	LiOH	LiOH	—	1,1069	51093	1,1688	53950	0,9562	44137
26	—	HNO ₃	CuCl ₂	Cu	1,0836	50020	1,1483	53000	1,1510	53127(*)
27	—	KOH	KCl	CuOСu	1,2463	57530	1,2527	57824	1,2284	56701
28	—	KOH	HCl	—	1,4741	68043	1,4970	69097	1,3703	63251
29	—	KOH	H ₂ O	—	1,3249	61156	1,4079	64987	1,2495	57689
30	—	LiOH	H ₂ O	—	1,3259	61203	1,3600	62777	—	—
31	—	H ₂ O	KOH	—	0,6997	30912	0,6960	32127	0,7631	35223
32	—	HCl	KOH	—	0,7690	35496	0,7717	35622	0,7402	34167
33	—	KCl	KOH	—	—	—	0,7425	34559	0,7864	36297

Выводы.

Просматривая приведенныя выше цифры не трудно за-
мѣтить, что очень многія изъ нихъ сходны между собою и

колеблются въ такихъ сравнительно узкихъ предѣлахъ, что невольно является предположеніе о сходствѣ происходящихъ при этомъ химическихъ реакцій, несмотря на разницу составныхъ частей изслѣдуемыхъ вомбинацій.

Такъ можно объединить въ группы вомбинаціи, имѣющія напряженіе около 0,82 вол. и q около 37800 кал.

—	—	0,99	—	—	45600
—	—	1,053	—	—	48600
—	—	1,096	—	—	50620
—	—	1,133	—	—	52300

и т. д.

По одной изъ теорій гидроэлектрическаго элемента происходяція въ немъ химическія реакціи сводятся къ двумъ процессамъ—окисленію у анода и возстановленію у катода (Оств. Осн. Физ. Хим. стр. 587), разумѣя при этомъ части электродовъ, погруженныя въ электролиты.

Теоретически въ этомъ окислительно-возстановительномъ процессѣ можно различать два направленія реакція,—первое, когда окислительныя дѣйствія у анода будутъ производиться тѣмъ же самымъ радикаломъ, который освободится у катода, и второе, когда окислителемъ у анода явится кислотный радикаль изъ промежуточнаго соединенія, мѣсто котораго въ этомъ послѣднемъ соединеніи займетъ радикаль, отдѣлившійся при возстановленіи у катода.

Затѣмъ т. е. степени окисленія бываютъ различны, то возможно какъ полное, такъ и частичное окисленіе у анода и таково же рода возстановленіе у катода.

И наконецъ возможно, что въ элементѣ могутъ идти одновременно нѣсколько ивъ указавныхъ реакцій, и въ разныхъ случаяхъ въ совершенно различныхъ соотношеніяхъ между собою., какъ это наблюдается, напримѣръ, при электролизѣ HCl , когда въ зависимости отъ концентрація на анодѣ выдѣляется или O , или смѣсь O и Cl , или одинъ Cl .

Въ частности, когда въ качествѣ анода берется Zn , а катодомъ будетъ служить Sn , ивъ которыхъ для перваго извѣстна только одна степень окисленія, а для втораго двѣ,—окись и закись, могутъ имѣть мѣсто слѣдующія сочетанія: на вводѣ образованіе окиснаго соединенія Zn , а у катода: А.—возстановленіе окиснаго соединенія Sn ,—1) до замненнаго и 2) до металла, и Б.—возстановленіе до металла зависнаго соединенія.

Вообще же происходящіе при этомъ химическіе процессы у электродовъ могутъ быть выражены слѣдующими схемами.

С Х Е М А I-ая.

Окислительно - восстановительный процессъ идетъ безъ промежуточныхъ реакцій путемъ присоединенія въ окисляющемуся у анода металлу освобождающагося у катода кислорода съ гидратаціей образующагося при этомъ окисла или безъ этой послѣдней.

Молекулярная теплота образованія ZnO равна по Томсену 85430 вал., (а по Оств. 85820 кал.), теплоты образованія SiO и Si_2O равны первой 37160 вал. (Томс.) и второй 40810 вал. (Томс.). Разница указанной теплоты образованія ZnO съ теплотой, поглощаемой SiO и Si_2O при соответствующихъ восстановленіяхъ, равна при восстановленіи:

$$\begin{aligned} 2(SiO) \text{ въ } Si_2O &= [85430 - (74320 - 40810)] = 51920. \\ SiO \text{ въ } Si &= (85430 - 37160) = 48270 \\ Si_2O \text{ въ } Si &= (85430 - 40810) = 44620 \text{ вал.} \end{aligned}$$

Если вмѣсто ZnO на анодѣ будетъ образовываться $Zn | OH |$, теплота образованія котораго равна 82680 кал. (Том.), т. е. на 2750 кал. меньше теплоты образованія ZnO , то приведенныя выше цифры уменьшатся на 2750 и вмѣсто:

$$\begin{array}{llll} 51920 & \text{мы будемъ имѣть} & 49170 & \\ 48270 & \text{— — —} & 45520 & \\ 44620 & \text{— — —} & 41870 & \text{вал.} \end{array}$$

Если наконецъ допустить, что нѣкоторыя изъ перечисленныхъ реакцій протекаютъ въ элементѣ одновременно, то при условіи участія въ каждой реакціи одинаковаго, напримѣръ, числа частицъ, должны получиться слѣдующіе результаты: 1) образуются одновременно ZnO и $Zn | OH |$, — средняя теплота образованія этихъ соединеній по расчету на одну частицу Zn равна $| 85430 + 82680 | : 2 = 84055$ вал., т. е. на 1375 кал. меньше теплоты образованія ZnO , и вычисленныя для этой послѣдней реакціи разницы съ теплотою,

поглощаемую процессомъ происходящаго у катода возстановленія, будутъ равны при возстановленіи:

$$\begin{aligned} 2(\text{СпО}) \text{ въ } \text{Сп}_2\text{О} &= 50545 \\ \text{СuО} \text{ въ } \text{Сu} &= 46895 \\ \text{Сн}_2\text{О} \text{ въ } \text{Сн} &= 43245 \text{ кал.} \end{aligned}$$

2—Образуется ZnO , но возстановленіе у катода идетъ и до зависаго соединенія и до металла, тогда конечный тепловой эффектъ элемента будетъ $| 48660 + 51920 | : 2 = 50290$ кал.

3—Образуется и ZnO и $\text{Zn} | \text{OH} |_2$ на анодѣ и возстановленіе у катода идетъ въ обоихъ указавшихъ направленіяхъ, т. е. и до закиси и до металла. Тогда $q = | 50545 + 47090 | : 2 = 48818$ кал.

Вообще же при означенномъ допущеніи одновременнаго существованіи различныхъ реавцій по этой схемѣ для q возможны почти всѣ числовыя величины въ предѣлахъ отъ 41870 до 51920 кал. Необходимо отмѣтить, что при дѣйствіи комбинаціи по означенной схемѣ для теплового эффекта происходящихъ въ ней реавцій не имѣетъ значенія составъ соединенія, въ котораго отнимается кислородъ, т. е. разрушившись у анода соединеніе это снова возстановляется у катода, почему ходъ реавцій по означенной схемѣ можетъ быть выраженъ общей формулой вида: $\text{Zn} + \text{M}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{M}_2$; $\text{M}_2 + \text{СпО} = \text{M}_2\text{O} + \text{Сн}$.

С Х Е М А II-я

Какъ и въ предшествующей схемѣ происходящій въ комбинаціи процессъ протекаетъ безъ промежуточныхъ реавцій, но окисленіе производится не кислородомъ, а какимъ либо кислотнымъ радикаломъ.

По общему правилу свойства растворовъ аддитивны и могутъ быть представлены въ видѣ суммъ двухъ слагаемыхъ, изъ которыхъ одно зависитъ отъ металлическаго, а другое отъ кислотнаго радикала. Этому правилу подчиняется и теплота образованія солеобразныхъ соединеній, которая также можетъ быть выражена суммою теплотъ, вносимыхъ въ се-

диненіе каждою составною частью соли, или по терминологіи Оствальда суммою „теплотъ образованія“ соотвѣтствующихъ „іоновъ“.

Такъ какъ по данной схемѣ въ реакціи окисленія и восстановленія принимаетъ участіе одинъ и тотъ же кислотный радикаль (аніонъ), то очевидно, что количество развивающейся въ гальванической парѣ теплоты должно равняться разницѣ теплотъ, вносимыхъ въ соединеніе окисляющимся и восстанавливающимся металлическими радикалами, или разницѣ „теплотъ образованія катионовъ“ этихъ металловъ.

По Оствальду теплота образованія катиона Zn —147 вдж., а катиона Cu —66 вдж.; разница между ними равна 213 вдж. или въ переводѣ на валоріи=50920 кал.

Если вмѣсто 147 вдж. теплоту образованія катиона Zn принять въ 144 вдж., какъ это получается при вычитаніи изъ теплоты образованія $ZnCl_2$, равной 472 вдж., теплоты образованія двухъ аніоновъ Cl , равной 164 вдж., означенная выше разница катионовъ Zn и Cu будетъ равна 50210 вал. При опредѣленіи же непосредственно изъ хлористыхъ соединеній Zn и Cu она получается равной (112840—62710)=50130 вал. (Томс.)

Теплота образованія закисныхъ соединеній мѣди приблизительно на 3110 кал. болѣе окисныхъ, такъ по Оствальду теплота образованія $CuCl_2$ =62630 кал., а Cu_2Cl_2 =65740, поэтому при раскисленіи окисныхъ соединеній до закисныхъ указанная цифра 50130 увеличится до 53240 вал., а при раскисленіи до металла закисныхъ соединеній уменьшится до 47020 кал.

Вообще же при одновременности нѣсколькихъ предусматриваемыхъ этой схемой реакцій возможны колебанія въ предѣлахъ отъ 47020 до 53240 кал.

Для теплового эффекта реакцій, протекающихъ по означенной схемѣ, не имѣетъ значенія не только неталлическій радикаль разрушающагося у анода соединенія, какъ то было въ предшествующемъ случаѣ, водаже и кислотный радикаль, почему эти реакціи можно изобразить еще болѣе общей формулой: $Zn + 2MR = ZnR_2 + 2M$; $2M + CuR_2 = 2MR + Cu$.

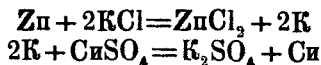
С Х Е М А III-я.

Окислительно-восстановительный процесс идет съ промежуточной реакціей, при которой мѣсто ушедшаго для производства окислительныхъ дѣйствій у анода кислотнаго радикала замѣщается въ утратившемъ его соединеніа другимъ радикаломъ, отнимаемымъ отъ восстанавливающагося у катода соединенія.

Здѣсь въ свою очередь возможны также три случая: первый,—одинъ сложный кислотный радикаль смѣняется другимъ такого же рода сложнымъ радикаломъ; второй,—сложный кислотный радикаль смѣняется кислородомъ, и третій—кислородъ смѣняется радикаломъ.

Казалось бы, что въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится имѣть дѣло съ солями, замѣна одного кислотнаго радикала другимъ не должна имѣть никакого значенія для тепловаго эффекта пары, ибо при зависимости величины теплоты образованія соли отъ составляющихъ ея радикаловъ-кислотнаго и металлическаго или по Оствальду отъ „теплотъ образованія аніоновъ и катионовъ“, всѣ входящія въ уравненіе величины кромѣ двухъ послѣднихъ должны совратиться и тепловой эффектъ элемента будетъ въ вѣчномъ счетѣ совершенно таковъ, какъ и въ предшествующей схемѣ.

Такъ, напримѣръ, предположимъ комбинацію такого рода $Zn | KCl + CuSO_4 | Si$ и допустимъ, что реакція въ ней идетъ слѣдующимъ образомъ:



Тепловой эффектъ перваго уравненія q^1 , равенъ разницѣ теплотъ образованія катионовъ Zn и $2K$, а во второмъ уравненіи q^2 будетъ равно разницѣ теплотъ образованія катионовъ $2K$ и Si . Сумма этихъ величинъ $q = q^1 + q^2$; отсюда $q = | Zn - 2K | + | 2K - Si |$ или $q = (Zn - Si)$, т. е. разницѣ „теплотъ образованія катионовъ“ участвующихъ въ окислительно-восстановительномъ процессѣ металловъ, вычисляемой по схемѣ № II и равной для случая Zn и Cu (обись) 50130 кал.

Цифровыя данныя подтверждаютъ эти соображенія; такъ
 теплота образованія $ZnCl_2 = 112840$ кал. (Томс.)
 — — — $K_2SO_4 = 337920$ — (Томс.)

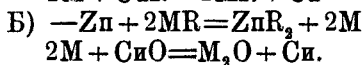
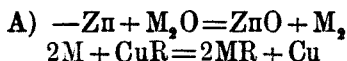
Итого выдѣляется 450760 кал.

Теплота, поглощаемая при распаденіи $2KCl = 202340$
 (Томс.) $CuSO_4 = 198370$

Итого поглощается . . . 400710 в.
 Разница этихъ двухъ величинъ $(450760 - 400710) = 50050$ в.

Иной результатъ получается, когда сложный кислотный радикалъ замѣняется кислородомъ или наоборотъ. „Теплота образованія аніона“ кислорода неизвѣстна, и онъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ проявляетъ свою индивидуальность особо, поэтому общей формулы для подобныхъ реакцій вывести невозможно, и каждый разъ надо производить соответствующіе расчеты.

Вообще же здѣсь возможны два вида реакцій: А,—когда у анода разрушается кислородное соединеніе и Б—когда вмѣсто кислорода Zn отнимаетъ отъ окружающаго его электролита другой кислотный радикалъ, каковыя реакціи могутъ быть выражены слѣдующими уравненіями:



При реакціяхъ вида А тепловой эффектъ происходящихъ процессовъ складывается въ первомъ уравненіи изъ разницъ теплотъ образованія кислородныхъ соединеній Zn и отдающаго кислородъ радикала М, а во второмъ уравненіи изъ разницы „теплотъ образованія ватионовъ“ мѣди и того же радикала М.

А при реакціяхъ типа Б наоборотъ,—въ первомъ уравненіи—изъ разницы „теплотъ образованія ватионовъ“ Zn и М, а во второмъ изъ разницы теплотъ образованія кислородныхъ соединеній Cu и М. Этою зависимостью теплового эффекта реакцій отъ М означенная схема существеннымъ образомъ отличается отъ реакціи, разсматриваемыхъ схемами

I и II, гдѣ М, какъ мы видѣли, никакого значенія въ смыслѣ опредѣленія величины q не имѣтъ. Поэтому, если М будетъ представлено водородомъ, „теплота образованія катиона“ котораго равна нулю, то при реакціяхъ типа А, мы будемъ имѣть:

$$\begin{array}{r} \text{въ 1-мъ уравненіи тепл. образованія } \text{ZnO} = 85430 \text{ кал.} \\ \text{тепл. образованія } \text{H}_2\text{O} = 68360 \text{ —} \\ \hline \text{разница} = \quad \quad \quad 17070 \end{array}$$

а во 2-мъ уравни. теплоту образованія катиона Сп, равную—15910 кал., но только съ обратнымъ знакомъ (Н—Сп), а всего (17070+15910)=32980.

Если вмѣсто ZnO будетъ образовываться $\text{Zn} | \text{OH} |$, то тепловой эффектъ реакцій уменьшится на 2750 кал., а при восстановленіи мѣдной соли у катода изъ окиснаго соединенія не до металла, а только до закиси, онъ увеличится на 3110 кал., и наконецъ, въ случаѣ восстановленія до металла зависнаго соединенія мѣди, уменьшится на такую же сумму. Вообще, когда М будетъ=Н, то при реакціяхъ типа А для q возможны слѣдующія величины.

У анода происходитъ образованіе ZnO, дающее, какъ мы видѣли, 17070 кал., а у катода—восстановленіе:

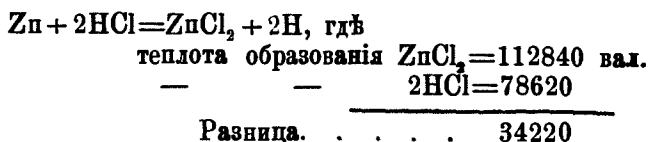
$$\begin{array}{r} \text{CuR}_2 \text{ до CuR} \text{ въ рез. же пол.: } [17070 + (15910 + 3110)] = 36090 \\ \text{CuR}_2 \text{ до Си} \text{ — — — — — } (17070 + 15910) = 32980 \\ \text{CuR} \text{ до Си} \text{ — — — — — } [17070 + (15910 - 3110)] = 29870 \end{array}$$

Если же у катода происходитъ образованіе гидрата окиси цинка, т. е. $\text{Zn} | \text{OH} |$, то означенныя величины уменьшатся на 2750 и мы вмѣсто 36090 будемъ имѣть

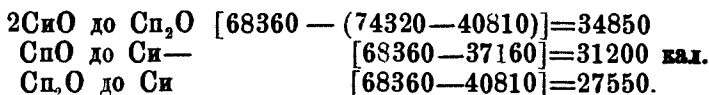
32980	—	—	30230
29870	—	—	27120

А вообще говоря, при осуществленіи реакціи по означенной схемѣ, q можетъ колебаться въ предѣлахъ отъ 27120 до 36090 кал.

При реакціяхъ тина Б, когда М=Н, получается слѣдующее: 1-ое уравненіе даетъ 34220 кал. „теплоту образованія катиона“ цинка, что легко вычисляется въ слѣдующаго уравненія:



А во второмъ уравненіи имѣемъ теплоту образованія воды 68360 минусъ теплота, поглощаемая кислородными соединеніями мѣди при ихъ возстановленіи, что даетъ при возстановленіи:



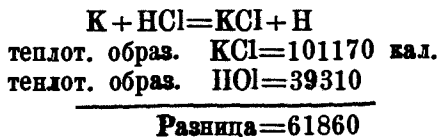
Вмѣстѣ же съ тепловымъ эффевтомъ реакціи перваго уравненія, равной 34220 кал., получается:

$$\begin{array}{r} 34220 + 34850 = 69070 \text{ кал.} \\ 34220 + 31200 = 65420 \text{ кал.} \\ 34220 + 27550 = 61770. \end{array}$$

Если М будетъ представлено не водородомъ, а другимъ металломъ, то ясно, что приведенныя цифрн измѣнятся на разницу теплотъ образованія кислородныхъ соединеній этого металла и воды, и на теплоту образованія соответствующаго числа ватіоновъ этого металла, причемъ означенныя величины будутъ входить въ уравненіе съ обратными знаками, т. е. если одна съ минусомъ, то другая съ плюсомъ.

Предположимъ что такимъ металломъ будетъ К.

Кислородное соединеніе калия K_2Oaq имѣтъ теплоту образованія равную 164560 кал., а теплота образованія катиона калия равна 61860 кал., какъ то видно изъ уравненія:



Такимъ образомъ, теплота образованія K_2Oaq больше теплоты образованія воды на $|164560 - 68360| = 96200$ кал.

а теплота образования двухъ катионовъ одноатомнаго калия=123720 кал.; разница этихъ величинъ равна

$$(123720-96200)=+27520 \text{ и}$$

$$(96200-123720)=-27520 \text{ вал.}$$

Слѣдовательно величины, вычисленныя для $M=N$, при реакціяхъ типа А, когда у анода разрушается кислородное соединеніе, при $M=K$ увеличатся на 27520 кал. и будутъ соотвѣтственно равны:

При образовании:

Zn OH ₂	и	возстанов. СиR	до Си	—	(27120 + 27520)=54640		
ZnO	—	—	СпR	до Си	—	(29870 + 27520)=57390	
ZnO	—	—	СиR ₂	до Си	—	(32980 + 27520)=60500	
ZnO	—	—	СиR ₂	до СиR	—	—	(36090 + 27520)=63610

А при реакціяхъ типа Б, когда отдѣляются отъ калия будетъ не кислородъ, а какой нибудь кислотный радикаль, онѣ уменьшатся на 27520 в. и окажутся равными:

при возстановленіи Си ₂ O	до Си	=	(61770—27520)=34250	
	СиO	до Си	=	(65420—27520)=37900
	2СиO	до Си ₂ O	=	(69070—27520)=41550

и такъ далѣе.

Сопоставляя между собою вычисленныя по этимъ схемамъ величины q не трудно замѣтить, что при первой и второй схемѣ q колеблется почти въ одинаковыхъ предѣлахъ:

по 1-ой схемѣ	отъ 41870 кал.	до 51920 кал.
по II-ой схемѣ	отъ 47020 — —	53240

Третья же схема даетъ для q величины, лежація по ту и другую сторону этихъ предѣловъ.

Такъ, когда M будетъ водородъ, q можетъ колебаться при реакціяхъ типа А отъ 27120 до 36090, а
 — — — Б отъ 61770 до 69070.

Когда же M будетъ представлено валиемъ, для q устанавливаются слѣдующіе предѣлы:

при реакціяхъ типа А	отъ 54640 до 63610 и
— — — Б	отъ 34250 до 41550

Такимъ образомъ, известныя величины q въ предѣлахъ, указываемыхъ схемой первой, могутъ получить двойное объяс-

неніе,—соотвѣтственно съ схемою № I и со схемою № II, а въ тѣхъ случаяхъ при реакціяхъ по схемѣ № III, когда элементомъ будетъ калийное соединеніе, рядъ цифровыхъ величинъ q можетъ быть также объясненъ реакціями, совершающимися по той же схемѣ, но если бы вмѣсто калия принять былъ водородъ; и лишь въ скромныхъ сравнительно предѣлахъ отъ 27120 до 34250 и отъ 63610 до 69070— q можетъ получить только одно объясненіе, соотвѣтствующее случаю когда $M=H$.

Если же допустить, что въ гальваническомъ элементѣ возможно одновременное существованіе двухъ или даже болѣе химическихъ реакцій, то ясно, что всѣ рѣшительно величины q вромѣ самой большой—69070 в. и самой малой 27120 в. могутъ получиться въ результатѣ ряда совершенно различныхъ реакцій, изъ которыхъ, опираясь на тѣ или инныя соображенія, и остается выбрать наиболѣе вѣроятныя.

Опытныя данныя и схемы.

Покончивъ на этомъ съ теоретическими разсужденіями и выкладкамъ обратимся теперь въ разсмотрѣнію опытныхъ данныхъ и, переходя отъ комбинаціи къ комбинаціи, попытаемся, пользуясь приведенными выше расчетами, подыскать наиболѣе вѣроятныя реакція, которыя могли бы дать q , болѣе или менѣе близко приближающееся къ наблюдаемому въ дѣйствительности.

Одной изъ наиболѣе простыхъ по своему составу является комбинація (№ 1) изъ $Zn | KCl | SnO | Co$, имѣющая высшее напряженіе въ 0,8232 вол. а $q=37998$. Означенная величина q , лежащая за предѣлами колебаній, возможныхъ для q при реакціяхъ по схемѣ I и II, отсылаетъ насъ къ схемѣ III, гдѣ при реакціи типа B и $M=K$ мы найдемъ очень близкую ей величину—37900 в. для случая возстановленія SnO въ Sn .

Такимъ образомъ, подставляя въ общей формулѣ этой схемы вмѣсто $M=K$, а вмѣсто $R=Cl$ мы найдемъ слѣдующія уравненія:

- 1) $Zn + 2KCl = ZnCl_2 + 2K.$
- 2) $K_2 + SnO = K_2O + Sn.$

Тепловой эффект означенных уравнений будетъ:

1-е уравнение: Тепл. образ. $ZnCl_2=112840$
 — — $2KCl=202340$

Разница. —89500

2-е уравнение: теплота образ. $K_2Oaq.=164560$
 — — $SnO=37160$

Разница. +127400

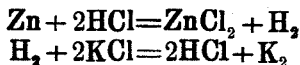
Итого (127400—89500)=37900

Такія же приблизительно величины E и q даютъ еще слѣдующія три комбинаціи.

№№	С о с т а в ь	Максим. напряж.	Максим. q .
2	$Zn \mid LiCl + LiCl \mid CuO \mid Cu$	0,8206	37878
3	$Zn \mid HCl + KCl \mid SnO \mid Cu$	0,8145	37594
4	$Zn \mid H_2O + KCl \mid SnO \mid Cu$	0,8193	37817

Очевидно, что комбинація за № 2 дѣйствуетъ также, какъ и комбинація № 1; къ такого же рода реакціямъ можно свести и двѣ послѣдующія комбинаціи.

Дѣйствительно замѣна находящагося у анода въ комбинаціи № 1— KCl на HCl въ комбинаціи № 3 не должна оказывать никакого вліянія на величину q , ибо хотя Zn и реагируетъ съ HCl , но разрушающаяся при этомъ HCl можетъ возставовиться за счетъ разрушенія освободившимся водородомъ KCl , какъ это видно изъ слѣдующихъ уравненій:



и въ конечномъ счетѣ дѣйствіе пары должно быть таково же, какъ если бы у анода находилось не HCl , а KCl .

Что же касается четвертой пары, то она могла бы быть объединена однимъ видомъ реакцій съ комбин. № 1 и 3 лишь при допущеніи слѣдующей реакціи.

Въ первомъ изъ приведенныхъ выше уравненій для поясненія реакцій, протекающихъ въ комбинаціи № 3 $[Zn + 2HCl]$, мы имѣли выдѣленіе тепла въ количествѣ 34220 вал. Ясно, что и въ комбинаціи № 4 мы можемъ получить q , равное найденному въ комбинаціи № 3, только лишь въ томъ случаѣ, если происходящая около анода реакція дастъ тѣ же 34220 вал., а это было бы возможно, если бы мѣсто Cl у водорода въ означенномъ уравненіи занималъ гидроксилъ, который и переходилъ бы затѣмъ къ Zn такимъ же образомъ, какъ то дѣлаетъ Cl , т. е. безъ расщепленія на свои составныя части. O и H , какъ это бываетъ при обычномъ разложеніи воды Zn -ком.

Тогда: $Zn + 2HOH = Zn | OH | + H_2$
 $H_2 + 2KCl = 2HCl + K_2$
 $K_2 + ClO = K_2Oaq + Cl$ давали бы въ конечномъ счетѣ 37900 кал.

Намѣченныя выше реакціи, сопровождаясь выдѣшеніемъ тепла въ размѣрѣ 37900 кал., т. е. чрезвычайно близкомъ къ наблюдаемому въ дѣйствительности въ комбинаціяхъ № 1—4, даютъ нѣкоторое объясненіе протекающимъ въ нихъ процессамъ. Но по существу своему значительная часть этихъ предполагаемыхъ реакцій находится въ противорѣчій съ нашими общими представленіями о химическихъ превращеніяхъ и свойствахъ участвующихъ въ этихъ реакціяхъ элементовъ K , H и Zn .

Громадное большинство (если не всѣ) совершающихся при естественныхъ условіяхъ химическихъ процессовъ характеризуется пониженіемъ запаса свободной энергіи реагирующихъ веществъ, т. е. экзотермично; между тѣмъ реакція, выражаемая уравненіемъ $Zn + 2KCl = ZnCl_2 + K_2$, эндотермична и требуетъ для своего совершенія притока энергіи изъ внѣ въ размѣрѣ 89500 кал., почему возникновеніе такой реакціи при температурѣ около $18^\circ C$. едва ли даже возможно.

Равнымъ образомъ эндотермична и, въ значительно еще большей степени, реакція $2H + 2KCl = 2HCl + 2K$, сопровождающаяся поглощеніемъ 123720 кал. и требующая, чтобы водородъ вытѣснялъ калий изъ его хлористаго соединенія,

тогда какъ обычно мы наблюдаемъ совершенно обратное явленіе.

Такимъ образомъ, сдѣланное выше предположеніе о характерѣ и направленіи реакцій, протекающихъ въ разсмотрѣнныхъ четырехъ комбинаціяхъ, несмотря на свою подвупающую простоту особенно въ комбинаціяхъ за №№ 1, 2, и 3, мало-вѣроятно и должно быть, повидимому, замѣнено инымъ.

Изъ другихъ процессовъ, дающихъ q около 37900 ват., возможенъ только одинъ, предусмотрѣнный той-же схемой № 3 для реакціи типа А при $M=N$, когда у анода происходитъ образованіе окиси или гидрата окиси Zn за счетъ разрушающейся воды, что даетъ или 17070 или 14320 ват., а у катода совершается нѣкоторый процессъ разрушенія освободившимся водородомъ находящагося тамъ мѣднаго соединенія (деполяризатора), сопровождающійся выдѣленіемъ 20870—23580 ват., а т. в. ни одна изъ возможныхъ реакцій возстановленія мѣднаго соединенія въ чистомъ своемъ видѣ таковаго тепловаго эффекта не даетъ, то очевидно, что здѣсь долженъ происходить рядъ одновременныхъ реакцій возстановленія частью соединенія типа SpO (отъ 27550 до 34850 ват.), а частью типа CuR_2 (отъ 12800 до 19020 ват.), для выбора которыхъ разсматриваемыя комбинаціи не даютъ еще достаточныхъ оснований.

Означенный случай неудачнаго примѣненія схемы III при условіи, что M представлено валіемъ, имѣетъ довольно существенно значеніе, исключая во-первыхъ возможность пользоваться означенной схемой при $M=K$, а во-вторыхъ ограничивая значеніе M вообще не только въ этой, но и въ предшествующихъ схемахъ I и II; тавъ какъ, если осуществленіе, при условіяхъ нанего опыта, реакціи $Zn + 2KCl = ZnCl_2 + 2K$, какъ эндотермичной невозможно, то въ равной мѣрѣ невозможно осуществленіе и всякаго рода другой реакціи, представляющей вытѣсненіе Zn -омъ металла, дающаго болѣе прочное соединеніе съ кислородомъ или кислотнымъ радикаломъ, чѣмъ Zn .

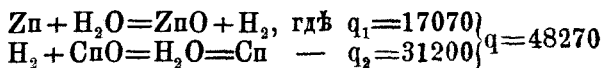
При такомъ же условіи M можетъ быть представлено почти исключительно водородомъ и аммоніемъ, т. в. остальные металлы, вытѣсняемые Zn -омъ изъ образуемыхъ ими

соединений, осаждаются непосредственно на анодномъ электродѣ.

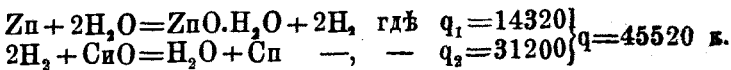
Послѣ этихъ соображеній интересно остановиться на комбинаціи за № 14 состава $Zn | KCl + H_2O | SiO | Si$, тѣсно связанной сходствомъ электролитовъ съ только что рассмотрѣнными комбинаціями за №№ 1 и 4, и дающей $q=48590$ в.

Означенная величина q подходитъ подъ схему № 1 для случая, когда у анода Zn окисляется въ ZnO , а у катода SiO восстанавливается въ Si , что даетъ $q=48270$ вал.

Схема № I предусматриваетъ возможность замѣщенія M любымъ металломъ, но мы только что видѣли, какъ мало вѣроятно отнятіе Zn -омъ кислорода изъ соединенія его съ калиемъ, поэтому намъ, какъ и въ предшествующихъ четырехъ парахъ, остается только принять, что происходящій и въ означенной комбинаціи процессъ совершается при участіи водорода. Что же касается формы этого участія и состава получающихся соединений, то хотя q въ 48590 вал. можетъ явиться результатомъ сочетаній нѣсколькихъ предусматриваемыхъ данной схемой реакцій, но наиболѣе простой была бы реакція, изображаемая слѣдующими уравненіями:



Въ этому заключенію приводитъ и комбинація за № 19 изъ $Zn | H_2O | SiO | Si$, дающая наиболѣе постоянное напряженіе при $q=45674$ вал., что съ точностью до 0,34% отвѣчаетъ ходу реакціи:



Такимъ образомъ, комбинаціи

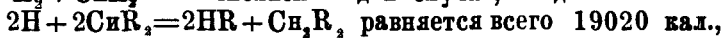
• за № 4 съ электролитами	H_2O и KCl
за № 14	— KCl и H_2O
за № 19	— H_2O и H_2O

позволяютъ вывести заключеніе, что при H_2O у катода происходитъ, всего вѣроятнѣе, восстановленіе SiO въ Si , сопровождающееся выдѣленіемъ 31200 вал., а при H_2O около

анода происходит образование гидрата окиси цинка $ZnOH_2O$, сопровождающееся выделением тепла в 14320 кал.

После этого можно перейти в комбинации за № 23 состава $Zn | H_2O + SiCl_4 | Si$, имющей $q=45605$ кал., т. е. тоже самое, что и предшествующая комбинация за № 19. По аналогии с комбинацией 19-ой мы должны допустить, что и здесь у анода происходит образование гидрата окиси цинка, тогда на реакцию около катода остается из общей суммы развивающегося в этой паре тепла $(45605 - 14320) = 31285$ вал., что чрезвычайно близко (погр. 0,27%) подходит в случае, когда $SpO + H_2$ дает $H_2O + Si$. Странность такой реакции у катода, окруженного деполяризатором, несодержащим в своем составе кислорода, заставляет сделать попытку подыскать для объяснения данного теплового эффекта какую нибудь другую реакцию, без участия кислорода.

Но эта попытка представляется мне совершенно безуспешной, т. в. наивысший тепловой эффект, возможный для реакции типа $H_2 + SpH_2$ и вычисляемый для случая, когда



почему даже при наличии такого рода реакции неизбежно приходится допустить одновременное существование реакции типа $H_2 + SpO$, дающей в зависимости от силы восстановительного процесса и состава разрушающегося соединения от 27550 до 34850 кал.

Это же неизбежное допущение участия в реакции вислородного соединения меди дает возможность сделать достаточно вероятное предположение о том, что $SpCl_2$ в водном растворе представляет какой то сложный комплекс, содержащий в своем составе и соединение меди с кислородом.

Такие же приблизительно величины E и q , как и две только что рассмотренные комбинации, дает еще пара за № 20 состава: $Zn | ZnSO_4 | H_2O | SiO | Si$, где одному из наиболее долго державшихся напряжений соответствовало $q=45517$ вал.

Так как при H_2O около катода происходит восстановление SpO в Si , сопровождающееся выделением 31200 кал., то очевидно у анода должна происходить реакция, дающая $(45517 - 31200) = 14317$ кал., а это очень

близко отвѣчаетъ случаю образованія гидрата окиси цинка (14320) при реакціи $Zn + 2H_2O = ZnO \cdot H_2O + H_2$; но кривѣ означеннаго напряженія въ этой парѣ наблюдались еще и другія также достаточно постоянныя напряженія, дающія $q = 45904$ и 46333 , что указываетъ на иныя уже состоянія комбинаціи, вызванныя или тѣмъ, что нѣкоторая часть окиси цинка оставалась не гидратированной, или тѣмъ, что возстановленіе у катода окиси мѣди шло не полностью до металла и частью оставалась на закиси. Такъ при первомъ предположеніи напряженіе съ $q = 46333$ ватт. могло бы получиться при допущеніи, что изъ десяти частицъ окиси цинка гидратировалось семь три же частицы оставались не гидратированными, при второмъ условіи q должно было бы равняться 46345 ватт.; при второмъ же предположеніи, т. е. когда гидратируются всѣ частицы окиси цинка, соответствующая величина q получалась бы при условіи, что изъ 5 частицъ возстановливающейся CuO въ четырехъ возстановленіе идетъ до металла и въ одной до закиси, тогда $q = 46250$. Эти предположенія въ полной мѣрѣ примѣнимы и въ комбинаціи за № 21 состава $Zn | ZnSO_4 | CuO | Cn$, дающей $q = 46375$ ватт. Какое изъ означенныхъ предположеній является наиболѣе вѣроятнымъ сказать трудно, но нѣкоторыя изъ послѣдующихъ комбинацій (11 и 13) дадутъ вѣроятныя указанія, что при $ZnSO_4$ около ввода образованіе негидратированной окиси цинка въ той или иной степени неизбежно.

Это разсужденіе о причинахъ, вызывающихъ повышеніе q съ 45580 ватт. до 46350 ватт., можно распространить в эту величину q въ 47150 ватт., которая дана была парой № 21 въ качествѣ исходнаго положенія и которая могла бы получиться либо, когда, при образованіи у анода гидрата окиси цинка, у катода изъ семи возстановляющихся частицъ CuO въ четырехъ возстановленіе происходило до металла и въ трехъ до закиси, что даетъ $q = 47084$ ватт., либо, когда при возстановленіи CuO до металла, у анода на одну частицу гидрата окиси цинка приходится одна не гидратированная частица окиси, что давало бы $q = 46895$ ватт.

Такую же приблизительно величину q въ 47506 ватт. даетъ еще пара № 22 состава $Zn | KNO_3 | CuO | Cn$. Близость этой величины q съ только что разсмотрѣнной въ предшествующей комбинаціи за № 21 и невозможность

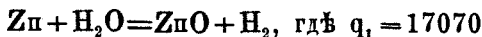
объяснить ее появленіе реакціями, предусмотрѣнными схемой № III, заставляють считать, что и здѣсь происходитъ процессъ, аналогичный тому, наличие котораго было допущено въ предшествующемъ случаѣ, т. е. образованіе окиси цинка или гидрата этой окиси у анода и возстановленіе окиси мѣди до металла или до закиси у катода. Тогда при образованіи у анода $ZnO \cdot H_2O$ и допущеніи, что изъ двухъ частицъ возстановляющейся у катода CuO одна частица возстановляется до металла и одна до закиси, q было бы равно 47345 кал., а при возстановленіи CuO до металла и образованія у анода одной частицы гидрата окиси цинка на двѣ частицы не гидратированной окиси q равнялось бы 47359 к., и отличалось бы отъ наблюдаемаго всего лишь на $0,3\%$.

Означенная пара является какъ бы переходной въ комбинаціямъ, дающимъ q около 48600 кал., изъ вторыхъ одна за № 14 состава $Zn | KCl + H_2O | CuO | Cu$ была уже рассмотрѣна выше и объяснена въ соответствіи съ схемою № I образованіемъ у анода ZnO , а у катода возстановленіемъ CuO въ Cu .

Такія же величины q даютъ еще двѣ комбинаціи:

№№	с о е т а в ъ	напр.	q .
15	$Zn H_2SO_4 + CuCl_2 Cu$	1,0503	48484
16	$Zn H_2SO_4 + CuSO_4 Cu$	1,0565	48764

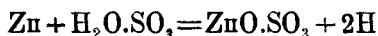
Изъ комбинаціи № 23 состава $Zn | H_2O + CuCl_2 | Cu$ мы вывели заключеніе, что при $CuCl_2$ у катода происходитъ возстановленіе до металла CuO , сопровождающееся выдѣленіемъ 31200 кал. Если это допущеніе вѣрно, то очевидно, что на реакцію у анода въ комбинаціи за № 15 должно падать только $(48484 - 31200) = 17284$ кал., т. е. почти то же самое количество тепла, которое даетъ реакція:



тогда какъ при обязательной, казалось бы, реакціи у анода $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$, количество выдѣляющагося тепла должно было бы равняться 34220 кал. и на реакцію у катода оставалось бы всего $(48484 - 34220) = 14264$ кал. Последняя цифра, не представляя ничего не вѣроятнаго и со-

отвѣтствуя такому ходу реакціи, когда у катода происходитъ возстановленіе до металла одной частицы CuCl_2 и одной частицы Si_2Cl_2 , что даетъ 14355 кал., находится однако въ полномъ противорѣчій съ парой за № 14, гдѣ подобнаго рода реакція у катода при электролитѣ изъ CuCl_2 допущена нивавимъ образомъ быть не можетъ.

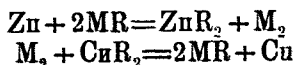
Такимъ образомъ, наиболѣе вѣроятнымъ остается первое предположеніе о выдѣленіи у анода 17284 вал. при образованіи ZnO путемъ разложенія цинкомъ H_2O . Такой тепловой эффектъ былъ бы возможенъ и для случая образованія сѣрно-кислой соли, если представить, что означенная соль является соединеніемъ окиси металла съ сѣрнымъ ангидридомъ, — тогда при аддитивности теплотъ образованія солеобразныхъ соединеній и при выраженіи реакціи образованія сѣрно-кислой соли Zn при дѣйствиіи сѣрной кислоты слѣдующимъ уравненіемъ:



тепловой эффектъ процесса равнялся бы случаю отнятія Zn -вомъ кислорода при разложеніи воды.

Такимъ же образомъ должна быть объяснена пара за № 16 состава $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{Si}$, дающая $q=48651$ в., что также болѣе или менѣе близко отвѣчаетъ вычисленной теоретически величинѣ $q=48270$ вал. для реакціи по схемѣ № I съ образованіемъ у анода ZnO и возстановленіемъ у катода SiO до металла.

Означенный тепловой эффектъ могъ бы конечно получиться и при реакціи по схемѣ № II типа:



но это предположеніе является уже значительно менѣе вѣроятнымъ.

Разсматриваемая комбинація за № 16 есть ничто иное, какъ Даниелевскій элементъ. Видоизмѣненіемъ этого же элемента является и комбинація за № 2 состава:

$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 + \text{CaSO}_4 | \text{Si}$, дающая q при исходномъ положеніи въ 50973 кал., и конечномъ въ 51110 кал.

Эти цифры находятся въ предѣлахъ колебаній, допускаемыхъ какъ схемою № I, такъ и схемою № II, и могутъ

быть, очевидно, объяснены реакціями, характерными для той и для другой изъ этихъ схемъ.

Но при реакціяхъ по схемѣ № II у анода должно выдѣляться 34220 кал. (тепл. образ. катиона цинка) между тѣмъ изъ комбинацій за №№ 20 и 21 мы видѣли, что теплота, выдѣляемая происходящей у анода реакціей при электролитѣ изъ $ZnSO_4$, колеблется въ предѣлахъ отъ 17070 до 14320 к., т. е. значительно менѣе, того, что должно было бы имѣть мѣсто при дѣйствіи схемы № II.

Это противорѣчіе, въ которое ставитъ насъ предположеніе о возможности реакцій по схемѣ № II въ комбинаціи за № 11, съ заключеніями о ходѣ реакціи въ комбинаціяхъ за №№ 20 и 21, вмѣстѣ съ отмѣченнымъ выше противорѣчіемъ въ комбинаціяхъ за № 15 и 23, вызываемымъ тавого же рода допущеніемъ, а равно и съ противорѣчіями, второря неизбѣжно создались бы при означенномъ допущеніи и въ комбинаціяхъ за №№ 5 и 1, №№ 7 и 3, заставляють насъ отдать предпочтеніе первому предположенію и принять, что въ комбинаціяхъ за №№ 14, 15, 16 и 11 мы имѣемъ реакціи, совершающіяся по схемѣ № 1 и представляющія переходъ вислорода отъ мѣди къ цинку.

Если же означенное предположеніе является правильнымъ, то тавимъ же образомъ должны дѣйствовать и всѣ остальные комбинаціи за №№ 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 17 и 18, аналогичныя по своему составу Даніелевскому элементу и дающія q при своемъ максимальномъ напряженіи отъ 50057 до 52280 вал., а если принимать во вниманіе исходныя и конечныя соединенія, то начиная даже отъ 43564 кал. (к. № 7 в.).

Весь вопросъ сводится тавимъ образомъ къ тому, какія же соединенія $| ZnO$ или $ZnO.H_2O$ | будутъ образовываться у анода и какія соединенія $| SnO$ или Cu_2O | и до какаго предѣла $|$ до Si_2O или до Cu | будутъ подвергаться возстановленію у катода.

Опредѣленный отвѣтъ на этотъ вопросъ можетъ быть данъ только для предѣльныхъ величинъ q , равныхъ 51920 вал., что можетъ получиться только въ томъ случаѣ, если у анода будетъ происходить образованіе ZnO , а у катода возстановле-

вѣ 2CuO до Cu_2O , когда q , какъ мы видѣли это въ схемѣ № 1, равно 51920 кал. Что же касается величинъ q , меньшихъ 51920 вал., то онѣ могутъ получиться какъ вслѣдствіе гидратированія нѣкотораго числа частицъ образующейся у анода окиси цинка, такъ и вслѣдствіе возстановленія CuO не до закиси, а до металла, и вовлеченія въ процессъ возстановленія зависаго соединенія Sp_2O .

При этомъ допущеніи не трудно уставить, что образованіе у анода гидрата окиси цинка, понижаетъ предѣльную величину $q=51920$ кал. въ размѣрѣ 27,5 вал. на каждый $\%$, а возстановленіе у катода SpO до металла производитъ такое же пониженіе въ размѣрѣ 36,50 кал. на одинъ процентъ. За симъ начиная съ 45520 вал. такое же пониженіе въ размѣрѣ 36,50 кал. на процентъ производитъ присоединеніе реакціи возстановленія до металла закиснаго соединенія.

Приведенныя цифры облегчаютъ вычисленіе тѣхъ соотношеній, въ вторыхъ могутъ протекать возможныя для данной схемы реакціи при любомъ еостояній элемента.

Такъ для комбинаціи за № 11 состава:

$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 + \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ при $q=51110$ кал. получается слѣдующее: $(51920 - 51110) = 810$; $810 : 27,5 = 29,27$, что соотвѣтствуетъ образованію: у анода 3 част. $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 7 част. ZnO , или $810 : 36,5 = 22,19$, что даетъ возстан. SpO въ 1 част. до Cu и въ 3 до Cu_2O .

При $q=50973$ кал., наблюдаемомъ въ исходномъ состояніи комбинаціи, мы имѣемъ слѣдующее:

$(51920 - 50973) = 947$; $947 : 27,5 = 34,44$, что соотвѣт. образ. 1 част. $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 2 част. ZnO , или $947 : 36,5 = 26$, возст. CuO —въ 1 част. до Cu и въ 3 ч. до Cu_2O .

Въ комбинаціи за № 10 состава $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ при $q=50620$ кал. получается слѣдующее:

$(51920 - 50620) = 1300$; $1300 : 27,5 = 47,27$, что приблиз. соот. обр. 1 ч. $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 1 ч. ZnO , или $1300 : 36,5 = 35,61$ возе. SpO —въ 1 ч. до Cu и въ 2 ч. до Cu_2O .

При $q=50850$, соотвѣтствующемъ наивысшему напряженію комбинаціи, получается: $(51920 - 50850) = 1070$; $1070 : 27,5 = 38,91$, что прибр. соотв. обр. 2 ч. ZnOH_2O на

3 ч. ZnO , или $1070:36,5=29,31$, что точно отвѣчаетъ соотн. возстановл. SiO въ 1 ч. до Si и въ 2 ч. до Si_2O .

Кромѣ указанныхъ двухъ величинъ q при исходномъ состояніи означенной комбинаціи равнялось еще 46980 ватт. Эта величина не можетъ уже соответствовать случаю возстановленія SiO до зависи, т. е. тогда на реакцію у анода приходилось бы всего $(46980-34850)=12130$ ватт. Между тѣмъ наименьшій тепловой эффектъ происходящей у анода реакціи, соответствующей образованію $ZnO.H_2O$ при разложеніи воды цинкомъ, равняется 14320 ватт. Такимъ образомъ, необходимо допустить, что основной процессъ комбинаціи сводился въ этомъ случаѣ въ образованію у анода гидрата окиси цинка и возстановленію у катода SiO до металла, что даетъ 45520 ватт., и затѣмъ уже въ этомъ процессу присоединялись реакціи, дающія большій тепловой эффектъ. Произведемъ расчетъ подобный ранѣ сдѣланному получаемъ слѣдующее:

$(46980-45520)=1460$, а это соответствовало бы или образованію у анода приблизительно одной частицы негидратированной окиси ZnO на одну частицу гидрата при возстановленіи SiO до металла (пол. 46895), или, при образованіи гидрата окиси цинка у анода,—возстановленію у катода SiO частью до металла и частью до Si_2O въ отношеніи 3 : 2.

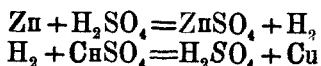
Подобнымъ же образомъ могутъ быть объяснены всѣ различныя напряженія и величины въ комбинаціяхъ съ № 5 но № 23 вѣлочительно.

Въ числѣ комбинацій, составляющихъ рассматриваемую группу, имѣются, какъ было уже сказано пары, (№11 и № 16), представляющія одно изъ видоизмѣненій Даніелевскаго элемента. Означенный элементъ подвергался многократному изученію, и его напряженіе опредѣлялось различными изслѣдованіями въ предѣлахъ отъ 0,84 волт., (Hallwachs—1877 г.) до 1,211 волт. (Pellat—1890 г.)¹⁾. Въ числѣ этихъ изслѣдованій были и тавія, гдѣ мы найдемъ данныя, близво подходящія къ наблюдаемымъ въ моемъ опытѣ, на парѣ № 11, т. е. въ 1,0989, такъ:

¹⁾ Хвольсонъ, К. Физ. т. IV стр. 179.

Томсенъ ¹⁾	опр. нап. этог. элем. въ 1,0896,	что дает. q въ 50292 в.
Кольраушъ ²⁾	— — — 1,103	— — q = 50913
Науманнъ	— — — 1,109	— — q = 51120
Оствальдъ	— — — 1,11	— — q = 51235

Данныя Томсена очень близко подходят къ теоретической величинѣ q, которая можетъ быть вычислена для реакцій:



и которая по Томсену равняется 50130 кал., но довольно значительно, (больше, чѣмъ допускаетъ погрѣшность опыта), разнится отъ данныхъ остальныхъ трехъ изслѣдователей, которые между тѣмъ сравнительно мало расходятся между собою. Напряжение собранной мною пары за № 11 только на 0,0041 вол. (или 200 вал. въ q) отличается отъ элемента, изслѣдованнаго Кольраушемъ, а данныя Наумана и Оствальда какъ бы отвѣчаютъ тому состоянію элемента, которое наступило и въ моей парѣ по истеченіи сутокъ, когда ея напряжение равнялось 1,1074, а q было равно 51110 кал.

Затѣмъ по изслѣдованіямъ:

²⁾ Пашена	— q въ Даніелевс. элемен.	равно 49105 вал.
Мислера	— — — — —	48927
¹⁾ Рауля	— — — — —	47800
Ротмунда	— — — — —	47620

Означенныя цифры, рѣзко отличающіяся отъ данныхъ Томсева и совершенно почти необъяснимыя съ точки зрѣнія обычныхъ представленій о ходѣ реакціи въ Даніелевскомъ элементѣ, находятся въ предѣлахъ колебашій, возможныхъ для разсмотрѣнной нами группы комбинацій, сходныя съ величинами, наблюдаемыми въ нѣкоторыхъ изъ объединяемыхъ ею паръ, и могутъ поэтому получить одинаковое съ ними объясненіе.

¹⁾ Thermochemische Uebers. В. III. Kap. XXVI.

²⁾ Хвольсонъ. Курсъ Физ. т. IV стр. 179.

Такъ $q=47690$ можетъ быть представлено, какъ результатъ образования у анода—1 част. $ZnO \cdot H_2O$ на 4 част. ZnO при восстановленіи у катода SiO до металла, что даетъ 47720 в.; или, при образовании у анода $ZnO \cdot H_2O$,—восстановленіемъ SiO до металла и до закиси въ отношеніи 3:2, или наконецъ, при образовании у анода ZnO —восстановленіемъ 84% SiO до металла и 16% до закиси; $q=49105$ можетъ быть представлено или какъ результатъ образования у анода $ZnO \cdot H_2O$ при восстановленіи SiO до закиси, что дастъ $q=49170$ кал. или, какъ слѣдствіе образования у анода ZnO при восстановленіи у катода SiO до металла и до закиси въ отношеніи 3:1, что дастъ $q=49183$ кал. и т. д.

Я нарочно остановился нѣсколько подробнѣе на вычисленіи тѣхъ соотношеній, въ которыхъ должны были бы находиться различныя реакціи, протекающія по моему предположенію въ Даніелевскомъ элементѣ, чтобы дать наблюдаемое напряженіе, съ цѣлью найти въ этомъ матерьялѣ какія нибудь указанія на предпочтительность выбора той или иной группы реакцій. Но означенный матерьялъ не даетъ, оказалось, достаточныхъ оснований для рѣшенія поставленнаго вопроса, нуждающагося такимъ образомъ въ специальномъ изслѣдованіи чисто опытнаго характера. Что же касается болѣе или менѣе вѣроятныхъ предположеній то, невидимому, $SiSO_4$ въ присутствіи Si восстанавливается, какъ и $SiCl_2$, не до металла, а только до закиси, (комбин. № 18). Въ присутствіи же H_2SO_4 этотъ процессъ мѣняется и восстановление идетъ уже до металла (ком. за № 16 и 15). Такимъ образомъ, возникновеніе у катода обѣихъ указанныхъ реакцій при электролитѣ изъ H_2SO_4 около анода можетъ зависѣть отъ возникновенія того или иного количества H_2SO_4 въ окружающій катодъ растворъ мѣднаго купороса. Судя по комбинаціи № 10 съ H_2O около анода также, видимо, обстоитъ дѣло и съ водою, въ присутствіи значительнаго количества которой восстановление закиси мѣди идетъ нѣкоторое время до металла.

Болѣе или менѣе вѣрныя (норм.) растворы вислоть около анода обуславливаютъ образование безводной окиси цинка (комбин. №№ 15, 16, 17 и 18), а вода—образование гидрата окиси. Такимъ образомъ, появленіе у анода одновременно съ гидратомъ окиси цинка безводной окиси можетъ

быть обусловлено проникновением кислоты в окружающую анод воду. Вообще же необходимо допустить, что в условиях моего опыта реакций, совершающихся у одного электрода, зависят не только от электролита, окружающего этот именно электрод, но в известной степени и от электролита, находящегося у другого электрода. Примѣромъ такого вліянія можетъ послужить комбинація за № 17 состава $Zn \mid HCl + H_2O \mid SiO \mid Si$, дающая $q = 52280$, что, какъ мы уже говорили, отвѣчаетъ случаю образования у анода ZnO , а у катода восстановленію $2SiO$ до Si_2O , между тѣмъ въ комбинаціяхъ за №№ 19, 20 и 14 при H_2O около катода восстановление SiO идетъ не до закиси, а до металла. Въ комбинаціяхъ за № 19, 23 и 4 при H_2O около анода происходитъ образование гидрата окиси цинка, а въ комбинаціи за № 10 съ $SiSO_4$ около катода—у анода, несмотря на присутствіе воды, приходится допускать образование и негидратированной окиси. Точно также $ZnSO_4$ въ комбинаціяхъ за №№ 11 и 13 содѣйствуетъ образованію у анода ZnO , а въ комб. за № 21 неизбежно приходится допустить и образование $ZnO \cdot H_2O$ и т. п.

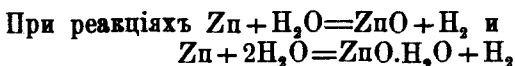
За обсужденіемъ перечисленныхъ выше паръ остаются не рассмотрѣнными еще 10 комбинацій, вмѣющихъ однимъ изъ своихъ электролитовъ щелочь.

По величинѣ E и q эти комбинаціи могутъ быть раздѣлены на двѣ группы—первая изъ 6 паръ за №№ 24а, 25, 27, 28, 29 и 30, имѣющихъ щелочь около анода и дающихъ наивысшія изъ наблюдаемыхъ мною напряженій съ q отъ 53367 до 69097 ват., и вторая изъ 4 комбинацій за №№ 31, 32, 33, и 24 б. со щелочью около катода и дающихъ наименьшее напряженіе съ q отъ 35622 до 27117 ват.. Одно уже это сопоставленіе говоритъ за то, что реакція, происходящая въ присутствіи щелочи, сопровождаются выдѣленіемъ у анода значительно большаго, а у катода значительно меньшаго количества тепла, чѣмъ то бываетъ при другого рода электролитахъ.

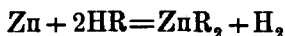
Выше при обсужденіи комбинаціи за № 1 выведено было заключеніе, что при замѣщеніи M въ уравненіяхъ, изображающихъ направленіе реакцій для каждой схемы, надо отказаться отъ принятія $M = K$. Только что отмѣченное вліяніе щелочей на реакціи у анода и катода окончателно под-

тверждаетъ правильность означеннаго вывода. Тамъ вавъ ка-
вую бы мы реакцію въ предположили, во разъ только ова
будеть заключаться въ разрушеніи калийнаго соединенія у
анода и въ образованіи таково же соединенія у катода, мы
при $M=K$ должны имѣть совершенно обратное явленіе, т. е.
наименьшее выдѣленіе тепла у анода и наибольшее у катода,
въ силу уже одного того обстоятельства, что всѣ солеобраз-
ныя соединенія валия сопровождаются при своемъ образова-
ніи выдѣленіемъ, а при своемъ распаденіи поглощеніемъ
значительно большаго количества тепла, чѣмъ водородныя.

За устраненіемъ же возможности подставлять въ ура-
вненіе вмѣсто M калий, литій и натрій, намъ для пониманія
реакцій, происходящихъ въ подлежащихъ разсмотрѣнію ком-
бинаціяхъ, остается только одно допущеніе, что M и здѣсь
должно быть замѣшаемо водородомъ. Это допущеніе приво-
дитъ въ свою очередь въ слѣдующему заключенію, правиль-
ность втораго вавъ нельзя лучше подтверждается опытными
данными.



мы имѣемъ выдѣленіе тепла въ количествахъ для первой
17070 и для второй 14320 вал.; при реакціи типа



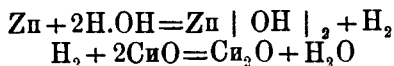
выдѣленіе тепла равно 34220 вал.; при реакціяхъ:

$SiO + H_2 = Si + H_2O$	выдѣляющ.	тепл.	составл.	—31200	вал.
$2SiO + H_2 = Si_2O + H_2O$	—	—	—	—34850	
$Si_2O + H_2 = Si_2 + H_2O$	—	—	—	—27200	
$SiR_2 + H_2 = Si + 2HR$	—	—	—	—15910	
$2SiR_2 + H_2 = Si_2R_2 + 2HR$	—	—	—	—19020	
$Si_2R_2 + H_2 = Si_2 + 2HR$	—	—	—	—12800	

Выше было сказано, что въ присутствіи щелочи около
анода мы имѣемъ реакцію, дающую значительно большее
количество тепла, чѣмъ при другихъ электролитахъ; а наи-
высшее количество тепла въ 34220 хал. соотвѣтствуетъ, какъ

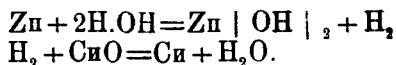
мы только что видѣли, реакціи, представляющей переходъ отъ водорода въ цинку кислотнаго радикала. У катода же такого рода реакціи даютъ какъ разъ совершенно обратную картину и, въ силу выше сдѣланнаго заключенія о вліяніи щелочи, должны совершаться въ присутствіи этой послѣдней. Но единственнымъ кислотнымъ радикаломъ, съ которымъ могли бы находиться въ соединеніи окруженные щелочью Zn и Cu , можетъ быть только гидроксиль— OH . Такимъ образомъ, остается принять, что у катода, представленнаго $CuO | Cu$ въ присутствіи щелочи происходитъ образованіе гидрата окиси или закиси мѣди, которое затѣмъ и разрушается освободившимся у анода водородомъ путемъ отщепленія гидроксила; у анода же происходитъ отщепленіе гидроксила изъ соединенія его съ водородомъ, по формулѣ $Zn + 2H.OH = Zn | OH |_2 + H_2$, и образованіе гидрата окиси цинка, который въ отличіе отъ такого же соединенія, получающагося при гидратации образовавшейся ранѣ окиси, я условно изображаю формулой $Zn | OH |_2$, вмѣсто $ZnO.H_2O$, выражающей послѣдній способъ образованія гидрата.

Поелѣ этихъ разсужденій можно обратиться въ опытнымъ даннымъ. Прежде всего остановимся на комбинаціи за № 28 состава $Zn | KOH + HCl | CuO | Cu$, дающей $q=69097$. Въ схемѣ № III для реакціи типа Б при $M=N$ мы имѣли $q=69070$ для случая, когда реакція у анода представляетъ переходъ кислотнаго радикала отъ H въ Zn , что даетъ 34220 кал., а у анода идетъ восстановленіе водородомъ $2CuO$ до Cu_2O , дающее 34850 кал. Просматривая приведенныя выше тепловыя величины для возможныхъ у электродовъ реакцій проя участіи водорода не трудно убѣдиться, что означенныя слагаемыя являются наивысшими и что, стало быть, нѣтъ никакихъ другихъ реакцій, которыя могли бы дать такой же эффектъ. Равнымъ образомъ изъ сопоставленія всѣхъ возможныхъ реакцій по схемамъ № I, II и III мы уже убѣдились, что q въ 69070 кал. представляется наивысшимъ. Эти соображенія вмѣстѣ съ невозможностью замѣнить V какимъ либо другимъ радикаломъ кромѣ OH даютъ полную увѣренность, что реакціи, протекающія въ комбинаціи № 28, могутъ быть выражены только въ видѣ слѣдующихъ уравненій.



и никакого другого объясненія не допускаютъ.

Послѣ этого не представляется никакого труда объяснить и реакціи, совершающіяся въ комбинаціяхъ за № 29, состава $\text{Zn} | \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} | \text{SiO.Si}$, съ $q=64987$ кал., каковая реакція въ полномъ соотвѣтствіи съ парой № 23 и съ заключеніемъ, сдѣланнымъ нами при разсмотрѣніи комбинацій за № 19, 20 и 21 о вліяніи воды на реакцію у катода, сводящемуся къ тому, что SiO восстанавливается при такомъ условіи до металла, можетъ быть представлена уравненіями:



Тепловой эффектъ такой реакціи $=65420$ кал., т. е. за 433 кал. или $0,66\%$ болѣе наблюдаемаго, но это не имѣетъ существеннаго значенія для заключенія о правильности нашего предположенія, т. е. весьма возможно, что подъ вліяніемъ щелочи у катода вмѣстѣ съ реакціею, типичной для электролита изъ H_2O , начинаетъ возникать уже реакція, характерная для щелочи въ жидкомъ растворѣ (см. ниже комбин. № 27 б.), полмѣсь которой въ количествѣ $2,33\%$, т. е. приблизительно въ отношеніи 1:42 давала бы наблюдаемую величину.

Не вызывающей никакого сомнѣнія въ опредѣленіи направленія реакціи представляется и комбинація за № 21а состава $\text{Zn} | \text{KOH} + \text{KOH} | \text{SiO} | \text{Si}$ съ $q=53367$. По величинѣ q эта комбинація близко (погр. $0,48\%$) подходит подъ схему № II, когда $\text{Zn} + 2\text{SiR}_2$ даютъ $\text{ZnR}_2 + \text{Si}_2\text{R}_2$, что даетъ $q=53240$. Изъ хода реакцій въ предшествовавшихъ двухъ комбинаціяхъ мы видѣли, что у анода происходитъ образованіе $\text{Zn} | \text{OH} |_2$, сопровождающееся выдѣленіемъ тепла въ размѣрѣ 34220 кал., слѣдовательно на реакцію у катода приходится $(53367 - 34220) = 19157$ кал., а это близко подходит къ случаю восстановленія водородомъ гидрата окиси мѣди изъ окиси до закиси: $\text{H}_2 + 2\text{Si} | \text{OH} |_2 = 2\text{H.OH} + \text{Si}_2 | \text{OH} |_2$, что даетъ $q=19020$ в.

Таинъ образомъ, означенная комбинація является нагляднымъ подтвержденіемъ правильности сдѣланнаго выше

предположенія о необходимости возникновенія у катода въ присутствіи щелочи реакціи, заключающейся въ отщепленіи гидросила отъ гидратированной окиси или закиси мѣди.

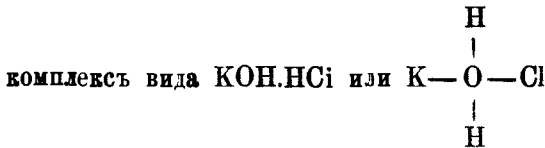
Но помимо этого настоящая комбинація любопытна еще и въ томъ отношеніи, что позволяетъ болѣе или менѣе точно вычислить теплоту образованія гидратовъ окиси и закиси мѣди. Вѣдь если теплота образованія $Zn | OH |_2$ равна 82680 кал., а разница „теплотъ образованія катионовъ“, Zn и Cu равна 50130 кал. то очевидно, что теплота образованія $Cu | OH |_2$ должна быть около $(82680 - 50130) = 32550$ кал. Теплота же образованія $Cu_2 | OH |_2$ по аналогіи съ хлористыми соединеніями должна быть на 3110 кал. больше и слѣдовательно равна $= (32550 + 3110) = 35660$ кал.

Сопоставленіе означенныхъ теплотъ образованія гидратированныхъ соединеній съ теплотами образованія безводныхъ окиси и закиси мѣди показываетъ, что въ этомъ случаѣ, подобно тому, какъ мы видѣли то у Zn , гидратация безводной окиси сопровождается выдѣленіемъ тепла. При этомъ количество тепла, освобождающееся при гидратации CuO , равное $(37160 - 32550) = 4610$ кал., больше тепла, выдѣляемаго такимъ же процессомъ у цинка, гдѣ оно равно всего 2750 кал.

Не менѣе интересна и комбинація за № 27 состава $Zn | KOH + KCl | CuO.Cu$ съ $q = 57824$.

Въ соотвѣтствіи съ тремя предшествующими комбинаціями на реакцію у анода мы должны откинуть 34220 кал., тогда на реакцію у катода изъ общей суммы развивающагося въ комбинаціи тепла должно оставаться $(57824 - 34220) = 23604$ кал. Выше при разсмотрѣніи комбинацій за №№ 1—4, имѣющихъ въ качествѣ электролита около катода KCl , мы должны были допустить, что на реакціи у катода должно приходится не менѣе 20830 и не болѣе 23580 кал. Последняя цифра чрезвычайно близко походитъ къ вычисляемой для настоящаго случая, подтверждая тѣмъ правильность первоначальнаго допущенія. Что же касается самыхъ реакцій, дающихъ указываемый эффектъ, то очевидно, что они должны заключаться въ разрушеніи освободившимся у анода водородомъ какъ вислороднаго, такъ в гидросильнаго соединенія мѣди, т. е. только при сочетаніи тѣхъ или иныхъ реакцій

этихъ двухъ типовъ тепловой ихъ эффектъ и могъ бы равняться 23580 кал. Это же положеніе, необходимость допущенія втораго встрѣчается только при электролитѣ изъ KCl, въ связи съ выведеннымъ выше заключеніемъ о характерѣ вліянія щелочи на совершающіеся у катода процессы въ смыслѣ образованія разрушаемаго затѣмъ водородомъ гидроксильнаго соединенія должно привести къ заключенію, что находящійся у катода KCl дѣйствуетъ на ходъ совершающихся здѣсь процессовъ обѣими составляющими его частями, т. е. и калиемъ и хлоромъ отдѣльно. А это заключеніе въ свою очередь наталкиваетъ на предположеніе, что KCl въ водномъ растворѣ представляетъ какой то сложный



Интересно, что нѣчто подобное мы должны были допустить и для SiCl₂, (комб. № 15 и 23), отдающаго при восстановленіи кислородъ, что точно также требуетъ изображенія строенія SiCl₂ въ растворѣ нѣсколько иной формулой.

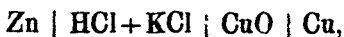
Отмѣченное вліяніе KCl на ходъ реакціи у катода сказывается во всѣхъ рѣшительно комбинаціяхъ, имѣющихъ у катода означенный электролитъ, но при электролитахъ у анода азъ KOH (№ 28) и H₂O (№ 4) вліяніе это, несомнѣнно, совершенно одинаково, при другихъ же электролитахъ (KCl № 1 и KCl № 3) оно, возможно, будетъ уже выражаться нѣсколько другими величинами.

Въ законѣ отношеніи должны находиться намѣчаемыя реакціи разрушенія кислороднаго и гидроксильнаго соединенія мѣди, каковаго порядка (т. е. окись или закись) должны быть эти соединенія, и до чего (до металла или до закиси) должно происходить ихъ восстановленіе сказать трудно. Но можно думать, что тепло въ размѣрѣ 23580 кал., выдѣляющееся у катода въ комбинаціяхъ за №№ 28 и 4, является результатомъ появленія реакцій восстановленія до металла CuO и Cu(OH)_2 , въ отношеніи 1:1, что даетъ $(31200 + 15910) : 2 = 23505$.

Для комбинація за № 27, имѣющей $q=57824$, эта величина теплового эффекта происходящихъ у катода реакцій вмѣстѣ съ 34220 кал., выдѣляющимися у анода. даетъ $(34220 + 23505) = 57725$ кал., что всего лишь на 0,18% разнится отъ дѣйствительно наблюдаемой. Для комбинаціи № 4 погрѣшность будетъ еще меньше; наблюд. $q=37817$ кал., а вычисл. $q=(14320 + 23505) = 37825$.

Теоретически вычисленное q въ 37825 кал. довольно близко (погр. 0,46%) подходит и къ наблюдаемому въ комбинаціи за № 1, гдѣ $q=37998$, какъ бы показывая, что здѣсь мы имѣемъ тотъ же самый процессъ, который происходитъ и въ комбинаціи за № 4, т. е., что у катода идетъ восстановление въ одинаковомъ размѣрѣ SiO и $\text{Si} | \text{OH} |$, а у анода идетъ образованіе гидрата окиси цинка.

Такой же, повидимому, характеръ имѣеть и процессъ, протекающій въ комбинаціи за № 3 состава



дающей $q=37594$ кал. Но только здѣсь мы должны допустить упоминаемое уже нами влияніе на реакціи у одного электрода электролита, окружающаго другой электродъ.

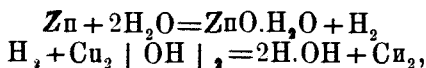
Т. е. если принять, что у катода идетъ та же двойная реакція, которую мы допустили и въ комбинаціяхъ за № 1, 4, 27, то выходитъ, что у анода должно происходить образованіе гидрата окиси цинка; между тѣмъ въ комбинаціяхъ за № 17 и 18, имѣющихъ у анода также HCl , несомнѣнно, идетъ образованіе безводной окиси. Если же принять, что и въ данномъ случаѣ у анода образуется безводная окись цинка, то необходимо допустить, что отношеніе происходящихъ у катода реакцій разоушенія бескислороднаго и гидроксильнаго соединенія мѣди должно быть уже не 1:1, а приблизительно 3:7—(37567).

Такой же случай влиянія электролитовъ на реакціи, совершающіяся у противоположнаго полюса, представляютъ и комбинаціи за №№ 31, 32 и 33 съ KOH около катода и H_2O , HCl и KCl около анода. Такъ если допустить, что у катода происходитъ типичная для KOH реакція восстановления до закиси гидрата окиси мѣди, какъ это имѣеть мѣсто въ комбинаціи за № 24, то надо отказаться отъ типичной

для давнаго электролита $| \text{H}_2\text{O}, \text{HCl} |$ реакціи у анода и наоборотъ. Нѣсомнѣнно только одно, что у анода происходитъ присоединеніе кислорода въ цинку (можетъ быть съ гидратаціей образовавшагося окисла, можетъ быть безъ этой послѣдней),—а у анода разрушеніе гидроксильнаго соединенія мѣди, но закиснаго или окиснаго, до металла или до закиси и въ какихъ отношеніяхъ, сказать трудно.

Съ большею вѣроятностію можно рѣшить этотъ вопросъ для комбинаціи за № 31 съ H_2O около анода, гдѣ, судя по дѣйствию пары № 246, можно думать, что у катода идетъ разрушеніе какъ гидрата окиси, такъ и гидрата закиси мѣди въ отношеніи примѣрно 7:1, при типичномъ для H_2O образованіи гидрата окиси цинка у анода (32141).

Обратимся теперь къ комбинаціи за № 246, состава $\text{Zn} | 0.10\text{KOH} + 0.10\text{KOH} | \text{Cu} | \text{OCu}$, вотъ даетъ $q = 27117$ в., и на которую мы уже неоднократно ссылались выше. Данная величина q представляется наименьшей не только изъ всѣхъ наблюдаемыхъ мною комбинацій, но даже изъ теоретически вычисляемыхъ по схемѣ III. Она чрезвычайно близко (погр. 0.011%) соотвѣтствуетъ случаю образованія у анода гидрата окиси цинка при разрушеніи у катода гидрата закиси мѣди, и какъ получаемая изъ суммированія реакцій, дающихъ наименьшіе тепловые эффекты, не допускаетъ, повидимому, никакого другого хода реакцій, кромѣ изображаемаго слѣдующими уравненіями:

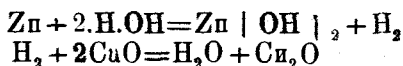


что должно давать $(14320 + 12800) = 27120$ кал.

Эта невозможность подыскать для означенной комбинаціи какое либо другое теченіе реакцій кромѣ выраженнаго приведенными уравненіями, вмѣстѣ съ такимъ же совершенно положеніемъ для комбинацій за № 28 состава



дѣйствіе которой можетъ быть объяснено только слѣдующей реакціей.



дѣлаютъ, кажется мнѣ, необходимымъ принятіе положенія, на которое мы наталкивались начиная съ самой первой комбинаціи, а именно, что реакціи, протекающія въ гидроэлектрическомъ элементѣ съ электродами Zn и Si при 18° заключаются только въ взаимодействіи названныхъ электродовъ съ водою, а вводимые въ элементы электролиты даютъ лишь то или иное направленіе этому взаимодействию.

Кромѣ подтвержденія этого положенія означенная комбинація за № 24б интересна еще въ томъ отношеніи, что она является полнымъ аналогомъ комбинаціи № 24а съ такимъ же совершенно электролитомъ, но только въ 10 разъ менѣе вѣрѣкимъ, при чемъ соотношеніе между вонцентраціей раствора и величиной напряженія обѣихъ комбинацій выражается приблизительно логарифмическою зависимостью

$$\frac{E - \text{№ 24a}}{E - \text{№ 24б}} = \frac{\lg \text{кон. № 24a}}{\lg \text{кон. № 24б}}$$

Между прочимъ, говоря о вліяніи концентраціи на величину напряженія не лишне отмѣтить, что означенныя двѣ пары не подчиняются, повидимому, положенію, выводимому изъ осмотической теоріи гальванческаго элемента, и гласящему, что при измѣненіи электролитовъ у анода и катода въ одинавовомъ отношеніи напряженіе элемента остается безъ измѣненія.

Выше, въ самомъ началѣ своего сообщенія, я, говоря о неустойчивости наблюдаемаго напряженія, высказалъ пожеланіе при сопоставленіи различныхъ комбинацій между собою пользоваться цифрами, отнесенными къ одному условно выбранному моменту состоянія комбинаціи. Теперь, когда ходъ реакцій, протекающихъ въ собранныхъ мною парахъ, болѣе или менѣе опредѣлился, эта условность представляется совершенно излишней, и каждую комбинацію можно брать уже въ ея цѣломъ со всѣми наблюдаемыми въ ней измѣненіями. При этомъ, пользуясь приѣмомъ, указаннымъ на стр. 63, не трудно подыскать и дающее данное напряженіе соотношеніе реакцій.

Расчеты эти чрезвычайно просты и я не буду поэтому на нихъ останавливаться, но мнѣ хотѣлось бы привести здѣсь одно изъ возможныхъ обобщеній, охватывающихъ измѣ-

неніе, если не всѣхъ, то во всякомъ случаѣ, значительнаго количества комбинацій

Какъ общее правило (въ 27 случ. изъ 33) начальное напряженіе комбинаціа бываетъ меньше послѣдующаго, затѣмъ послѣ извѣстнаго подъема напряженіе снова начинаетъ понижаться.

Если припомнить, что образованіе гидрата окиси цинка сопровождается выдѣленіемъ меньшаго количества тепла, чѣмъ образованіе безводной окиси, и что въ комбинаціи за № 10 состава $Zn | H_2O + SiSO_4 | Si$ мы для начальнаго ея состоянія должны были допустить появленіе въ той или иной мѣрѣ гидрата окиси цинка, то можно думать, что и во всѣхъ другихъ комбинаціяхъ, сопровождающихся образованіемъ у анода кислороднаго соединенія цинка, дѣло обстоитъ совершенно также, т. е., что и въ нихъ сначала идетъ образованіе гидрата, $| ZnO.H_2O |$, а затѣмъ уже негидратированной окиси цинка $| ZnO |$. Что же касается послѣдующихъ падешій напряженія, то оно могло бы быть объяснено реакціями, совершающимися у катода. Наибольшее выдѣленіе тепла у катода соотвѣтствуетъ случаю возстановленія окиси мѣди до ея закиси. Первоначально эта реакція и является преобладающей, но по мѣрѣ накопленія закиси или въ силу другихъ условій, дѣлающихъ существованіе закиси невозможной, послѣдняя также начинаетъ возстановляться, и присоединенію этой реакціи мы обязаны пониженіемъ напряженія.

Въ комбинаціяхъ, гдѣ мы имѣемъ дѣло съ гидроксильными соединеніями мѣди и цинка, повышеніе напряженія пары можетъ обусловливаться также еще и тѣмъ, что у катода происходитъ сначала гидратированіе закиснаго соединенія мѣди, какъ это приходится допустить въ комбинаціи № 246, а затѣмъ окиснаго, которыя по мѣрѣ ихъ образованія и разрушаются затѣмъ освободившимся у анода водородомъ.

Вообще же наблюдаемыя на разсмотрѣнныхъ выше комбинаціяхъ измѣненія напряженія безъ особыхъ затрудненій могутъ быть объяснены возникновеніемъ, усиленіемъ и ослабленіемъ тѣхъ же самыхъ реакцій, которыя могутъ быть, а мѣстами даже и должны быть, допущены для пониманія реакцій, происходящихъ при наиболѣе характерныхъ состояніяхъ комбинаціи.

Теперь, если происходящія въ разсмотрѣнныхъ нами комбинаціяхъ химическія реакціи могутъ мѣнять напряженіе пары исключительно подѣ вліяніемъ протекающихъ внутри самой пары процессовъ, внѣ зависимости отъ окружающихъ ее внѣшнихъ условій—температуры и давленія, которыя во время моего опыта оставались безъ измѣненія, то невольно возникаетъ вопросъ не должны ли оказывать нѣкоторое вліяніе на смѣну реавцій и измѣненія этихъ двухъ внѣшнихъ факторовъ—температуры и давленія.

Формула Гельмгольца вполне опредѣленно указываетъ, что напряженіе элемента въ извѣстной степени зависитъ отъ температуры. Съ другой стороны въ общей химіи можно найти не мало примѣровъ вліянія температуры не только на скорость, но даже и на направленіе реакцій.

Казалось бы, что эти два обстоятельства въ связи съ общимъ закономъ сохраненія энергіи должны были послужить основаніемъ къ выводу заключенія совершенно обратнаго тому, которое было сдѣлано физико-химиками при разрѣшеніи вопроса о вліяніи температуры на величину напряженія и на состояніе гидрорлектрическаго элемента, и которое въ одной изъ наиболѣе крайнихъ формулировокъ приведено было въ началѣ настоящаго сообщенія.

Я пока не имѣлъ возможности заняться спеціальными изслѣдованіями этого именно вопроса и даже не имѣю подѣ руками относящихся до него данныхъ другихъ изслѣдователей за исключеніемъ того матеріала, который приведенъ у Хвольсова ¹⁾ для нормальнаго Кларковскаго элемента и согласно втораго напряженіе означеннаго элемента въ предѣлахъ отъ 0° до 40° выражается хотя и не вполне точно формулой.

$$E = 1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2.$$

Напряженію въ 1,4328 вол. соотвѣтствуетъ $q = 66135$ в.

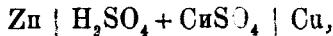
Эта величина очень близко (погр. 0.23%) подходит къ разницѣ теплоты образованія ZnO съ теплотою, поглощаемую $2HgO$ при возстановленіи до Hg_2O , что должно равняться:

¹⁾ Стр. 563 т. IV К. Ф.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Теплота образ. ZnO} = 85436 \text{ кал.} \\ \text{Теплота образ. Hg}_2 = 24860 \text{ кал.} \\ \text{— — HgO} = 22000 \text{ кал.} \end{array} \right\} \text{ Томс.}$$

$$q = [85430 - (44000 - 24860)] = 66290 \text{ кал.}$$

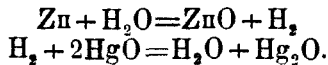
Судя по сходству этих двух цифръ наблюдаемой и вычисленной можно предполагать, что и здѣсь, подобно тому какъ мы это имѣли и въ комбинаціи № 16 состава



происходящія въ элементѣ химическія реакціи представляютъ переходъ кислорода отъ катода къ аноду.

Приведенная выше формула напряженія Кларковскаго элемента даетъ возможность вычислять q этого послѣдняго въ предѣлахъ отъ 0° до 40° , которое, какъ оказывается, колеблеть отъ 66897 кал. при 0° до 64563 кал. при 40° .

Для реакцій, представленныхъ уравненіями:



q должно, какъ мы уже видѣли, равняться 66290 кал.

Разница съ q , соответствующимъ напряженію элемента при 0° , равнымъ 66897 кал., составляетъ 607 кал.

Если принять во вниманіе нѣкоторую возможную неточность какъ при опредѣленіи теплотъ образованія, такъ и при опредѣленіи напряженія при 0° , то означенное расхождение цифръ можно было бы игнорировать и считать, что у анода образуется при такихъ условіяхъ безводная окись Zn. Тогда происходящее по мѣрѣ повышенія температуры пониженіе напряженія могло бы явиться результатомъ постепеннаго наростанія процесса образованія гидрата окиси цинка, пока при 40° эти два паралельныхъ процесса не выравняются между собою и не окажутся въ отношеніи 1:1. Тогда q было бы равно:

образок: ZnO	даетъ	17070 кал.
— ZnO.H ₂ O	—	14320
		Итого 31390

При расчетѣ на одну частицу Zn тепловой эффектъ означенныхъ реакцій будетъ $(31320:2)=15695$.

На реакцію у катода, представляющую восстановление окиси ртути до закиси, приходится $(66290 - 17070)=49220$ в. а это вмѣстѣ съ теплотой, выделяющейся у анода въ случаѣ образованія окиси цинка и ея гидрата, даетъ $(49220 + 15695)=64915$ или только на 352 кал., т. е. на 0.55%, болѣе вычисляемаго по формулѣ для состоявія элемента при 40°, что, принимая во вниманіе недостаточную точность означенной формулы, надо считать удовлетворительнымъ.

Конечно совершенно такое же вліяніе могла оказать температура и на измѣненіе процесса у катода въ смыслѣ восстановленія окиси ртути не до закиси, а до металла, что точно также понижало-бы напряженіе элемента. Но дѣло заключается пока не въ рѣшеніи вопроса о характерѣ и мѣстѣ происходящихъ измѣненій, а въ самой возможности объясненія вліянія температуры на электровозбудительную силу элемента черезъ посредство совершающихся въ немъ химическихъ превращеній.

Изъ поведенія же означеннаго элемента можно вывести заключеніе, что измѣненіе его напряженія въ зависимости отъ измѣненія температуры не даетъ основаній не только говорить о второстепенной роли химическихъ реакцій, но даже и допускать возможность существованія вромѣ химическихъ реакцій какихъ то иныхъ источниковъ электрической энергіи; а это уже значить, что второй членъ формулы Гельмгольца въ отношеніи, по крайней мѣрѣ, Кларковскаго элемента долженъ быть понимаемъ какъ вліяніе температуры на измѣненіе направленія возможныхъ для этого элемента химическихъ реакцій.

З а к л ю ч е н і е.

На этомъ я п закончу пока анализъ имѣющагося въ моемъ распоряженіи цифрового матеріала.

Резюмируя теперь все вынесказанное о электровозбудительной силѣ затронутыхъ мною комбинацій и обусловливающихъ ея возникновеніе процессовъ можно, мнѣ кажется, вывести слѣдующія положенія:

I) Электровозбудительная сила гидроэлектрическаго элемента зависитъ отъ происходящихъ въ немъ химическихъ реакцій и не нуждается для объясненія своего появленія въ допущеніи какихъ либо другихъ процессовъ.

II) Сущность протекающихъ въ элементѣ химическихъ реакцій заключается въ процессѣ окисленія у анода и восстановленія у катода.

III) Активными веществами, принимающими участіе въ означенномъ процессѣ, при температурѣ около 18° , служитъ одна вода, которая производитъ окислительныя дѣйствія у анода, отдавая для этого или кислородъ или гидроксилъ, и возсоздается заново у катода присоединеніемъ къ водороду или кислорода или гидроксила.

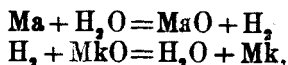
IV) Вводимые въ элементъ электролиты непосредственнаго участія въ процессѣ, дающемъ электровозбудительную силу не принимаютъ, но или своимъ присутствіемъ или путемъ побочныхъ реакцій обусловливаютъ извѣстное направленіе процессовъ окисленія и восстановленія.

V) Обусловливающей напряженіе элемента тепловой эффектъ происходящихъ въ немъ реакцій слагается изъ теплоты, выделяемыхъ реакціями около анода и около катода

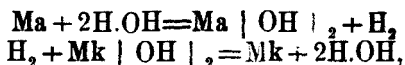
въ отдѣльности. Эти же послѣднія представляютъ въ разницу теплотъ образованія кислородныхъ соединеній окисляющагося и восстанавливающагося металловъ и водорода, или такую же разницу гидроксильныхъ соединеній этихъ металловъ и водорода, что по учению Оствальда должно равняться „теплотѣ образованія катионовъ“ этихъ металловъ.

VI) Въ соотвѣтствіи съ этимъ тепловой эффектъ элемента представляетъ:

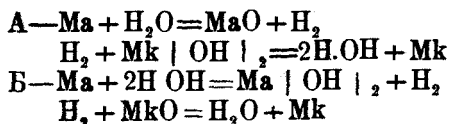
или 1) разницу вилородныхъ соединеній окисляющагося и восстанавлиющагося металловъ (схема № I) по формулѣ:



или 2) разницу теплотъ, вносимыхъ этими металлами въ свои солеобразныя соединенія, или разницу „теплотъ образованія катионовъ этихъ металловъ“ (схема № II) по формулѣ:



или 3) разницу теплотъ образованія вилородныхъ соединеній того или другого въ этихъ металловъ и водорода плюсъ (а для металла восстанавлиющагося—минусъ) теплота образованія катиона другого металла (схема № III) по формуламъ:



VII) Намѣчаемые этими схемами процессы могутъ происходить какъ въ отдѣльности одинъ отъ другого, такъ и одновременно и при томъ въ зависимости отъ различныхъ условій въ различныхъ соотношеніяхъ между собою, чѣмъ, между прочимъ, и объясняется неодинаковость напряженія однородныхъ элементовъ и одного и того же элемента въ различные моменты его дѣятельности.

VIII) Вліяніе температуры на величину напряженія заключається въ измѣненіи направленія происходящихъ въ элементъ реакцій.

Въ заключеніе я позволяю себѣ свести собранныя мною комбинаціи въ одну таблицу, гдѣ и попытаюсь изобразить происходящія въ нихъ, по моему предположенію, процессы въ видѣ слагаемыхъ, принятіе которыхъ въ томъ или иномъ $\%$ -номъ соотношеніи (а въ скобкахъ частичномъ) давало бы тепловой эффектъ этой именно комбинаціи.

Въ первой графѣ этой таблицы я привожу №№ комбинацій по порядку ихъ описанія; во 2-ой и 3-ей—составъ электролитовъ; въ четвертой—даваемое опытомъ q , отнесенные въ нѣкоторому наиболѣе характерному состоянію комбинаціи; въ 5-й, 6 и 7—образующіяся у анода соединенія и количество выдѣляющагося при этомъ тепла, при чемъ

5 гр. отвѣч. реав.	$Zn + H_2O = ZnO + H_2$, дающ.	17070 кал.
6 — — —	$Zn + 2H_2O = ZnO.H_2O + H_2$	14320 —
7 — — —	$Zn + 2H.OH = Zn OH , + H_2$	34220 —

въ графахъ 8—11 ходъ реакціи возстановленія у катода, при этомъ:

8 гр. отвѣч. реав.	$H_2 + 2CuO = H_2O + Cu_2O$, дающ.	34950 кал.
9 — — —	$H_2 + Cu_2O = H_2O + Cu_2$	— 27550 —
10 — — —	$H_2 + 2Cu OH , = H.OH + Cu_2 OH ,$	19020 —
11 — — —	$H_2 + Cu_2 OH , = 2H.OH + Cu_2$	12800 —

Реакціи, представляющія возстановленіе до металла окисныхъ соединеній, я опускаю, т. е. они могутъ быть понимаемы какъ послѣдовательное возстановленіе окиси до закиси и закиси до металла въ отношеніи 1:1.

Въ графѣ 12-ой приводится q , вычисляемое изъ предполагаемыхъ реакцій, а въ графѣ 13-ой— $\%$ погрѣшности этой теоретически вычисляемой величины съ данной опытомъ (гр. 4).

Настоящая работа носитъ характеръ предварительнаго сообщенія и не разрѣшаетъ конечно такого сложнаго вопроса, какимъ является вопросъ о электрообудительной силѣ гидро-

электрическаго элемента, но она, кажется мнѣ, ставить этотъ вопросъ въ нѣсколько иную плоскость, чѣмъ онъ трактовался за послѣднее время, и намѣчаетъ нѣсколько конвективныхъ путей, по которымъ можно было бы подойти къ болѣе ясному пониманію происходящихъ при этомъ явленіи.

Заканчивая этимъ свое сообщеніе я считаю долгомъ принести глубокую благодарность проф. А. Я. Богородскому за предложенную мнѣ тему, за тѣ указанія, которыми онъ не оставлялъ меня во все время исполненія означенной работы, и за данное имъ разрѣшеніе заниматься въ завѣдуемой имъ лабораторіи физической химіи ИМПЕРАТОРСКАГО Казанскаго Университета, гдѣ и была произведена мною эта работа.

Казань.

Апрѣль 1915 годъ.

№ комб. по поряд- ку ихъ описанія	электролиты		данное опытомъ Q=калор.	%—ное (частичное) отношеніе содержащихся процессовъ								Q вычисл. теоретич. изъ указ. отнош.	% пог- рѣшно- сти.
	у анода	у катода		у анода — окисленія Zn			у катода — восстановленія						
				ZnO—17070	ZnO H ₂ O—14320	Zn(OH) ₂ —34220	Cu ₂ O ₂ —34850	Cu ₂ O—27550	Cu(OH) ₂ —19020	Cu'OH—12800			
28	KOH	HCl	69097	—	—	100 (1)	100 (1)	—	—	—	—	69070	0.04
29	KOH	H ₂ O	64987	—	—	100 (1)	50 (1)	50 (1)	—	—	—	65420	0.66
24a	KOH	KOH	53367	—	—	100 (1)	—	—	100 (1)	—	—	53240	0.24
27	KOH	KCl	57824	—	—	100 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	57775	0.09
19	H ₂ O	H ₂ O	45974	—	100 (1)	—	50 (1)	50 (1)	—	—	—	45520	0.34
20	ZnSO ₄	H ₂ O	45517	—	100 (1)	—	50 (1)	50 (1)	—	—	—	45520	0.00
23	H ₂ O	CuCl ₂	45605	—	100 (1)	—	50 (1)	50 (1)	—	—	—	45520	0.19
21	ZnSO ₄	ZnSO ₄	46375	33 (1)	67 (2)	—	50 (1)	50 (1)	—	—	—	46437	0.13
22	KNO ₃	KON ₃	47506	67 (2)	33 (1)	—	50 (1)	50 (1)	—	—	—	47359	0.31
14	KCl	H ₂ O	48590	100 (1)	—	—	55 (1)	45 (1)	—	—	—	48676	0.18
15	H ₂ SO ₄	CuCl ₂	48764	100 (1)	—	—	55 (1)	45 (1)	—	—	—	48676	0.18
16	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	48651	100 (1)	—	—	55 (1)	45 (1)	—	—	—	48676	0.05
7a	HCl(2,8%)	HCl	50057	33 (1)	67 (2)	—	100 (1)	—	—	—	—	50087	0.06
76	HCl(4,9%)	HCl	50672	50 (1)	50 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	50545	0.25
9	HCl	CuCl ₂	50604	50 (1)	50 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	50545	0.11
6	L P1	CuCl ₂	50594	50 (1)	50 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	50545	0.10
5	KCl	CuCl ₂	50507	50 (1)	50 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	50545	0.07
10	H ₂ O	CuSO ₄	50620	50 (1)	50 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	50545	0.15
11	ZnSO ₄	CuSO ₄	51110	72 (5)	28 (2)	—	100 (1)	—	—	—	—	51134	0.05
12	KCl	HCl	51292	75 (3)	25 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	51233	0.11
8	HNO ₃	CuSO ₄	51340	80 (4)	20 (1)	—	100 (1)	—	—	—	—	51370	0.06
13	ZnSO ₄	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	51980	100 (1)	—	—	100 (1)	—	—	—	—	51920	0.12
18	HCl	CuSO ₄	52280	100 (1)	—	—	100 (1)	—	—	—	—	51920	0.70
17	HCl	H ₂ O	52273	100 (1)	—	—	100 (1)	—	—	—	—	51920	0.68
4	H ₂ O	KCl	37817	—	100 (1)	—	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	37875	0.15
1	KCl	KCl	37998	—	100 (1)	—	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	37875	0.33
2	LiCl	LiCl	37878	—	100 (1)	—	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	25 (1)	37875	0.00
3	HCl	KCl	37594	50 (1)	50 (1)	—	20 (2)	20 (2)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	37721	0.34
33	HCl	KOH	35622	84 (5)	16 (1)	—	—	—	100 (1)	—	—	35632	0.03
32	KCl	KHO	34550	50 (1)	50 (1)	—	—	—	100 (1)	—	—	34715	0.48
31	H ₂ O	KOH	32172	—	100 (1)	—	—	—	80 (4)	20 (1)	—	32096	0.10
24b	1/10 KOH	1/10 KOH	27117	—	100 (1)	—	—	—	—	100 (1)	—	27120	0.01