

UNIVERSITATEA „REGELE FERDINAND I“ DIN CLUJ
FACULTATEA DE ȘTIINȚE

No de Ordine: 98

T E Z E

prezentate

FACULTĂȚII DE ȘTIINȚE A UNIVERSITĂȚII
DIN CLUJ

pentru obținerea titlului de
DOCTOR ÎN CHIMIE

de

BERECZKY TIBERIU

Licențiat în Chimie

- TEZA I: Contribuție experimentală la studiul elementelor termogalvanice și la teoria genezei potențialului de contact metal-soluție.**
- TEZA II: Cercetări în ultimii cinci ani în domeniul metalcarbonililor.**
- TEZA III: Electroliza sărurilor și esterilor acizilor organici.**

Susținută la Iunie..... 1940:

In fața comisiei examinatoare compusă din:

D I Prof. Dr. Dan Rădulescu
" " " Gh. Spacu
" " " I. Tănăsescu

-0 JUN. 1942

20000000

27424

○

EO 44



Dr. Kolesár László
igazgató főorvos úrnak
meleg kórházban
Kovács, 1940. VI. 24-én
Bereczky Péter

PÁRINȚILOR MEI,
dragoste și recunoștință.



Domnului

*Profesor Dr. DAN RĂDULESCU
sub conducerea căruia am executat
această lucrare, îi aduc
pe această cale omagii de recunoștință
și deosebit respect.*



Contribuție experimentală la studiul elementelor termogalvanice și la teoria genezei potențialului de contact metal-soluție.

Introducere.

Istoric.

Când un metal vine în contact cu soluția ionilor săi se stabilește imediat între metal și lichid o diferență de potențial, metalul căpătând un potențial pozitiv sau negativ care după Nernst¹⁾ este dat de relațiunea

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad 1$$

unde n este valența ionului, F constanta lui Faraday, p presiunea osmotică a ionilor metalului în lichid, iar P o mărime pe care Nernst a numit-o „tensiunea de dizolvare a metalului“.

Din (1) se deduce imediat, precum se știe, și fără nici o ipoteză formula pilelor de concentrație când avem un element galvanic format din două electrode din același metal scufundate în două soluții de concentrații ionice diferite ale aceleiași metal

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad 2$$

unde p_2 și p_1 sunt presiunile osmotice ale ionilor metalului în cele două soluții iar c_2 și c_1 concentrațiile moleculare ale acestor ioni.

Formula (2) a fost demonstrată cu mulți ani înainte de von Helmholtz²⁾ pe cale pur termodinamică, iar câțiva ani mai târziu tot Helmholtz ajunsese la o formulă echi-

1) Z. f. phys. chem. 4. (1889) pag. 149.

2) Berliner Sitzungsber. 26. Nov. 1877.

valentă cu (1) pentru soluții oricât de concentrate. tot pe cale pur termodinamică.¹⁾

Insemnătatea extraordinară pentru întreaga electrochimie și ulterior pentru nenumărate ramuri de aplicație ale acesteia, a formulei lui Nernst, e prea cunoscută pentru ca să fie nevoie să mai insistăm. Lucrările cari se servesc de relațiile (1) și (2) se cifrează cu miile.

Cu atât mai izbitor pare lucrul că în acest mare număr de lucrări numai foarte puține și majoritatea numai în treacăt se ocupă de semnificația fizică adevărată al mărimii P în sensul de a aduce precizări sau certitudini cu privire la aceasta mărime, care, precum vom vedea, constituie încă o problemă deschisă.

Pentru a vedea mai bine aceasta să examinăm încă dela început evoluția istorică privitor la concepțiile curente asupra mărimii P .

Precum se știe Nernst²⁾ pornește dela relația

$$dE = -p_0 \frac{dp}{p} \quad 3$$

care integrată general dă:

$$E = A - p_0 \ln p \quad 4$$

unde A este o constantă de integrare.

Să urmărim acum procedeul lui Nernst citându-l textual: „dacă introducem acum constanta de integrare sub logaritm, putem obține pentru E expresiunea

$$E = p_0 \ln \frac{P}{p} \quad 5$$

unde P este o altă constantă.

„Introducem în fine pentru p_0 valoarea calculată după van't Hoff pentru presiunile osmotice a lichidelor ideale, căpătăm pentru E expresia (valabilă pentru ioni monovalenți și electrodele reversibile):

1) Herm. v. Helmholtz. Berliner Sitzungsber. 1887 pag. 836.
2) loc citat pag. 148.

$$„E = 0,860 T \ln \frac{P}{p} \cdot 10^4 \text{ volți}” \quad 6$$

Forma generală a expresiei (6) pentru orice categorie de ioni cu o valență oarecare n devine evident (1).

Așadar mărimea P nu are încă o semnificație fizică precisă, ci poartă dela început caracterul unei constante de integrare, al cărei sens fizic urmează se fie precizat.

Tot Nernst, în aceeaș lucrare,¹⁾ încearcă să precizeze semnificația fizică a acestei constante P .

Să cităm textual raționamentul marelui fizician, raționament considerat ca valabil până azi de aproape totalitatea fizicienilor și electrochimistilor: „Faptul, că la evaporarea corpurilor solide sau lichide, moleculele acestora sunt împinse într'un spațiu în care ele se află la o presiune determinată, anume tensiunea parțială a vaporilor, ne face să admitem, pentru corpul care se evaporă, o putere de expansiune“. Presiunea atinsă în stadiul de echilibru a fost numită tensiune de vapoare a corpului respectiv. Dacă admitem după teoria lui van't Hoff că moleculele unei substanțe dizolvate se găsesc la o anumită presiune, atunci trebuie să admitem pentru o substanță în contact cu disolvantul său de asemenea o capacitate de expansiune, pentrucă și aici moleculele sunt împinse într'un spațiu, în care ele se află sub o anumită presiune; evident orice corp va trimite molecule în soluție până când presiunea osmotică parțială a acestora va deveni egală cu „tensiunea de dizolvare“.

„Oricât de simple și deaproape dela sine înțelese ar fi aceste considerații ele duc la concluziuni remarcabile și cu depărtate consecințe...“

„Decurge de mai sus ca o imediată consecință, și constituie poate unica puțința de explicare a fenomenelor să admitem pentru metale capacitatea de a trece în soluție ca ioni. Prin urmare fiecare metal ar poseda în contact cu apa o tensiune de dizolvare specifică a cărei mărime o vom designa prin simbolul P .

1) Loc. cit. pag. 150.

„Să observăm acum ce se întâmplă când un metal de tensiune electrochimică P este scufundat într'o soluție a sării sale, în care presiunea osmotică a ionilor ar fi p . Fie mai întâi $P > p$. Atunci în prima clipă trec ioni metalici pozitivi în soluție, metalul încărcându-se negativ și creându-se astfel între metal și electrolit un dublu strat, precum o prevăzuse mai demult H. von Helmholtz. Acest dublu strat dă naștere la început unei puteri îndreptate normal pe suprafața metalului, care se opune dizolvării acestuia. Echilibrul este atins când ambele puteri devin egale...

„Când $P < p$, fenomenul este invers... Iar când $P = p$, nu apare nici o diferență de potențial”.

Aceste citate sunt suficiente pentru a preciza concepția de bază asupra naturii mărimii P , concepție care principal e considerată valabilă, precum am spus, de majoritatea electrochimistilor și fizicienilor. Forma modernă în care a fost în cele din urmă îmbrăcată, după ce s'a ajuns să se cunoască mai intim structura moleculară a metalelor și natura ionilor este următoarea:

Metalele sunt, precum se știe, constituite dintr'o rețea cristalină în care, pe lângă atomi sau moleculele cristaline neutre, se mai găsește un mare număr de electroni liberi, cărora li se datorește conductivitatea metalului, precum evident și ioni metalici cari corespund acestor electroni. Cu alte cuvinte, în concepția modernă, orice metal trebuie considerat ca o soluție solidă de ioni metalici și electroni în număr echivalent.

Examinând, la lumina acestor date, ceace se petrece la suprafața metalului, când acesta vine în contact cu soluția apoasă a ionilor săi, ajungem, după concepția lui Nernst asupra tensiunii de disociație, la imaginea următoare a procesului formării dublului strat de contact:

Suprafața metalului prezintă față de lichid proprietățile unei membrane semipermeabile perfecte, prin care nu pot trece de o parte sau de alta decât ionii metalului, cari dinspre partea metalului se află în soluție solidă la o tensiune osmotică, P , iar de cealaltă parte la o

tensiune osmotică p . Așadar de o parte și de alta a suprafeței de contact ar exista două soluții ale aceluiași ion separate printr'un perete semipermeabil și având presiuni osmotice deosebite. Ionii vor căuta deci să treacă spre presiunea osmotică cea mai mică, iar când procesul e reversibil și izoterm, treerea unui gram atom dintr'un mediu într'altul efectuează un lucru osmotice egal cu:

$$RT \ln \frac{P}{p} \quad 7 .$$

Lucrul electric efectuat în dublul strat cu potențialul ϵ este evident în același timp n. F. ϵ .

În procesul reversibil ele fiind egale, rezultă imediat formula (1)

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Așadar tensiunea de disolvare P ar căpăta, după concepția lui Nernst, caracterul fizic net de presiune osmotică a ionilor de metal în soluție solidă constituită de metalul însuși.

Numeroase și solide argumente de tot soiul par să confirme validitatea acestei ipoteze: metalele disolvate în mercur, amalgamele, constituiesc soluții solide în cari făcând să varieze concentrația, facem să varieze și P , dacă P este în adevăr o presiune osmotică. Alcătuiind un element galvanic din același electrolit dar cu electrode metalice constituite din amalgame de concentrații deosebite c_1 și c_2 trebuie să obținem o forță electromotrice

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad 8$$

unde electroda cea mai concentrată să fie negativă. Experiența confirmă calitativ și cantitativ aceasta concluzie a ipotezei osmotice. Deasemenea și pentru electroda de hidrogen, când facem să varieze presiunea osmotică a hi-

drogenului disolvat și disociat în platină. prin variația presiunii hidrogenului gazos în interiorul electrodei.

Ar părea deci că mecanismul genezei dublului strat așa cum l-a conceput Nernst și așa cum a evoluat la stadiul descris mai sus, ar fi definitiv întemeiat.

Examinând însă ceva mai amănunțit premisele fizice dela baza mecanismului intim al genezei dublului strat, se ivesc dela început serioase obiecțiuni teoretice. Iată pe cele mai însemnate:

a) Deoparte și de alta a peretelui semipermeabil constituit de suprafața metalului nu se află același disolvant, ci doi disolvanți de naturi cu totul diferite: a membranei e așa zisa soluția solidă, care constituie metalul, iar de cealaltă soluția lichidă a ionilor.

b) Ionii din ambele medii (metalul și soluția apoasă) nu sunt identici: în soluția apoasă ionii sunt solvatați.

c) A aplica formula presiunilor osmotice, așa cum am făcut în ambele cazuri, e un procedeu îndrăzneț justificat numai prin succesul experimental.

Dar nu numai teoretic apar astfel de obiecțiuni grave ci mai există și altele, de ordin experimental, cu atât mai semnificative cu cât asupra lor nu încapă discuție. Să luăm pe cele mai izbitoare.

Dacă luăm o soluție de nitrat de argint, îi adăugăm cianură de potasiu până devine normală în KCN și introducem în ea o electrodă de argint formând apoi un element cu o altă electrodă de argint în AgNO_3 N 10 căpătăm o forță electromotrice 1.327 volți; ceea ce ne dă pentru concentrația ionilor de argint în soluție de cianură valoarea $8 \cdot 10^{-24}$ gr. ion la litru.¹⁾ Ori, aceasta însemnează că la un litru nu mai rămân decât 8 atomi de Ag-ioni. Deoarece potențialul se obține și cu 1mm.³ de lichid F. Haber²⁾ a arătat că pentru a se obține echilibrul dinamic în acest caz, ar trebui ca în cianura complexă, ionii să se combine și disocieze cu o viteză supe-

1) Boddländer și W. Eberlein Z. anorg Chem 39, 1904 pag. 225.
2) Z. Elektroch. 10. (1904) 433-773.

rioară vitezei luminii! De unde cu drept cuvânt autorii conchid că interpretarea osmotică a potențialului electrochimic este în fond inadmisibilă și trebuie căutată alta, și anume un proces chimic reversibil de reacțiune dintre anionii soluției și cationii aflători în rețeaua cristalină dela suprafața metalului.

În rezumat apare pentru prima oară, la autorii citați concepția că fenomenul pe care-l descriu formal atât de mulțumitor formulele lui Nernst nu ar fi datorite existenței unei tensiuni de disolvare realmente analoagă unei presiuni osmotice, ci unei reacțiuni reversibile de suprafață, în care anionii din soluție ar atrage și ar rupe din rețeaua metalului cationii soluției solide metalice. Ar fi vorba, precum se exprimă Haber „nicht von einem Druck, sondern von einen Zug“ adică nu de o presiune dinăuntru în afară a ionilor metalici, ci de o atracțiune electrică a încărcăturilor de sens contrar a ionilor din soluție, sprijinită și coroborată de un fenomen inițial de solvatare a acestor ioni la suprafața metalului, ceea ce duce la o concepție pur chimică pentru mecanismul de formarea a dublului strat. Aceasta concepție, încă insuficient încetățânită în știință, are avantajul pe care îl are concepția pur termodinamică a lui Helmholtz: de a aduce valabilitatea formulei până la concentrații mult superioare acelor care corespund soluțiilor ideale.

De altminteri și influența considerabilă pe care o are suprafața și textura metalului asupra potențialului de contact, greu de explicat în cazul ipotezei tensiunii de disolvare osmotică, apare mult mai ușor de lămurit în ipoteza lui Haber-Eberlein formulată pentru prima oară de G. Wiedemann.¹⁾ Totuși materialul experimental de tot soiul acumulat în sprijinul acestei concepțiuni nu pare îndestulător pentru a elimina ipoteza tensiunii de disolvare, astfel încât par necesare încă multe contribuțiuni experimentale noi, în sprijinul ei.

1) *Elektrizität* 1. (1879) pag. 251. vezi și L. Zohnke *Z. für phys. Chem.* 3. (1889) pag. 1.

Elemente termogalvanice.

Există o categorie de elemente galvanice relativ puțin studiate, cari prezintă anumită analogie cu pilele de concentrație.

Așa zisele elemente termogalvanice sunt constituite din două jumătăți de element, în contact electrolitic, prezentând acelaș electrolit la aceeași concentrație și acelaș metal la ambele electrode, cu deosebirea că între cele două jumătăți de element, există o deosebire de temperatură. Precum e ușor de înțeles azi, între cele două electrode ia naștere o diferență de potențial. Astfel de elemente sunt cunoscute de mai bine de o sută de ani. Cei dintâi cari le-au studiat, au fost Walker,²⁾ Nobili³⁾ apoi Faraday⁴⁾ în mai multe rânduri. Blekrode,⁵⁾ Bouty,⁶⁾ Ebeling,⁷⁾ Brandler,⁸⁾ Hagenbach,⁹⁾ Lindig,¹⁰⁾ Bagard¹¹⁾ și în fine Emery¹²⁾.

Cercetările acestor autori au fost aproape în totalitatea lor empirice ducând la rezultatul general, dealtminteri de așteptat, după cum vom vedea că, pe de o parte, numai electrodele reversibile dau rezultate reproductibile și potențiale delimitate; iar pe de alta că forța electromotrice e, în primă aproximație funcție lineară de diferența de temperatură.

Abia Walter Nernst¹³⁾ odată cu teoria pilelor de concentrație, ajunge să dea o teorie cantitativă a acestor elemente, întemeiându-se pe teoria dezvoltată de noi în paragraful precedent. Nernst ajunge la o formulă generală și anume:

$$E = \varepsilon + 0,860 [T_2 \ln P'_2 - T_1 \ln P'_1 + T_1 \ln a [\mu T_1] - T_2 \ln a [\mu T_2]],$$

10⁻¹ volți. 9

2) Poggendorf Ann. 5. (1825) pag. 327

3) Schweitz Journ. 53. (1828) pag. 271.

4) Exper. Res. Serie 17. 1832—1840—1951.

5) Poggendorf Ann. 138. (1869) pag. 571.

6) C. R. 90. (1880) pag. 917.

7) Wiedemann Ann. 30. (1887) pag. 530

8) Ibid. 37. (1889) pag. 457.

9) Ibid. 53. (1894) pag. 447. și Ibid. 58 (1896) pag. 21.

10) Poggendorf Ann. 123. (1864) pag. 1.

11) C. R. 113. (1891) pag. 891. Ibid. 114 (1892) pag. 986.

12) Proc. Roy. Soc. Ed. 55. (1895) pag. 536.

13) Ztschrift. f. phys. Chem. 4. (1889) pag. 169.

Vom examina mai jos forma particulară modernă a acestei expresiuni, unde μ este numărul de gram-echivalenți la litru, a o constantă și T temperatura absolută.

Constanta a este constanta lui Van der Waals din relațiunea:

$$p = a \cdot \mu \cdot T \quad 11$$

în care p e presiunea osmotică în atmosfere, μ numărul de echivalenți la litru și T temperatura absolută.

Să examinăm acum în lumina teoriei moderne a elementelor galvanice problema acestor pile termogalvanice.

Potențialul de contact al unei electrode fiind definit, după Nernst, prin expresia (1)

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad 12$$

și (ținând seamă că cele două electrode sunt formate din același metal prezentând o tensiune de disolvare care, fiind de aceeași natură cu presiunea osmotică, trebuie să varieze cu temperatura, întocmai ca și presiunea osmotică a ionilor din lichid. Urmează că forța electromotrică a unei pile termogalvanice trebuie să fie dată de expresiunea:

$$E = \frac{RT_2}{nF} \ln \frac{P_2}{p_1} - \frac{RT_1}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} \quad 13$$

Principial nu putem ști cum variază tensiunea de disolvare cu temperatura. Dacă ne lăsăm îndrumați însă de ipoteza că, P este o presiune osmotică adevărată, de o comportare identică cu a presiunii osmotice în lichide ideale, atunci trebuie să admitem, că și P variază proporțional cu temperatura și că factorul de proporționalitate pentru toate categoriile de ioni ar fi același.

Avem

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad 12$$

iar

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad 13$$

de unde

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{T_1}{T_2} \quad 14$$

Înlocuind în formula de mai sus avem

$$E = \frac{R}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} (T_2 - T_1) \quad 15$$

cu alte cuvinte: dacă ținem una dintre electrode la temperatura constantă și încălzim pe cealaltă, trebuie ca forța electromotrică să fie proporțională cu diferența de temperatură dintre cele două electrode.

Este tocmai fenomenul pe care l-au observat cercetătorii menționați mai sus, precum au confirmat-o și D-na. Dr. F. Bărbulescu și prof. Dr. D. Rădulescu în lucrarea lor.¹⁾ Dealtminteri și W. Nernst²⁾ ajunge, pe o cale analogă, la acelaș rezultat. S'ar părea deci că, ansamblul rezultatelor de până acum ar dovedi că tensiunea de disolvare se comportă în adevăr ca o presiune osmotică. Iată însă că Dl. profesor D. Rădulescu și Dna Bărbulescu arată că cifrele obținute sunt susceptibile și de o cu totul altă interpretare, și anume putem considera constanta de integrare P ca o mărime independentă de temperatura, variind numai concentrația electrolitului. Atunci expresiunea

$$E = \frac{RT}{nF} \left(T \ln \frac{P_1}{p_1} - T_2 \ln \frac{P_2}{p_2} \right) \quad 16$$

1) Dan Rădulescu și F. Bărbulescu: Bul. Sec. Chim. Rom. 18. (1936) p. 137.

2) Loc. cit.

se poate pune, ținând socoteală de variația presiunii osmotice în lichid cu temperatura, sub forma:

$$E = \frac{0,00002}{n} \left[(T_1 - T_2) \log P - (T_1 - T_2) \log cR - (T_1 \log T_1 - T_2 \log T_2) \right] \quad 17$$

Calculând pe P dela o valoare a lui E dela o temperatură oarecare putem calcula pe E cu aproximație de $\pm 0,001$ volți.

Iată, ca exemplu din lucrarea citată, două tabele privitoare la sulfatul de Zn n/l calculat după formula lineară și pentru nitrat de Ag n/l.

S O ₄ Zn n/l		K - 0,00072		NO ₃ Ag n/l		K 0,00025	
T-To	E calculat	E găsit	Diferența	T-To	E calculat	E găsit	Diferența
20-23	0,002	0,002	0	16-23	0,002	0,002	0
20-30	0,007	0,009	-2	16-28	0,003	0,003	0
20-35	0,012	0,012	0	16-37	0,006	0,005	+1
20-40	0,014	0,014	0	16-48	0,008	0,008	0
20-46	0,019	0,018	+1	16-59	0,011	0,011	0
20-50	0,021	0,020	+1	16-70	0,013	0,013	0
20-56	0,025	0,025	0	16-81	0,015	0,015	0
20-60	0,028	0,028	0				
20-66	0,032	0,034	-2				
20-70	0,035	0,037	-2				
20-80	0,042	0,046	-4				

Precum se vede, în special la argint, atât o ipoteză cât și cealaltă duc la aceleași rezultate numerice.

Nu trebuie dată altă interpretare acestor date decât aceea că concordanța numerică obținută în ipoteza unei tensiuni de dizolvare care s'ar comporta ca o presiune osmotică nu poate fi considerată demonstrativă pentru validitatea ipotezei.

Lucrările D-lui prof. D. Rădulescu și Dnei F. Bărbulescu constituiesc numai un început sugestiv al tratării problemei, întrucât în cursul experiențelor acestori doi cercetători au apărut indicii interesante că există o **discordanță între consecințele teoriei curențe și datelor experimentale.**

Rezultatele acestori doi autori păreau să confirme ipoteza că potențialul de contact dintre electrodă și lichid ia naștere printr'un proces chimic reversibil în care, la catodă de exemplu, ionii negativi sunt aceia, cari atacă chimic electrode, care n'ar prezenta în fond o tensiune de **disolvare.**

È interesant de menționat că, pe o cu totul altă cale și cu alte mijloace și alți cercetători au ajuns la concluzii analoge cu privire la mecanismul formării dublului strat cât și cu privire la natura mărimii P.

Mă voi mărgini aci însă să citez întrecăt pe cea mai însemnată întrucât nici metoda, nici drumul urmat în cercetările mele nu au puncte comune cu aceste lucrări.

De pildă Szabo Zoltán¹⁾ studiind elementele galvanice neizoterme, formate din electrode de Ag—AgCl în soluții de HCl de diferite concentrații, ajunge la concluzia că forța electromotrică n'are dependență lineară de temperatură și că semnul ei depinde de concentrația electrolitului.

Coeficienți de temperatură aflați la 25° pentru concentrațiile 0,01; 0,1; 1 și 4 molare au fost —229,—115,36 și 81 μ V/grad.

1) Szabó Zoltán : Mat. Term. tud. Értesítő 55. 776—793. (1937.)

Tema lucrării.

Temele cari mi s'au pus de Dl. prof. Dr. D. Rădulescu au fost următoarele:

1. Să se studieze efectul termogalvanic între 0° și 70° C ale mai multor electrode reversibile, stabilindu-se condițiunile de reproductibilitate a măsurilor.

2. Să se studieze rolul anionilor precum și al cationilor deosebiți de cei ai metalului.

3. Să se stabilească dacă sensul curentului este acela cerut de teoria clasică.

4. Să se determine și să se explice comportarea termogalvanică a metalelor nobile, aur și platină.

5. Să se interpreteze rezultatele obținute.



II. Partea teoretică.

După concepția clasică expusă în introducere. în formula 1.

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

P ar avea caracterul unei presiuni osmotice. Ca atare ar trebui ca aceasta presiune osmotică să crească cu temperatura. în acelaș fel ca și presiunea osmotică din lichide, cu alte cuvinte ar trebui pe de o parte ca ε să-și păstreze semnul capătând valori absolute crescând cu temperatura.

După teoria clasică sunt deci de așteptat următoarele rezultate:

1. Pentru electrodele nenobile. zinc .cadmiu etc. ar trebui ca potențialul electrodei calde să fie mai negativ decât al electrodei reci, cele nobile—solubile—positiv.

2. Forța electromotrice elementului termogalvanic ar trebui să fie strict proporțională cu diferența de temperatură.

3. Pe de altă parte toate elementele fie cu potențial pozitiv (nobil) fie cu potențial negativ trebuie să prezinte un efect termogalvanic.

Nu e nevoie de o analiză amănunțită a formulei pentru a justifica aceste concluziuni generale. Ele rees cu evidență din examenul expresiei.

Ori iată rezultatele experiențelor mele. Au fost studiate:

Electrode de argint cu următoarele soluții: AgNO_3 N. și N/10 în apă dest., AgNO_3 în soluții de KNO_3 ; NaNO_3 , $\text{Ca/NO}_3/2$, amoniac, piridină, KCN; AgCl în soluții de KCN. Toate aceste la diferite concentrații.

Amalgame de cadmiu de conc. N/5, N/10, N/50 cu soluție de CdSO_4 N/10.

Metalele nobile, aur și platină în soluția ionilor lor și în soluția complexilor lor cianici respectiv în KCN.

Cupru în soluție N/10 de SO_4Cu și în sol. amoniacală.

Rezultatele obținute sunt date în tabelele ce urmează. Dela început trebuie menționat, că reproductivitatea rezultatelor se oprește în genere la 0,5 mV.

Tabela I.

Argint in sol. apoasă N/10 de AgNO_3 Factor: 0,00045 volt/ C^0

T-T ₀	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Difer. in mV	Semnul electro-dei calde
0							
5	0,0020	0,0035	0,0014	0,0020	0,0020	0	—
10	0,0038	0,0038	0,0039	0,0038	0,0045	-0,7	—
15	0,0070	0,0060	0,0070	0,0066	0,0067	-0,1	—
20	0,0097	0,0086	0,0099	0,0094	0,0090	+0,4	—
25	0,0120	0,0117	0,0120	0,0120	0,0113	+0,7	—
30	0,0135	0,0140	0,0149	0,0140	0,0135	+0,5	—
35	0,0160	0,0160	0,0167	0,0160	0,0158	+0,2	—
40	0,0190	0,0180	0,0190	0,0187	0,0180	+0,7	—
45	0,0210	0,0205	0,0216	0,0210	0,0200	+1	—
50	0,0220	0,0226	0,0238	0,0228	0,0225	+0,3	—
55	0,0238	0,0259	0,0260	0,0250	0,0248	+0,2	—
60	0,0255	0,0270	0,0280	0,0268	0,0270	+0,2	—
65	0,0270	0,0298	0,0300	0,0290	0,0290	0,	—
70	0,0295	0,0300	0,0328	0,0308	0,0315	-0,7	—

Tabela II.

Argint in sol. apoasă N/1 de AgNO_3 Factor: 0,00027 volt/grad

T-T ₀	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Difer. in mV	Semnul electr. calde
0							
5	0,0018	0,0020	0,0016	0,0018	0,0014	+0,4	—
10	0,0030	0,0030	0,0029	0,0030	0,0027	+0,3	—
15	0,0040	0,0040	0,0039	0,0040	0,0040	0	—
20	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0	—
25	0,0067	0,0066	0,0066	0,0066	0,0068	-0,2	—
30	0,0076	0,0075	0,0077	0,0076	0,0080	-0,4	—
35	0,0087	0,0086	0,0087	0,0087	0,0095	-0,8	—
40	0,0099	0,0098	0,0100	0,0099	0,0108	-0,9	—
45	0,0120	0,0109	0,0110	0,0110	0,0120	-1	—
50	0,0129	0,0130	0,0128	0,0129	0,0135	-0,6	—
55	0,0140	0,0139	0,0140	0,0140	0,0149	-0,9	—
60	0,0155	0,0150	0,0150	0,0150	0,0160	-1	—
65	0,0168	0,0167	0,0166	0,0167	0,0175	-0,8	—
70	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	0,0189	-0,9	—

Tabela III.
 Argint in sol. N de AgNO_3 și KNO_3 N
 Factor: 0,0002 volt/grad

T-T ₀	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E medie	E calculat	Dif. in mV.	Semn. electrod calde
0								
5	0,0018	0,0040	0,0026	0,0029	0,0028	0,0010	+1,8	—
10	0,0028	0,0055	0,0034	0,0036	0,0038	0,0020	+1,8	—
15	0,0038	0,0060	0,0040	0,0045	0,0046	0,0030	+1,6	—
20	0,0040	0,0068	0,0049	0,0054	0,0053	0,0040	+1,3	—
25	0,0049	0,0070	0,0058	0,0062	0,0060	0,0050	+1	—
30	0,0065	0,0079	0,0066	0,0069	0,0070	0,0060	+1	—
35	0,0065	0,0089	0,0076	0,0078	0,0077	0,0070	+0,7	—
40	0,0070	0,0099	0,0086	0,0087	0,0086	0,0080	+0,6	—
45	0,0080	0,0109	0,0095	0,0095	0,0095	0,0090	+0,5	—
50	0,0089	0,0110	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0	—
55	0,0098	0,0120	0,0110	0,0108	0,0109	0,0110	-0,1	—
60	0,0100	0,0128	0,0120	0,0119	0,0117	0,0120	-0,3	—
65	0,0110	0,0130	0,0128	0,0129	0,0125	0,0130	-0,5	—
70	0,0120	0,0140	0,0136	0,0138	0,0134	0,0140	-0,6	—

Tabela IV.
 Argint in sol. N 10 de AgNO_3 și KNO_3 N 10
 Factor: 0,0004 volt grad

T-T ₀	E ₁	Semn. electrod calde	E ₂	Semn. electrod calde	E ₃	Semn. electrod calde	E ₄	Semn. electrod calde	E medie	E calculat	Dif. in mV
0	—	—	0,0018	+	0,0020	+	—	—		?	
5	0,0036	—	0,0058	+	0,0020	+	0,0020	—	?	?	
10	0,0048	—	0,0018	+	0,0010	—	0,0046	—	?	?	
15	0,0100	—	0,0030	—	0,0030	—	0,0070	—	0,0058	0,0060	-0,2
20	0,0126	—	0,0050	—	0,0050	—	0,0090	—	0,0079	0,0080	-0,1
25	0,0150	—	0,0096	—	0,0070	—	0,0115	—	0,0108	0,0100	+0,8
30	0,0170	—	0,0118	—	0,0090	—	0,0140	—	0,0130	0,0120	+1
35	0,0200	—	0,0130	—	0,0110	—	0,0160	—	0,0150	0,0140	+1
40	0,0230	—	0,0157	—	0,0120	—	0,0178	—	0,0170	0,0160	+1
45	0,0259	—	0,0177	—	0,0140	—	0,0199	—	0,0190	0,0180	+1
50	0,0286	—	0,0210	—	0,0160	—	0,0218	—	0,0219	0,0200	+1,9
55	0,0310	—	0,0230	—	0,0170	—	0,0238	—	0,0239	0,0220	+1,9
60	0,0330	—	0,0250	—	0,0190	—	0,0260	—	0,0258	0,0240	+1,8
65	0,0350	—	0,0270	—	0,0200	—	0,0285	—	0,0276	0,0260	+1,6
70	0,0370	—	0,0288	—	0,0220	—	0,0300	—	0,0295	0,0280	+1,5

Tabela V.

Argint în sol. N/10 de AgNO_3 în KNO_3 N/1

T-To	E ₁	Semnul electrodei calde	E ₂	Semnul electrodei calde	E ₃	Semnul electrodei calde
0						
5	0,0056	+	0,0078	+	0,0076	+
10	0,0040	+	0,0108	+	0,0100	+
15	0,0030	+	0,0080	+	0,0080	+
20	0,0020	+	0,0066	+	0,0058	+
25	0,0007	+			0,0048	+
30	0,0007	—	0,0020	+	0,0020	+
35	0,0020	—			0,0000	
40	0,0038	—	0,0016	—	0,0010	—
45	0,0050	—			0,0030	—
50	0,0066	—	0,0043	—	0,0050	—
55	0,0077	—			0,0065	—
60	0,0086	—	0,0076		0,0080	—
65						
70			0,0110	—		

Tabela VI.

Argint în sol. N/10 de AgNO_3 în NaNO_3 N/1

Factor: 0,0004 volt, C°

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calcul.	Diferen- ța în m V	Semnul electrodei calde
0							
5	0,0056	0,0028	0,0027	0,0037	0,0023	+1,4	—
10	0,0076	0,0050	0,0045	0,0057	0,0045	+1,2	—
15	0,0090	0,0075	0,0070	0,0078	0,0068	+1	—
20	0,0120	0,0100	0,0090	0,0100	0,0090	+1	—
25	0,0148	0,0120	0,0110	0,0127	0,0113	+1,4	—
30	0,0168	0,0147	0,0130	0,0148	0,0135	+1,3	—
35	0,0188	0,0168	0,0150	0,0169	0,0158	+1,1	—
40	0,0206	0,0190	0,0166	0,0187	0,0180	+0,7	—
45	0,0230	0,0220	0,0180	0,0210	0,0203	+0,7	—
50	0,0246	0,0236	0,0200	0,0227	0,0225	+0,2	—
55	0,0260	0,0250	0,0210	0,0240	0,0247	-0,7	—
60	0,0280	0,0280	0,0220	0,0260	0,0270	-1	—
65	0,0300	0,0297	0,0230	0,0276	0,0290	-2,6	—
70	0,0320	0,0315	0,0245	0,0290	0,0315	-2,5	—

Tabela VII.
 Argint în sol. N/10 de AgNO_3 în $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ N/1
 Factor: 0,0005 volt/C⁰

T-T ₀	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0	0,0030	0,0048	0,0050	0,0043			
5	0,0050	0,0070	0,0075	0,0065	0,0025	+4	—
10	0,0079	0,0090	0,0090	0,0084	0,0050	+3,4	—
15	0,0090	0,0110	0,0116	0,0106	0,0075	+3,1	—
20	0,0110	0,0135	0,0130	0,0120	0,0100	+2	—
25	0,0130	0,0156	0,0155	0,0147	0,0125	+2,2	—
30	0,0150	0,0174	0,0170	0,0166	0,0150	+1,6	—
35	0,0166	0,0190	0,0189	0,0180	0,0175	+1,5	—
40	0,0186	0,0206	0,0206	0,0199	0,0200	-0,1	—
45	0,0200	0,0220	0,0225	0,0216	0,0225	-0,9	—
50	0,0210	0,0238	0,0240	0,0229	0,0250	-2,1	—
55	0,0227	0,0250	0,0256	0,0244	0,0275	-3,1	—
60	0,0246	0,0266	0,0269	0,0260	0,0300	-4	—
65	0,0260	0,0280	0,0280	0,0270	0,0325	-4,5	—
70	0,0270	0,0290	0,0300	0,0287	0,0350	-6,3	—

Tabela VIII.
 Argint în sol. N/10 amoniacală de AgNO_3
 Factor: 0,00035 volt C⁰

T-T ₀	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E medie	E calcul.	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0								
5		0,0016	0,0030		0,0023	0,0018	+0,5	+
10	0,0018	0,0030	0,0040	0,0027	0,0029	0,0035	-0,6	+
15	0,0034	0,0040	0,0070	0,0070	0,0046	0,0050	-0,4	+
20	0,0045	0,0049	0,0090	0,0057	0,0060	0,0070	-1	+
25	0,0060	0,0060	0,0110	0,0070	0,0075	0,0088	-1,3	+
30	0,0080	0,0080	0,0120	0,0087	0,0092	0,0105	-1,3	+
35	0,0110	0,0100	0,0124	0,0106	0,0109	0,0120	-1,1	+
40	0,0146	0,0110	0,0146	0,0130	0,0130	0,0140	-1	+
45	0,0186	0,0125	0,0150	0,0158	0,0155	0,0158	-0,3	+
50	0,0220	0,0140	0,0180	0,0180	0,0180	0,0175	+0,5	+
55	0,0260	0,0150	0,0196	0,0160	0,0190	0,0190	0	+
60	0,0286	0,0150	0,0210	0,0200	0,0210	0,0210	0	+
65	0,0320	0,0170	0,0230	0,0248	0,0242	0,0228	+1,4	+
70	0,0360	0,0190	0,0240	0,0268	0,0265	0,0245	+2	+

Tabela IX.

Argint în sol. piridinică de AgNO_3 (conc.N/10)

Factor: 0,001 volt/C°

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	Ecalculat	Diferența în mV	Semnul electrodei calde
—15	0,0170	0,0168	0,0170	0,0169	0,0150	+1,9	+
—10	0,0120	0,0110	0,0110	0,0113	0,0100	+1,3	+
—5	0,0048	0,0045	0,0048	0,0047	0,0050	—0,3	+
0							
5	0,0048	0,0048	0,0047	0,0048	0,0050	—0,2	+
10	0,0120	0,0110	0,0110	0,0110	0,0100	+1	+
15	0,0178	0,0168	0,0170	0,0170	0,0150	+2	+
20	0,0226	0,0220	0,0245	0,0230	0,0200	+3	+
25	0,0266	0,0260	0,0260	0,0260	0,0250	+1	+
30	0,0306	0,0300	0,0305	0,0300	0,0300	0	+
35	0,0346	0,0345	0,0340	0,0340	0,0350	—1	+
40	0,0390	0,0380	0,0388	0,0386	0,0400	—1,4	+
45	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0450	—3	+
50	0,0480	0,0480	0,0479	0,0480	0,0500	—2	+
55	0,0540	0,0540	0,0545	0,0540	0,0550	—1	+
60	0,0600	0,0598	0,0599	0,0600	0,0600	0	+
65	0,0640	0,0640	0,0640	0,0640	0,0650	—1	+
70	0,0685	0,0680	0,0680	0,0680	0,0700	—2	+

Tabela X.

Argint în sol. N/10 de AgNO_3 și KCN N/2

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calcul	Dif. în mV	Semnul electrodei calde
0							
5	0,0035	0,0056	0,0020	0,0037	0,0029	+0,8	+
10	0,0050	0,0078	0,0057	0,0060	0,0058	+0,2	+
15	0,0095	0,0110	0,0090	0,0098	0,0087	+1,1	+
20	0,0135	0,0149	0,0130	0,0138	0,0116	+2,2	+
25	0,0165	0,0178	0,0167	0,0170	0,0145	+2,5	+
30	0,0190	0,0210	0,0190	0,0197	0,0174	+2,3	+
35	0,0225	0,0230	0,0226	0,0227	0,0203	+2,4	+
40	0,0246	0,0226	0,0248	0,0253	0,0232	+2,1	+
45	0,0270	0,0289	0,0270	0,0276	0,0260	+1,6	+
50	0,0296	0,0310	0,0300	0,0300	0,0290	+1	+
55	0,0320	0,0337	0,0320	0,0326	0,0319	+0,7	+
60	0,0340	0,0360	0,0340	0,0346	0,0348	—0,2	+
65	0,0360	0,0386	0,0360	0,0369	0,0377	—0,8	+
70	0,0376	0,0400	0,0380	0,0385	0,0406	—2,1	+

Tabela XI.
 Argint în sol. N/100 de AgNO_3 și KCN N/2
 Factor: 0,00045 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0						
5	0,0040	0,0039	0,0040	0,0020	+2	+
10	0,0060	0,0060	0,0060	0,0045	+1,2	+
15	0,0087	0,0089	0,0088	0,0068	+2	+
20	0,0120	0,0110	0,0115	0,0090	+2,5	+
25	0,0145	0,0140	0,0140	0,0110	+3	+
30	0,0168	0,0165	0,0166	0,0135	+3,1	+
35	0,0187	0,0185	0,0186	0,0158	+2,8	+
40	0,0206	0,0206	0,0206	0,0180	+2,6	+
45	0,0229	0,0226	0,0227	0,0200	+2,7	+
50	0,0240	0,0245	0,0240	0,0225	+1,5	+
55	0,0260	0,0260	0,0260	0,0248	+1,2	+
60	0,0270	0,0278	0,0270	0,0270	0	+
65	0,0290	0,0290	0,0290	0,0290	0	+
70	0,0300	0,0300	0,0300	0,0315	-1,5	+

Tabela XII.
 Argint în sol. N.1 de AgNO_3 și KCN de conc. circa 3, N
 Factor: 0,0005 volt C^o

T-To	E găsit	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0				
5	0,0010	0,0025	-1,5	+
10	0,0070	0,0050	+2	+
15	0,0180	0,0075	+10,5	+
20	0,0210	0,0100	+11	+
25	0,0170	0,0125	+4,5	+
30	0,0187	0,0150	+3,7	+
35	0,0200	0,0175	+2,5	+
40	0,0218	0,0200	+1,8	+
45	0,0230	0,0225	+0,5	+
50	0,0248	0,0250	-0,2	+
55	0,0260	0,0275	-1,5	+
60	0,0272	0,0300	-2,8	+
65	0,0280	0,0325	-4,5	+
70	0,0288	0,0350	-6,2	+

Tabela XIII.

Argint in sol. N/10 de AgCl in KCN N°2

Factor: 0,0006 volt grad

T-To	E ₁	E ₂	E ₄	E medie	E calculat	Dif. in mV	Sensul electrodei calde
0							
5	0,0050	0,0055	0,0050	0,0050	0,0030	+2	+
10	0,0078	0,0078	0,0076	0,0077	0,0060	+1,7	+
15	0,0110	0,0110	0,0113	0,0110	0,0090	+2	+
20	0,0145	0,0146	0,0146	0,0146	0,0120	+2,6	+
25	0,0176	0,0177	0,0178	0,0177	0,0150	+2,7	+
30	0,0210	0,0208	0,0210	0,0209	0,0180	+2,9	+
35	0,0236	0,0230	0,0230	0,0232	0,0210	+2,2	+
40	0,0266	0,0266	0,0266	0,0266	0,0240	+2,6	+
45	0,0290	0,0290	0,0286	0,0289	0,0270	+1,9	+
50	0,0310	0,0310	0,0310	0,0310	0,0300	+1	+
55	0,0337	0,0336	0,0335	0,0336	0,0330	+0,6	+
60	0,0360	0,0360	0,0359	0,0360	0,0360	0	+
65	0,0380	0,0379	0,0380	0,0380	0,0390	-1	+
70	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0420	-2	+

Tabela XIV.

Argint in sol. N/100 de AgCl in KCN N°2

Factor: 0,00045 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E medie	E calculat	Dif. in mV	Sensul electrodei calde
0						
5	0,0038	0,0039	0,0039	0,0020	+1,9	+
10	0,0058	0,0060	0,0059	0,0045	+1,4	+
15	0,0080	0,0086	0,0080	0,0068	+1,2	+
20	0,0106	0,0110	0,0108	0,0090	+1,8	+
25	0,0130	0,0136	0,0130	0,0110	+2	+
30	0,0160	0,0160	0,0160	0,0135	+2,5	+
35	0,0180	0,0180	0,0180	0,0158	+2,2	+
40	0,0199	0,0200	0,0200	0,0180	+2	+
45	0,0220	0,0220	0,0220	0,0200	+2	+
50	0,0245	0,0248	0,0247	0,0225	+2,2	+
55	0,0260	0,0260	0,0260	0,0248	+1,2	+
60	0,0278	0,0278	0,0278	0,0270	+0,8	+
65	0,0290	0,0290	0,0290	0,0290	0	+
70	0,0300	0,0300	0,0300	0,0315	-1,5	+

Tabela XV.
 Amalgam de Cd N/5 cu sol. N/10 de CdSO₄
 Factor: 0.00095 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Dif in mV	Semnul electrodului calde
0							
5	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0048	-1,8	+
10	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0095	-2,5	+
15	0,0120	0,0126	0,0125	0,0120	0,0140	-2	+
20	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	0,0190	-1	+
25	0,0226	0,0230	0,0227	0,0228	0,0238	-1	+
30	0,0260	0,0270	0,0270	0,0267	0,0285	-1,8	+
35	0,0330	0,0320	0,0328	0,0326	0,0330	-0,4	+
40	0,0386	0,0378	0,0380	0,0380	0,0380	0	+
45	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0428	-0,8	+
50	0,0460	0,0467	0,0466	0,0464	0,0475	-1,1	+
55	0,0510	0,0510	0,0508	0,0509	0,0520	-1,1	+
60	0,0568	0,0586	0,0569	0,0570	0,0570	0	+
65	0,0630	0,0630	0,0630	0,0630	0,0618	+1,2	+
70	0,0690	0,0690	0,0690	0,0690	0,0665	+2,5	+

Tabela XVI.
 Amalgam de Cd N/10 cu sol. N/10 de CdSO₄
 Factor: 0.00095 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semn. electrodului calde
0							
5	0,0050	0,0030	0,0030	0,0037	0,0048	-1,1	+
10	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0095	-1,5	+
15	0,0128	0,0127	0,0129	0,0128	0,0140	-1,2	+
20	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	0,0190	-1	+
25	0,0230	0,0227	0,0228	0,0228	0,0238	-1	+
30	0,0270	0,0270	0,0270	0,0270	0,0285	-1,5	+
35	0,0328	0,0328	0,0329	0,0328	0,0330	-0,2	+
40	0,0380	0,0380	0,0380	0,0380	0,0380	0	+
45	0,0420	0,0420	0,0420	0,0420	0,0428	-0,8	+
50	0,0465	0,0466	0,0460	0,0460	0,0475	-1,5	+
55	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0520	-1	+
60	0,0588	0,0587	0,0580	0,0585	0,0570	+1,5	+
65	0,0637	0,0635	0,0635	0,0636	0,0618	+1,8	+
70	0,0690	0,0690	0,0690	0,0690	0,0665	+2,5	+

Tabela XVII.

Amalgam de Cd N/50 cu sol. N/10 de CdSO₄

Factor: 0,001 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calcu at	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0							
5	0,0030	0,0040	0,0037	0,0036	0,0055	-1,9	+
10	0,0108	0,0100	0,0099	0,0102	0,0110	-0,8	+
15	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0165	-2,5	+
20	0,0190	0,0190	0,0190	0,0190	0,0220	-3	+
25	0,0230	0,0260	0,0249	0,0246	0,0275	-2,9	+
30	0,0288	0,0310	0,0306	0,0301	0,0330	-2,9	+
35	0,0366	0,0370	0,0368	0,0368	0,0385	-1,7	+
40	0,0420	0,0430	0,0427	0,0426	0,0440	-1,4	+
45	0,0460	0,0485	0,0470	0,0470	0,0495	-1,5	+
50	0,0520	0,0550	0,0528	0,0530	0,0550	-2	+
55	0,0588	0,0638	0,0618	0,0615	0,0605	+1	+
60	0,0636	0,0720	0,0677	0,0678	0,0660	+1,8	+
65	0,0690	0,0809	0,0737	0,0745	0,0715	+3	+
70	0,0775	0,0876	0,0824	0,0825	0,0770	+5,5	+

Tabela XVIII.

Aur în sol N/10 de AuCl₃

Tabela XIX.

Aur în sol. de [Au(CN)₂]₄.K

T-To	E	T-To	E	Semnul electrodei calde
0		0		
5	0,000	5	0,0016	-
10	0,000	10	0,0000	+
15	0,000	15	0,0015	+
20	0,000	20	0,0017	+
25	0,000	25	0,0038	+
30	0,000	30	0,0040	-
35	0,000	35	0,0148	-
40	0,000	40	0,0160	-
45	0,000	45	0,0212	-
50	0,000	50	0,0256	-
55	0,000	55	0,0157	-
60	0,000	60	0,0220	-
		65	0,0280	-

Tabela XX.
Platina în sol. N/10 de H_2PtCl_6

T-T ₀	E
0	
5	0,000
10	0,000
15	0,000
20	0,000
25	0,000
30	0,000
35	0,000
40	0,000
45	0,000
50	0,000
55	0,000
60	0,000

Tabela XXI.
Platina în soluția de KCN N,5

T-T ₀	E ₁	E ₂	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodei calde
0						
5	0,0090	0,0090	0,0090	0,0050	+4	—
10	0,0296	0,0210	0,0250	0,0100	+15	—
15	0,0400	0,0226	0,0310	0,0150	+16	—
20	0,0496	0,0308	0,0400	0,0200	+20	—
25	0,0548	0,0336	0,0440	0,0250	+19	—
30	0,0590	0,0370	0,0480	0,0300	+18	—
35	0,0620	0,0370	0,0495	0,0350	+14,5	—
40	0,0620	0,0418	0,0519	0,0400	+11,9	—
45	0,0620	0,0456	0,0538	0,0450	+8,8	—
50	0,0520	0,0499	0,0510	0,0500	+1	—
55	0,0520	0,0538	0,0529	0,0550	-2,1	—
60	0,0516	0,0580	0,0548	0,0600	-5,2	—

Tabela XXII.
 Cupru în soluție N/10 de CuSO_4
 Factor: 0,0008 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E ₃	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodelei calde
0							
5	0,0011	0,0030	0,0040	0,0027	0,0040	-1,3	+
10	0,0050	0,0070	0,0090	0,0070	0,0080	-1	+
15	0,0130	0,0130	0,0126	0,0129	0,0120	+0,9	+
20	0,0210	0,0160	0,0170	0,0180	0,0160	+2	+
25	0,0240	0,0220	0,0220	0,0227	0,0200	+2,7	+
30	0,0290	0,0255	0,0260	0,0268	0,0240	+2,8	+
35	0,0338	0,0290	0,0295	0,0308	0,0280	+2,8	+
40	0,0388	0,0320	0,0326	0,0345	0,0320	+2,5	+
45	0,0430	0,0375	0,0378	0,0394	0,0360	+3,4	+
50	0,0470	0,0418	0,0420	0,0436	0,0400	+3,6	+
55	0,0510	0,0440	0,0440	0,0463	0,0440	+2,3	+
60	0,0549	0,0470	0,0470	0,0496	0,0480	+1,6	+

Tabela XXIII.
 Cupru în soluție amoniacală N/10 de CuSO_4
 Factor: 0,0015 volt/grad

T-To	E ₁	E ₂	E medie	E calculat	Dif. in mV	Semnul electrodelei calde
0						
5	0,0026	0,0030	0,0028	0,0075	-4,7	+
10	0,0040	0,0090	0,0065	0,0150	-8,5	+
15	0,0180	0,0160	0,0170	0,0225	-5,5	+
20	0,0360	0,0354	0,0357	0,0300	+5,7	+
25	0,0360	0,0380	0,0370	0,0375	-0,5	+
30	0,0408	0,0408	0,0408	0,0450	-4,2	+
35	0,0478	0,0460	0,0469	0,0525	-5,6	+
40	0,0576	0,0505	0,0540	0,0600	-6	+
45	0,0730	0,0550	0,0640	0,0675	-3,5	+
50	0,0888	0,0595	0,0740	0,0750	-1	+
55	0,1013	0,0750	0,0882	0,0825	+5,7	+
60	0,1128	0,0916	0,1022	0,0900	+12,2	+

Din aceste tabele se deduce fără nici o ipoteză următoarele:

1. Forța electromotrice a pilei termogalvanice e în adevăr proporțională cu temperatură ca și cum P ar fi efectiv o presiune osmotică.

2. Factorul de proporționalitate însă variază cu natura anionului și cu concentrația acestuia.

3. Pentru un același metal, potențialul electrodei calde este câteodată pozitiv, câteodată negativ, depinzând de natura anionului.

4. Forța electromotrice a pilelor termogalvanice a elementelor nobile, aur și platină, în soluția sărurilor lor simple sau complexilor ușor dissociabili este și rămâne zero.

5. Când însă aceste elemente nobile sunt scaldate de un lichid care are proprietatea de a dizolva metalul, apare imediat și la acestia o f. e. m. termogalvanică.

Să examinăm acum mai deaproape rezultatele obținute și expuse în tabelele dela I—XXIII.

Teoria clasică a cărei expresiune este formula (11)

$$E = \frac{RT_2}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2} - \frac{RT_1}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

care ținând seamă de relațiunea

$$\frac{P_1}{p_1} = \frac{P_2}{p_2}$$

18

ca $\frac{RT_2}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2}$ să fie mai mare decât $\frac{RT_1}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1}$

Cu alte cuvinte dacă potențialul de contact al metalului este pozitiv electroda caldă ar trebui să fie încă mai pozitivă.

Rezultatele experimentale privitoare la argint exprimate în tabelele I, II, III, VI și VII, ne arată că

fenomenul se petrece tocmai invers, decât cum cere teoria clasică: electroda caldă este cea negativă.

Să examinăm mai deaproape mecanismul genezei potențialului de contact după teoria clasică.

La metalele cu potențial pozitiv tensiunea de dizolvare P fiind mai mare decât presiunea osmotică a ionilor din soluție, electroda primește ioni din soluție încercându-se pozitiv. Potențialul de contact care rezultă nu-și schimbă sensul precum am văzut, prin ridicarea temperaturii, însă crește proporțional cu temperatura absolută. Rezultă de aici în mod necesar, că după teoria clasică potențialul electrodeii calde ar trebui să fie cel mai pozitiv. Ori experiența ne arată că fenomenul se petrece tocmai contrar.

Iată deci o prima contradicție neîndoielnică între teorie și experiență.

Să examinăm acum un metal cu potențialul negativ cum ar fi cadmiu de pildă. Aici $P > p$ adică electroda trimite ioni în soluție.

Raportul $\frac{P}{p}$ rămânând același când variază temperatura, înseamnă că potențialul negativ al metalului ar trebui să crească cu temperatura absolută, devenind tot mai negativ și aici rezultatele experimentale sunt exact contrare așteptărilor teoriei clasice. În adevăr cum se vede din tabelele XV, XVI, XVII, electroda caldă este cea pozitivă.

Aceste rezultate sunt confirmate și pe alte cale. Elementele nobile, cu potențial pozitiv, ca argintul, capătă în prezența generatorilor de complexi cari au proprietăți disolvante asupra metalului, cum ar fi ionul cian de pildă, un potențial negativ foarte nenobil, întrecând în cazul argintului pe al zincului. Ar trebui ca, tot după teoria clasică, la aceștia electroda caldă să fie negativă.

Rezultatul este exact contrar. Am putea deci generaliza rezultatele în propoziția următoare: Potențialul de contact al metalelor, în prezența soluției ionilor lor, scade

când temperatura crește. în raport invers cu temperatura absolută, sau exprimând matematic fenomenul:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} < 0 \qquad 19$$

Remarcabil este însă că. în soluție piridinică anhidră argintul se comportă ca zincul. deci ca un metal nenobil. electroda caldă fiind cea pozitivă (tabela IX.). de unde ar urma că potențialul de contact al argintului în mediu piridinic este negativ.

După teoria clasică, concentrația anionilor cari nu dau complexi stabili. de pildă NO_3 în cazul argintului nu ar trebui să joace nici un rol în stabilirea potențialului și deci nici asupra valorii factorului de proporționalitate al forței electromotrice a unei pile termogalvanice. Comparând însă tabelele I. cu IV. și VI respectiv tabela II cu III constatăm că factorul de proporționalitate e micșorat în proporția de 15% resp. 30%.

Să încercăm să dăm o interpretare cât mai nesilită a acestor rezultate neașteptate.

Este evident că teoria clasică așa cum am expus-o în introducere cerând pe lângă proporționalitatea forței electromotrice termogalvanice cu temperatura. și un potențial pozitiv la electroda caldă în cazul elementelor nobile. precum și o totală independență de natura anionilor. în cazul când nu se formează complexi stabili. contrazi-când radical rezultatele experimentale. trebuie părăsită.

Ce punem în loc? Ce altă concepție asupra mecanismului formării dublului strat electric ar părea că s'ar impune în acest caz?

Evident nu mai rămâne decât concepția lui Wiedemann că la electrode are loc o reacție chimică între anioni și ioni metalului. reacție care dă naștere potențialului metalului.

Asupra mecanismului intim al reacțiunii nu putem face decât ipoteze, dela cari socotim că trebuie deocamdată să ne abținem rămânând să fim îndrumați numai de sugestiile date de experimentul însuși.

Dela început apar evidente și indiscutabile propozițiile următoare:

a) La electrodele reversibile procesul chimic dintre metal și soluție e reversibil.

b) Din data experimentală $\frac{de}{dT} < 0$ rezultă că reacțiunea de disolvare este exotermă.

c) Reacțiunea fiind datorită acțiunii chimice a anionilor și solvantului asupra suprafeței metalului, rezultă în mod necesar, după cele ce știm din alte domenii, în special din domeniile absorbției și catalizei, cari ne arată că proprietățile chimice ale suprafețelor sunt discontinue și variază cu textura și cu fețele cristaline supuse acțiunii chimice, rezultă că potențialul de contact nu poate fi definit suficient numai de natura metalului ci și de textura lui, de eventualele modificări chimice ale suprafeței.

Cu alte cuvinte trebuie să ne așteptăm că potențialul de contact și cu el f.e.m. termogalvanică să nu fie atât de clar definite precum o cere teoria clasică ci să varieze uneori considerabil prin modificarea chimică și fizică a suprafeței, precum și prin prezența unor substanțe incapabile de a da complexi.

d) Formarea potențialului de contact fiind condiționată de o capacitate de reacție a metalului, cu alte cuvinte de atacabilitatea acestuia din partea anionului soluției, teoria chimică cere neapărat ca elementele nobile de tipul aurului și platinei să nu permită în soluția ionilor lor o forță electromotrică termogalvanică.

Ori experiența confirmă toate așteptările teoriei chimice iar verificarea propoziției d) pentru aur și platină trebuie considerată ca o experiență crucială în favoarea ipotezei chimice a genezei potențialului.

Trebuie remarcat în trecut că inexistența practică a potențialului termogalvanic la aur și la platină mai ne aduce, din punct de vedere experimental, și dovada că măsurile termogalvanice nu comportă erori sensibile nici factori de corecție apreciabili datorită efectelor pur ter-

moelectrice cari ar putea fi luate în considerare prin diferența de temp. dintre cele două electrode.

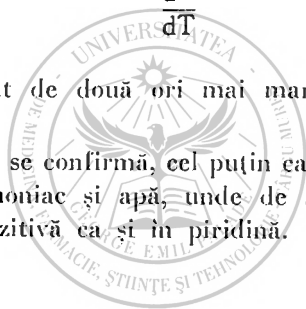
Rămâne încă de lămurit rolul mediului disolvant în această reacțiune chimică la electrodă.

Se pare a reieși în orice caz, din datele obținute de mine, că nesaturarea coordinativă, sau mai bine capacitatea disolvantului de a da complexi stabili, joacă un rol însemnat în aceasta reacțiune, precum o dovedesc înainte de toate experiențele și măsurile efectuate de mine în piridina anhidră (tabela IX.), unde pe deoparte argintul se manifestă ca un element nenobil. (forța electromotrice termogalvanică de sens contrar forței electromotrice în soluție apoasă) iar

$$\frac{d\varepsilon}{dT}$$

mai mult decât de două ori mai mare decât în soluția apoasă.

Fenomenul se confirmă, cel puțin ca semn, și pentru un amestec de amoniac și apă, unde de asemenea electroda caldă e cea pozitivă ca și în piridină.



III. Partea experimentală.

Aparatura.

Am măsurat forța electromotrice a pilelor termogalvanice prin metoda Poggendorf-Fischer, care permite determinarea forței electromotrice a unui element atunci când acesta nu lucrează.

Montajul aparatului e dat de următoarea schiță:

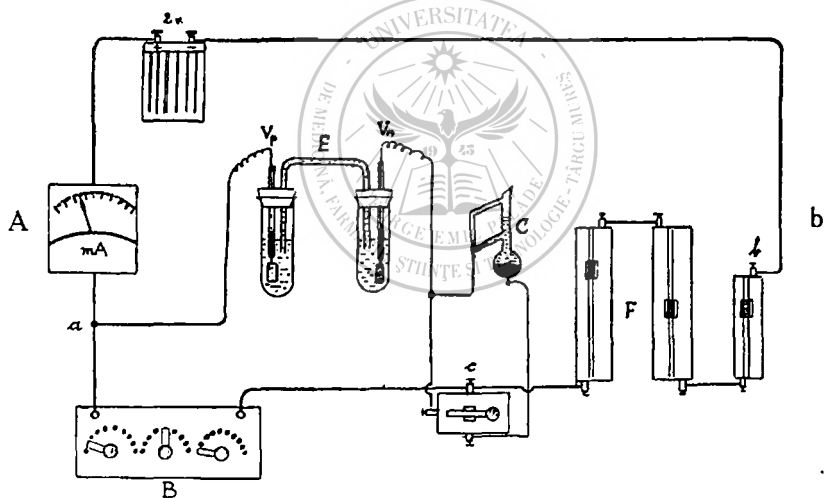


Fig. 1.

Forța electromotrice a pilei termogalvanice acționează în opoziție cu f.e.m. a unui acumulator de 2 volți.

Căutând să obținem compensația se pot ivi trei cazuri:

1. Dacă diferența de potențial $V_a - V_c > V_p - V_n$ atunci curentul acumulatorului se fracționează la punctul „a”, o parte luându-o prin derivația aEc. Trecerea acestui curent e semnalată de electometrul capilar C (fig. 1.).

2. Dacă $V_a - V_c < V_p - V_n$, generatorul intră în funcțiune, iar curentul circulă în sens contrar precedentei.

3. Dacă $V_a - V_c = V_p - V_n$ nici un curent nu străbate derivația aEc, electrometrul rămâne la zero. Zicem că în acest caz forța electromotrice $E = V_p - V_n$ a pilei este compensată de diferența de potențial $V_a - V_c$ susținută de acumulator și reglabilă prin rezistențele variabile F.

Ori valoarea lui $V_a - V_c$ este dată de legea lui Ohm cunoscând, intensitatea i a curentului principal măsurată cu miliampermetru A și rezistența r a porțiunii a—c. dată de cutia de rezistență B (rezistențele conductelor fiind neglijabile):

$$V_a - V_c = r \cdot i$$

deci în momentul compensației

$$E = V_p - V_n = V_a - V_c = r \cdot i$$

Obținem deci f.c.m. a pilei înmulțind numărul de mAmpere citite la miliampermetrul A cu rezistența momentană a cutiei de rezistență.

Ca aparat de compensație am întrebuințat un electrometru capilar; iar ca miliampermetru un aparat „Weston Direct Reading Laboratory Standard Milivoltmeter” care are rezistența de 2 ohmi pentru 60mV și scara cu 150 de diviziuni. O diviziune din milivoltmetru corespunde deci la 0,2 mA.

În ce privește elementul termogalvani propriu-zis, la începutul lucrărilor mele am folosit aparatul descris de D. Rădulescu și F. Bărbulescu.¹⁾ Acest aparat are însă următoarele desavantaje:

a) Nu se poate susține mult timp, în vasul cu electroda caldă, o temperatură bine determinată precum nici temperatura de 0°C. în celalalt vas din cauza schimbului rapid de căldură cu mediu ambiant.

¹⁾ loc cit.

b) Nu se poate obține repede și sigur o temperatură dorită mai ales în intervale de temperatură mici, deoarece încălzirea vasului se face cu gaz iar agitația cu mână.

c) Elementul are rezistență interioară mare din cauza tamponelor de hârtie de filtru dela capetele sifoanelor (se formează și bule de aer la aplicarea acestora).

d) Din cauza încălzirii cu gaz, vasul cu electroda caldă nu se poate acoperi cu hârtie neagră, lucru de care nu ne putem lipsi având în vedere sensibilitatea fotochimică unor săruri, ca a celor de argint, de pildă.

Luând în considerare aceste desavantaje, am modificat radical aparatura așa cum se vede din figura 2.

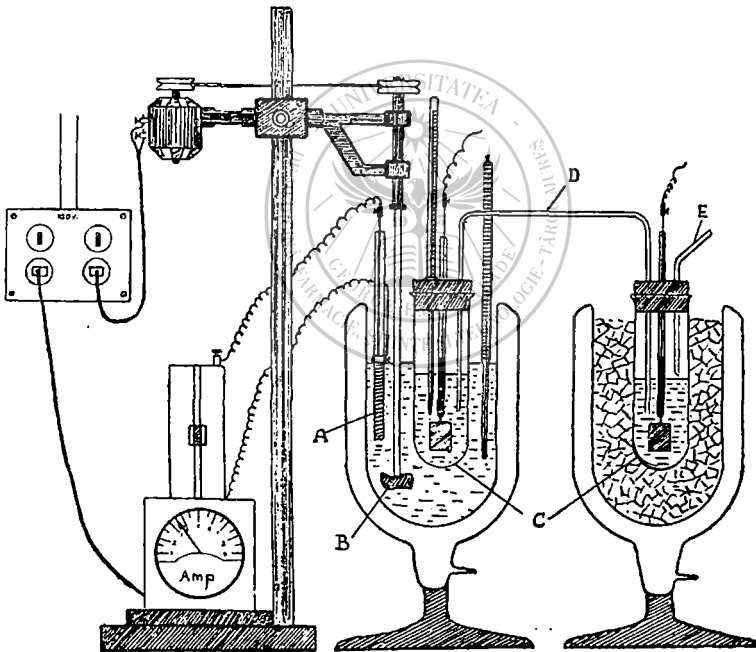


Fig. 2.

La aparatura nouă defectele amintite mai sus sunt eliminate prin următoarele:

a) Întrebuințând vasele Dewar am realizat un sistem termostat care satisface toate cerințele practice.

Ghiața la electroda rece rămâne netopită cel puțin 5 ore; iar la electroda caldă o temperatură odată obținută se menține fără variații până la efectuarea compensației și a măsurilor.

b) Incălzirea electrodei calde se face cu un încălzitor electric A, de 200 Wați confecționat dintr-un tub de sticlă de 25 cm lungime și 11 mm grosime, pe care am înfășurat sârmă de chromnichel (cekas) de diam. 0.2 mm, pe o lungime de 8 cm. Incălzirea se poate regula cu o rezistență.

În determinările mele încălzirea a progresat cu 1 grad pro minut.

c) Agitarea se face cu un agitator electric B (fig. 2.)

d) Elementul propriu zis e format din două eprubete de diam. 3 cm și lungime de 17 cm legate cu un sifon capilar în forma de U (D din fig. 2.). Acest sistem de sifon nu necesită tampoane.

e) Vasele Dewar au fost acoperite cu hârtie neagră.

Întrebuințând aparatura descrisă mai sus am reușit să determin f. e. m. a pilelor termogalvanice cu o precizie de ± 0.5 mV.

Pregătirea electrodelor.

Ca electrode de argint am întrebuințat lame de platină cu suprafață de $2 \times 1,62$ cm², argintate electrolic. Argintarea durează 6 minute cu o dens. de curent 0.02 amp. pro cm². Pentru a avea reproductibilitatea lucrărilor ambele electrode se argintează riguros în timpuri și cu densități de curent egale. Electrodele sunt spălate după argintare cu apă dest. apoi cu alcool pur și uscate la temp. 80°—90° C.

Amalgamele de cadmiu au fost preparate pe cale electrolică din mercur pur, recent destilat și din sulfat de cadmiu. Concentrația sulfatului de cadmiu, în raport cu cantitatea mercurului, a fost calculată stöchiometric pentru a avea soluții titrate de cadmiu în mercur.

Electrodele de cupru au fost făcute din cupru electro-litic și tăiate din aceeaș lamă pentru a avea aceeaș tex-tură.

E de menționat că electrodele de cupru se alterează foarte mult în timpul determinărilor, acoperindu-se cu un strat verzui. de sare bazică.

Pregătirea soluțiilor.

Sărurile întrebuițate în determinările mele, cu ex-cepția azotatului de argint și de calciu, au fost cele din comerț „pro analysi“, recristalizate totdeauna din apă destilată.

Azotatul de argint a fost preparat din argint pur și recristalizat de 3 ori din apă destilată.

Azotatul de calciu a fost preparat din carbonat de cal-ciu pur.

Soluțiile titrate au fost preparate în mod obișnuit.

La determinările cu $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$ (vezi tabela VII) am obținut o f. e. m. la $T - T_0 = 0$. Am inversat vasele cu electrolit (electrodele rămânând la loc) f. e. m. mențio-nându-se, ceea ce dovedește că aceasta n'a fost cauzată de vre-o diferență de concentrație.

Observații în timpul determinărilor.

Lichidul se trece prin sifon suflând prin tubul E ceea ce poate da naștere la erori prin faptul. că se conden-sează vapori de apă în eprubetă diluând soluția rece.

La determinarea făcută cu soluția de AgNO_3 N. în sol. de KCN 3 N. (tabela XII) soluția de KCN 3 N. se poate considera ca suprasaturată la 0°C . Într'adevăr începe o cristalizare bruscă a sării în vasul rece ceea ce se traduce printr'o scădere a forței electromotrice la $T - T_0 = 25^\circ$. Neavând nici o speranță în reproductibilitatea datelor (pre-cipitarea excesului de sare s'ar putea începe la o altă tem-peratură sau chiar la 0°), n'am repetat experiența.

Am încercat să fac determinări de f. e. m. termogalva-nică cu electrode de cupru în soluții de azotat de cupru.

însă în acest caz electrodele se alterează atât de repede și în așa măsură încât datele obținute sunt departe de a putea fi numite concordante și deci semnificative.

Toate măsurile au fost repetate în câte două, trei și patru serii stabilindu-se gradul de concordanța și reproductibilitate pentru fiecare.

Efectul termoelectric și termoionic s'a dovedit precum am arătat în cazul electrodelor de Au și Pt. neglijabil, fiind sub 0,5 milivolți, limita inferioară a preciziei și reproductibilității măsurii.



IV. Concluziuni.

1. Am determinat forța electromotrice termogalvanică a argintului, cadmiului, aurului, platinei și a cuprului în diferite medii și la diferite concentrații între 0° și la 70° C.

2. Am stabilit că nu există surse de erori și factori de corecție apreciable datoriti efectului termoelectric propriu zis.

3. Am dovedit că forța electromotrice termogalvanică este proporțională cu temperatura cu o aproximație de ± 2 mV în medie.

4. Am dovedit că, împotriva așteptărilor teoriei clasice a mecanismului forței electromotrice de contact. în pilele termogalvanice, electroda caldă are, la elementele nobile, un potențial mai negativ, iar la elementele nenobile un potențial mai pozitiv.

5. Am dovedit experimental că pentru metale nobile de tipul aurului, în soluțiile ionilor lor simpli, sau complexi, incapabili de a disolva chimicește metalul, forța electromotrice a elementului termogalvanic e zero.

6. În schimb, la aceleași elemente când disolventul e capabil să atace metalul, apare o forță electromotrică termogalvanică comparabilă cu cea a elementelor nenobile, și tot ca și la aceștia electroda caldă e cea pozitivă, deci cea care se disolvă mai puțin.

7. Am conchis din rezultatele experimentale dela punctele 4, 5 și 6 că apariția potențialului de contact nu poate fi datorită unei „presiuni“ de tip osmotic a ionilor metalici din electroda, ci unei reacțiuni chimice la suprafața electrodei, de oarece potențialul nu apare decât când electroda e chimicește solubilă—nenobilă—.

Teza II-a și III-a.

Subiecte teoretice propuse de Facultatea de Științe.

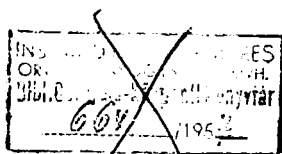
II. Cercetările în ultimii cinci ani, în domeniul metalcarbonililor.

III. Electroliza sărurilor și esterilor acizilor organici.



Văzut și aprobat:
Decanul Facultății de Științe
(ss) Prof. Dr. Gh. Bratu

Cluj, 13 Iunie 1940.



Lucrarea de față a fost executată în „Laboratorul de Chimie Fizică” al Universității Regele Ferdinand I” din Cluj, sub Direcțiunea D-lui Profesor Dr. Dan Rădulescu.



Scii