

**WSPÓŁCZYNNIKI PRZEWODZENIA
W CHLORKU ANTYMONAWYM JAKO ROZCZYNNIKU**

(z 1 fig. w tekście)

napisali

KAZIMIERZ FRYCZ i STANISŁAW TOŁŁOCZKO.

I.

Doświadczenia wstępne. Elektroliza w chlorku antymonawym.

Rozczynniki niewodne, zarówno organiczne jak i nieorganiczne, stanowią od kilkunastu lat przedmiot bardzo licznych i podjętych na szeroką skalę badań. Jednym z takich rozczynników jest chlorek antymonawy, który — jak to z prac Waldena¹, Tołłoczki² i Klemensiewicza³ wynika — pod względem swych własności jonizacyjnych, jako też przewodnictwa elektrolitycznego w stanie stopionym, zachowuje się bardzo podobnie do wody. W celu dalszego zbadania tego interesującego rozczynnika podjęta została praca niniejsza. Chodziło o zbadanie względnej ruchliwości rozpuszczonych w nim jonów soli, czyli o oznaczenie t. zw. współczynników przewodzenia.

Zanim jednak można było przystąpić do właściwych pomiarów, opartych, jak wiadomo, na określaniu zmiany stężenia u elektrod, wywołanej przez elektrolizę, należało zbadać sam przebieg elektrolizy dla elektrolitów, rozpuszczalnych w stopionym chlorku antymonawym $SbCl_3$.

Elektroliza wykonana była w naczyniu szklanym cylindrycznym o średnicy 3 cm. Za katodę służyła blaszka platynowa, zwinięta półwalcowato, o powierzchni $f = \text{ok. } 20 \text{ cm}^2$. Anodę stanowił pręcik

¹ Walden, Ztf. f. Anorg. Chem. 25, 209 (1900).

² Tołłoczko St., Ztf. f. phys. Chem. 30, 705 (1900). Rozpr. Akad. Um. (A), 41 (1905).

³ Klemensiewicz, Rozpr. Akad. Um. (A), 47, (1908).

z metalicznego antymonu, umieszczony centrycznie względem katody. Naczynie elektrolityczne było opatrzone korkiem, celem ochrony od dostępu wilgoci. Elektroliza odbywała się w temperaturze ok. 95°C , którą podtrzymywano termostatem olejnym, ogrzewanym na łaźni wodnej.

Badaniu poddano roztwory chlorku potasu KCl w chlorku antymonawym SbCl_3 . Na katodzie strącał się wtórnie antymon, w postaci czarnego proszkowatego osadu. Katodę z wydzielonym antymonem przemywano do stałego ciężaru w następujący sposób. Najpierw zanurzano ją do roztworu odpowiednio rozcieńczonego kwasu solnego, w celu usunięcia przywartego do niej skrzepłego SbCl_3 , następnie przemywano wodą i ługiem potasowym, aby rozpuścić resztki rozłożonego SbCl_3 , a na koniec traktowano raz jeszcze kolejno — wodę destylowaną, alkoholem i eterem.

Wyniki elektrolizy zawiera tabela I. Oznaczają w niej: I/f — gęstość prądu na 1 cm^2 w Amp., T — czas elektrolizy w godzinach, t° — temperaturę roztworu, g — ilość gramów strąconego antymonu, Sb_{Ag} — ilość g antymonu obliczoną z kulombmetru srebrowego, Sb_{Cu} — ilość tegoż, obliczoną z kulombmetru miedziowego.

TABLICA I.

I/f	T	t°	g	Sb_{Ag}	Sb_{Cu}	Nadwyżka według:	
						Ag	Cu
0.0030	5,5	95°	0.5092	0.5048	0.5044	0.87%	0.95%
0.0030	5	95°	0.4606	0.4560	0.4541	1.01	1.43
0.0012	3,5	95°	0.1350	0.1346	0.1341	0.30	0.67
0.0010	5	95°	0.1558	0.1356	0.1550	0.13	0.52
0.0008	7	95°	0.1798	0.1796	0.1794	0.11	0.22

Z wyników elektrolizy zawartych w tej tablicy widoczna, że przebieg elektrolizy chlorku potasu w chlorku antymonawym jako rozczywniku jest normalny. Wydzielany pierwszorzędnie na katodzie potas rozkłada wtórnie SbCl_3 i strąca Sb . Nieznaczna nadwyżka

osadzonego na katodzie antymonu wobec wskazań kulombometrów srebrowego i miedziowego pochodzi prawdopodobnie z okluzji ($SbCl_3$), podobnie jak to ma miejsce przy elektrolizie chlorku antymonawego z roztworów w kwasie solnym¹. Przy użyciu bardziej zgęszczonych prądów nadwyżka ta znacznie się podnosi, jak to stwierdziliśmy w innej seryi pomiarów. Znaleziono n. p., że dla gęstości prądu 0.0106 Amp. na 1 cm^2 wynosiła ona ok. 4.6%. Stąd wynika, że dla otrzymania możliwie czystych osadów antymonu na katodzie należy operować prądami o bardzo małej gęstości, n. p. ok. 0.003 Amp. na 1 cm^2 .

Chcąc z góry wykluczyć możliwość jakiegokolwiek reakcji chemicznej pomiędzy rozpuszczoną solą a chlorkiem antymonawym $SbCl_3$, ograniczyć należało badania współczynników przewodzenia wyłącznie do soli zawierających albo jon Sb , albo jon chloru. Z związków antymonu, ze względu na znaczniejszą ich rozpuszczalność w $SbCl_3$, mogły tu w grę wchodzić $SbBr_3$, SbI_3 . Okazało się jednak, że oba te związki w stopionym $SbCl_3$ są tak mało zjonizowane, że przy użyciu najwyższego napięcia, jakim rozporządzaliśmy, mianowicie 220 Volt., prąd przepuszczany przez nasz aparat o odległości elektrod ok. 24 cm wynosił zaledwie 0.001 Amp., był więc za mały, aby po kilkugodzinnem działaniu mógł wywołać pożądane zmiany w stężeniu roztworu u elektrod. Należało więc ograniczyć się wyłącznie do związków, zawierających wspólny z chlorkiem antymonawym jon chloru. W grę tu mogły wchodzić rozpuszczalne w nim chlorki: NH_4Cl , KCl , $RbCl$, $TlCl$, $HgCl_2$, $BiCl_3$, $AsCl_3$ i $SnCl_4$, inne bowiem pospolite chlorki, jako to $NaCl$ lub chlorki metali ciężkich n. p. $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $AgCl$, $CuCl_2$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ i t. d. prawie zgoła nie są rozpuszczalne w stopniowym $SbCl_3$. Co do wymienionych chlorków rozpuszczalnych ze względów na metody analitycznego oznaczenia nadawały się do użycia jedynie NH_4Cl i KCl . Do tych dwu ciał ograniczyliśmy więc nasze pomiary.

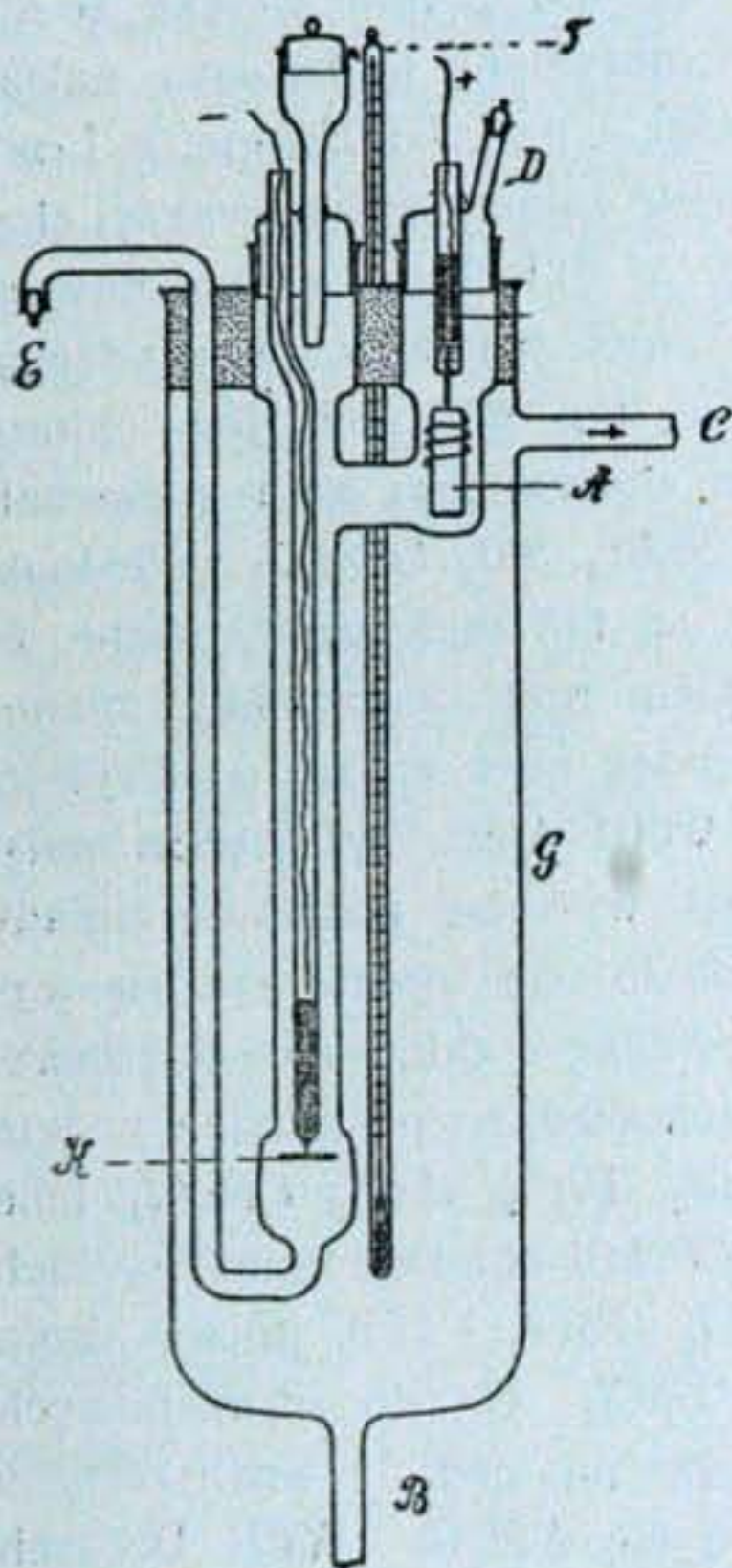
II.

Opis aparatu i pomiar.

Aparat, którego użyliśmy do naszych badań, skonstruowany był na wzór analogicznego aparatu Loeb'a i Nernst'a (p. fig.). Zwykle

¹ Abegg, Anorg. Chemie 3, 575 (1907).

korki zastąpiliśmy szlifowanymi korkami szklanymi. Anodę *A* tworzył pręcik metalicznego antymonu, katoda *K* sporządzona była z cienkiej siatki platynowej celem zwiększenia powierzchni. Odległość obu elektrod wynosiła ok. 24 cm, pojemność całego aparatu ok. 40 cm³, t. j. aparat mógł pomieścić w sobie ok. 100 g roztworu. Pomiaru wykonano zostały w temperaturze ok. 100°, a więc o 28°



ponad punkt topliwości $SbCl_3$ (72°). Do otrzymania tej temperatury służył nam termostat, ogrzewany parą wrzącej wody. Stanowił go obszerniejszy walec szklany *G* (p. fig.), zakończony u dołu rurką *B*. Przez rurkę tę wchodziła do termostatu para z kociołka, ustawionego bezpośrednio pod termostatem, uchodziła zaś przez wylot *C* do chłodnicy powietrznej. W ten sposób można było utrzymywać termostat, a więc i aparat elektrolityczny przez dowolny przeciąg czasu w stałej temperaturze pary wrzącej wody. Zmiany temperatury w czasie trwania doświadczenia, a więc w ciągu 3–5 godzin nie przekraczały zwykle kilku dziesiętnych stopnia, albowiem obwarunkowane były jedynie zmianami ciśnienia barometrycznego.

Prądu i napięcia potrzebnego do elektrolizy dostarczały przewody elektrowni miejskiej (220 Volt.). Redukcję

napięcia do 25–30 Volt. uskuteczniłono za pomocą opornicy lampkowej, aparat zaś elektrolityczny włączono w równoległe boczne odgałęzienie prądu. Prąd w aparacie regulowano z grubsza zmianą napięcia w upuście (opornicy lampkowej), dokładniej zaś nastawiano go przy pomocy zwykłej opornicy, wstawionej w obieg bocznego odgałęzienia. W obiegu tegoż prądu oprócz aparatu i opornicy znajdowały się przyrządy miernicze: kulombmetry (srebrowy i miedziowy), jako też precyzyjny miliampermeter, który przy pomocy komutatora można było wyłączać z obiegu, lub na chwilę włączać.

Przebieg doświadczenia był następujący: Do starannie oczyszczonego i wysuszonego aparatu, umieszczonego w termostacie po uprzednim zważeniu, wlewano przygotowany już roztwór i po wyrównaniu temperatury włączano aparat w obieg prądu. Po 3—4 godzinem elektrolizowaniu aparat opróżniano porcyami. Celem uniknięcia wstrząśnięć uskuteczniiano to w ten sposób, iż przez rurkę *D* (złączoną węzłem kauczukowym hermetycznie z flaszками o różnych poziomach wody) wywierano na zawartość aparatu ciśnienie, potrzebne do wyparcia odpowiedniej porcy cieczy przez syfonową rurkę *E*. Poszczególne porce, zwykle cztery, zbierano do małych, odważonych uprzednio kolbek erlenmeyerowskich. Aby się oryentować co do wielkości odlewanych porcy, odbieralnik (kolbkę) podczas odlewania umieszczano pod wylotem rurki *E* na zwykłej wazce listowej. Dokładne ważenie uskuteczniiano później, po ostygnięciu naczynia i skrzepnięciu roztworu. Dokładnie ważono też resztki roztworu, pozostałe w aparacie, poczem je zmywano kwasem solnym. Pierwsza z odlanych porcyj stanowiła warstwę katodową, dwie następne — warstwy środkowe, czwarta zaś (ostatnia) była warstwą anodową. Każdą z tych porcyj analizowano osobno, tak samo zmytą z aparatu resztę roztworu, wliczając jej zawartość do warstwy anodowej. Niekiedy resztę tę analizowano z porcyą anodową.

III.

Przygotowanie roztworów i metody analizy.

Użyty do badań chlorek amonu NH_4Cl kilkakrotnie wpierw przekrystalizowano; tak samo i chlorek potasu KCl . Chlorek antymonawy $SbCl_3$ w dostatecznie czystym stanie otrzymywano wprost z fabryki Kahlbauma, albo też oddestylowywano go z roztworów, użytych w poprzednich doświadczeniach.

Roztwór odpowiedni sporządzano przez odważenie potrzebnych ilości soli i chlorku antymonawego, a po stopieniu w kolbce, zamkniętej rurką z $CaCl_2$, przechowywano do dalszego użycia.

Przy pomiarach stężenia NH_4Cl oznaczono zawartość NH_3 w poszczególnych porcyach, jako też w pierwotnym roztworze za pomocą oddestylowania amoniaku do mianowanego ($1/10$ n. lub $1/20$ n.) kwasu solnego. W tym celu stopiony na łaźni wodnej roztwór w $SbCl_3$ po umieszczeniu w większej kolbce ($500-1000\text{ cm}^3$) i zadaniu wodą i stężonym ługiem potasowym aż do alkalicznej reakcyi, destylowano

z parą wodną. Nadmiar kwasu solnego w odbieralniku odmiareczkowano wspomnianym roztworem ługu, z użyciem metyloranżu jako indykatora.

W doświadczeniach z roztworami KCl oznaczono zawartość tegoż przez oznaczenie Cl . W tym celu z poszczególnych porcyj, wydobytych z aparatu, oddestylowywano $SbCl_3$ aż do suchości, niekiedy przy jednoczesnem przepuszczaniu powietrza, aby uniknąć przerzucania wrzącej cieczy do odbieralnika. Kolbkę destylacyjną zamykano korkiem asbestowym. Pozostałość w kolbce destylacyjnej, jako też w kolbce, w której pierwotnie porcję odważono, rozpuszczano w kwasie solnym; spłukiwano destylowaną wodą i, po odsączeniu wydzielonych produktów hydrolizy $SbCl_3$, zadawano H_2S na gorąco. W ten sposób strącano resztki antymonu, które odsączano starannie i wielokrotnie przemywano słabo zakwaszoną kwasem solnym wodę. Poczem przesącz zawierający KCl , zagęszczano i mianowano roztworem $1/20$ lub $1/40$ n. azotanu srebra $AgNO_3$ z użyciem $K_2Cr_2O_7$ jako indykatora.

IV.

Obliczanie wyników i tabelaryczne zestawienie pomiarów.

Zazwyczaj, jeśli znanem jest stężenie pierwotnego roztworu, wystarcza zbadanie jednej tylko warstwy elektrodowej roztworu. W danym jednak przypadku, ze względu na niezbyt dostateczną dokładność metod analitycznych, celem kontroli wyników analizowaliśmy całą zawartość aparatu, t. j. wszystkie poszczególne porcje.

Pierwotne stężenie roztworu obliczano z oznaczonej *a posteriori* zawartości poszczególnych pozycji. Sposób ten był w danym razie najbardziej odpowiedni, gdyż przez to nieuniknione błędy analityczne wzajemnie się wyrównywały.

W celu zorientowania się co do dokładności analizy przy oznaczaniu stężenia NH_4Cl opisaną powyżej metodą, wykonano szereg pomiarów trzech roztworów o różnem stężeniu. Do prób użyto 15—25 g roztworu NH_4Cl w $SbCl_3$. W tablicy II zestawione są odpowiednie wyniki. Litery kolumn oznaczają:

C_m — ilość NH_4Cl w gramach w 1 g roztworu, obliczano z odważonych ilości substancyj.

$C_1, \dots, C_n$ — ilość NH_4Cl w 1 g roztworu, oznaczona w poszczególnych analizach.

C_s — średnia wartość stężenia stąd obliczona.

TABLICA II.

$C_w = 0.004934 \text{ g}$	$C_w = 0.009271 \text{ g}$	$C_w = 0.01328 \text{ g}$
$C_1 = 0.005002$	$C_1 = 0.009312$	$C_1 = 0.01326$
$C_2 = 0.004986$	$C_2 = 0.009230$	$C_2 = 0.01330$
$C_3 = 0.004898$	$C_3 = 0.009252$	$C_3 = 0.01327$
$C_4 = 0.004905$	$C_4 = 0.009330$	$C_4 = 0.01332$
$C_s = 0.004948$	$C_s = 0.009281$	$C_s = 0.01329$

Jak widoczna, średni błąd z 4 poszczególnych oznaczeń wynosił więc w najbardziej rozcieńczonym roztworze $C_w = 0.004934$ ok. 0.28%, w roztworze $C_w = 0.009271$ ok. 0.11%, a w roztworze najbardziej stężonym $C_w = 0.01328$ ok. 0.08%.

Liczby przewodzenia obliczano w sposób następujący: Stężenie rachowano na 1 g roztworu, zamiast na 1 g rozczynnika ($SbCl_3$), albowiem błąd stąd wynikający jest zbyt mały, i stanowczo nie przekracza dokładności metod analitycznych, zważywszy, że użyte do badań roztwory były w ogóle stosunkowo znacznie rozcieńczone. Znaleziono n. p. w doświadczeniu 9 tablica III po elektrolizie w warstwie katodowej i przylegającej do niej warstwie środkowej 0.2748 g NH_4Cl w 49.51 g roztworu. Obliczono zaś średnią zawartość NH_4Cl w 1 g roztworu przed elektrolizą na $C_s = 0.004972 \text{ g}$, czyli w 49.51 g roztworu na 0.2462 g NH_4Cl . Przeto przyrost w obu warstwach przestrzeni katodowej wynosił:

$$\begin{array}{r} g_2 = 0.2748 \text{ g } NH_4Cl \\ g_1 = 0.2462 \text{ g } \quad \quad n \\ \hline \Delta g = 0.0286 \text{ g } NH_4Cl \end{array}$$

co odpowiada ilości jonu NH_4^+ równej $\Delta g_{NH_4^+} = \frac{0.0286 \cdot 18.05}{53.51} = 0.00965 \text{ g}$.

Stąd współczynnik przewodzenia dla kationu NH_4^+ wyrachowuje się jako iloraz z przyrostu zawartości NH_4^+ u katody do całkowitej ilości ΔG , która przez prąd została rozłożona. Ilość tę obliczamy ze wskazań kulombmetru srebrowego. Wynosiła ona w danym doświadczeniu 0.4624 g Ag , co odpowiada ilości NH_4 równej $\frac{0.4624 \cdot 18.05}{107.9} = 0.0774$.

Współczynnik przewodzenia dla kationu NH_4^+ , który oznacza się zwykle przez $(1 - n)$, wynosił więc:

$$(1 - n) = \frac{\Delta g}{\Delta G} = \frac{0.00965}{0.0774} = 0.125$$

przeto dla anionu Cl^- , który oznaczmy przez n_{Cl^-} , otrzymujemy:

$$n_{Cl^-} = 0.875.$$

Tablice III i IV zawierają zestawienie dat doświadczalnych, odnoszących się do doświadczeń wykonanych z NH_4Cl i KCl . W poszczególnych kolumnach odpowiednie litery oznaczają:

T — czas trwania doświadczenia,

t° — temperaturę,

I — natężenie prądu w Amp.,

ΔG_{Ag} — ilość strąconego Ag ,

ΔG_K — ilość K równoważna Ag ,

ΔG_{NH_4} — ilość NH_4 rów. Ag .

C_w — stężenie w g na 1 g

roztworu, obliczone z odważ.

ilości w pierwotnym roztworze,

C_s — stężenie średnie, obliczone z analizy poszczególnych porcji,

l_{NH_4} , l_K — liczby przewodzenia kationu,

l_{Cl^-} — liczby przewodzenia anionu.

TABLICA III.

Pomiary z chlorkiem amonowym NH_4Cl .

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Liczba doświadczenia	T t° I ΔG_{Ag} ΔG_{NH_4}	Nazwa warstwy	CieŜar warstw roztworu w $gr.$	Ilość cm^3 $\frac{1}{10} n. HCl$	Ilość $gr.$ NH_4Cl po elektrolizie	Ilość $gr.$ NH_4Cl przed elektrolizą	Różnica NH_4Cl	C_w C_s l_{NH_4}
1	$T = 2h$	W_k	48.05	124.8	0.6679	0.6388	+ 0.0291	$C_w = 0.1328$ $C_s = 0.1329$
	$t = 98^\circ$	W_{s1}	11.72	28.0	0.1499	0.1558	— 0.0059	
	$I = 0.075$	W_{s2}	11.54	27.4	0.1466	0.1534	— 0.0068	
	$\Delta G_{Ag} = 0.6629$	W_a	26.11	61.8	0.3307	0.3471	— 0.0164	
	$\Delta G_{NH_4} = 0.1110$		97.42	242.0	1.2951	1.2951	0.0291	$l_{NH_4} = 0.090$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Liczba do- świadczenia	T t° I ΔG_{Ag} ΔG_{NH_4}	Nazwa warstwy	CieŜar warstw roztworu w gr.	Ilość cm^3 $\frac{1}{10} n. HCl$	Ilość gr. NH_4Cl po elektrolizie	Ilość gr. NH_4Cl przed elektrolizą	Różnica NH_4Cl	C_w C_s l_{NH_4}
2	$T = 2.5h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.05$ $\Delta G_{Ag} = 0.5543$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0928$	W_k W_{s_1} W_{s_2} W_a	— 6.26 6.80 26.67	— 12.7 13.1 52.3	— 0.0680 0.0700 0.2752	— 0.0693 0.0753 0.2951	— -0.0013 -0.0053 -0.0199	$C_w = 0.0110$ $l_{NH_4} = 0.097$
3	$T = 2.25h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.05$ $\Delta G_{Ag} = 0.4818$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0807$	W_k W_{s_1} W_{s_2} W_a	39.95 11.65 13.40 30.04 95.04	79.2 24.9 24.0 54.1 182.2	0.4239 0.1333 0.1284 0.2895 0.9751	0.4099 0.1195 0.1375 0.3082 0.9751	+0.0140 +0.0138 -0.0091 -0.0187 0.0278	$C_w = 0.0101$ $C_s = 0.0103$ $l_{NH_4} = 0.118$
4	$T = 2.5h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.05$ $\Delta G_{Ag} = 0.5517$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0924$	W_k W_{s_1} W_a	50.38 10.98 — 32.96 94.32	98.8 19.2 — 57.1 175.1	0.5288 0.1028 — 0.3056 0.9372	0.5006 0.1091 — 0.3275 0.9372	+0.0282 -0.0063 — -0.0219 0.0282	$C_w = 0.01005$ $C_s = 0.00994$ $l_{NH_4} = 0.103(?)$
5	$T = 2.5h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.05$ $\Delta G_{Ag} = 0.5487$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0919$	W_k W_{s_1} W_{s_2} W_a	45.15 9.96 15.92 24.33 95.36	83.6 18.1 25.4 39.1 166.2	0.4474 0.0969 0.1359 0.2093 0.8895	0.4212 0.0929 0.1485 0.2269 0.8895	+0.0262 +0.0010 -0.0126 -0.0176 0.0302	$C_w = 0.00927$ $C_s = 0.00933$ $l_{NH_4} = 0.112$
6	$T = 2h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.05$ $\Delta G_{Ag} = 0.4330$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0725$	W_k W_s W_a	44.04 3.70 46.04 93.78	60.4 5.0 53.8 119.2	0.3232 0.0267 0.2880 0.6379	0.2995 0.0252 0.3132 0.6379	+0.0237 +0.0016 -0.0252 0.0252	$C_w = 0.00676$ $C_s = 0.00680$ $l_{NH_4} = 0.118$
7	$T = 3h$ $t = 99^\circ$ $I = 0.04$ $\Delta G_{Ag} = 0.5071$ $\Delta G_{NH_4} = 0.0849$	W_k W_{s_1} W_{s_2} W_a	38.55 9.50 9.40 35.47 92.92	87.5 17.1 16.3 61.1 182.0	0.2342 0.0458 0.0436 0.1635 0.4871	0.2021 0.0498 0.0493 0.1859 0.4871	+0.0321 -0.0040 -0.0057 -0.0224 0.0321	$C_w = 0.00520$ $C_s = 0.00524$ $l_{NH_4} = 0.128$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Liczba do- świadczenia	T t° I ΔG_{Ag} ΔG_{NH_4}	Nazwa warstwy	CieŜar warstw roztworu w gr.	Ilość cm^3 $\frac{1}{10}$ n. HCl	Ilość gr. NH_4Cl po elektrolizie	Ilość gr. NH_4Cl przed elektrolizą	Różnica NH_4Cl	C_w C_s l_{NH_4}
8	$T = 3h$	W_k	36.49	82.6	0.2210	0.1902	+ 0.0308	$C_w = 0.00520$ $C_s = 0.00521$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	11.36	20.7	0.0554	0.0592	- 0.0038	
	$I = 0.04$	W_{s_2}	11.58	20.3	0.0554	0.0603	- 0.0059	
	$\Delta G_{Ag} = 0.4852$	W_a	33.68	57.7	0.1544	0.1755	- 0.0211	
	$\Delta G_{NH_4} = 0.0812$		93.11	181.3	0.4852	0.4852	0.0308	$l_{NH_4} = 0.129$
9	$T = 3.5h$	W_k	44.68	93.4	0.2499	0.2222	+ 0.0277	$C_w = 0.00493$ $C_s = 0.00497$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	4.83	9.3	0.0249	0.0240	+ 0.0009	
	$I = 0.03$	W_{s_2}	12.17	17.7	0.0474	0.0605	- 0.0131	
	$\Delta G_{Ag} = 0.4624$	W_k	33.66	56.7	0.1518	0.1673	- 0.0155	
	$\Delta G_{NH_4} = 0.0774$		95.34	177.1	0.4740	0.4740	0.0286	$l_{NH_4} = 0.125$

TABLICA IV.

Pomiary z chlorkiem potasu KCl .

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Liczba do- świadczenia	T t° I ΔG_{Ag} ΔG_K	Nazwa warstwy	CieŜar warstw roztworu w gr.	Ilość cm^3 $\frac{1}{10}$ n. HCl	Ilość gr. NH_4Cl po elektrolizie	Ilość gr. NH_4Cl przed elektrolizą	Różnica KCl	C_w C_s l_K
1	$T = 2.5h$	W_k	44.94	110.8	0.4133	0.3909	+ 0.0224	$C_w = 0.00848$ $C_s = 0.00780$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	8.26	25.3	0.0943	0.0719	+ 0.0224	
	$I = 0.06$	W_{s_2}	8.33	19.4	0.0723	0.0725	- 0.0002	
	$\Delta G_{Ag} = 0.5971$	W_a	29.88	57.7	0.2153	0.2599	- 0.0446	
	$\Delta G_K = 0.2166$		91.41	213.2	0.7952	0.7952	0.0448	$l_K = 0.110$
2	$T = 3h$	W_k	43.21	113.4	0.4230	0.3760	+ 0.0470	$C_w = 0.00848$ $C_s = 0.00870$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	8.68	21.4	0.0798	0.0755	+ 0.0043	
	$I = 0.06$	W_{s_2}	12.53	22.2	0.0828	0.1090	- 0.0262	
	$\Delta G_{Ag} = 0.7242$	W_a	28.78	60.4	0.2253	0.2504	- 0.0251	
	$\Delta G_K = 0.2627$		93.20	217.4	0.8109	0.8109	0.0513	$l_K = 0.103$

* Mianowano $\frac{1}{10}$ n. $AgNO_3$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	$T = 3h$	W_k	48.62	125.8	0.4692	0.4238	+ 0.0454	$C_w = 0.00848$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	6.21	13.9	0.0519	0.0511	- 0.0022	$C_s = 0.00872$
	$I = 0.06$	W_{s_2}	8.66	18.2	0.0678	0.0755	- 0.0077	
	$\Delta G_{Ag} = 0.7188$	W_a	29.53	59.5	0.2219	0.2574	- 0.0355	
	$\Delta G_K = 0.2607$		93.02	217.4	0.8108	0.8108	0.0454	$l_K = 0.091 (?)$
4	$T = 3h$	W_k	48.51	126.2	0.2354	0.1982	+ 0.0372	$C_w = 0.00404$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	8.55	17.3	0.0323	0.0350	- 0.0027	$C_s = 0.00409$
	$I = 0.04$	W_{s_2}	15.42	29.3	0.0546	0.0630	- 0.0084	
	$\Delta G_{Ag} = 0.4861$	W_a	23.44	37.4	0.0697	0.0958	- 0.0261	
	$\Delta G_K = 0.1763$		95.92	210.2	0.3920	0.3920	0.0372	$l_K = 0.111$
5	$T = 3h$	W_k	47.17	127.2	0.2372	0.1943	+ 0.0429	$C_w = 0.00404$
	$t = 99^\circ$	W_{s_1}	11.25	21.3	0.0397	0.0464	- 0.0067	$C_s = 0.00412$
	$I = 0.04$	W_{s_2}	12.51	21.0	0.0392	0.0515	- 0.0123	
	$\Delta G_{Ag} = 0.5028$	W_k	28.93	51.1	0.0953	0.1192	- 0.0239	
	$\Delta G_K = 0.1824$		99.86	220.6	0.4114	0.4114	0.0429	$l_K = 0.124$

Z tablic III i IV zestawione są dalsze dwie tablice V i VI, a to w celu porównania otrzymanych wyników. Zauważyć tu należy, że dokładność poszczególnych oznaczeń była w zupełności dostateczna, albowiem granica błędów, wynikających z niedokładności metody analitycznej, jak to wyżej przytoczonemi próbnymi oznaczeniami stwierdzone zostało, nie przekraczała średnio $\pm 0.3\%$. Oczywiście w obliczeniu współczynników przewodzenia, t. j. w stosunku

$$l_K = (1 - n) = \frac{\Delta g}{\Delta G}$$

tkwią jeszcze inne liczne źródła błędów, jako to n. p.: niedokładność wskazań kulombometru, dyfuzja warstw roztworu, niedokładność rozdziału warstw przy odlewaniu i t. p. Zważywszy jednak zgodność pomiarów, dokonanych z roztworami tego samego lub bardzo nieznacznie różniącego się stężenia (n. p. Tab. III, dośw. 8 i 7) przyjąć trzeba, iż na ogół niedokładność poszczególnych oznaczeń nie przekraczała średnio 10% , co przy tego rodzaju pomiarach uważać należy za wynik zgola pomyślny.

* Mianowano $1/40$ n. $AgNO_3$.

W tablicach następnych, t. j. V i VI, poszczególne kolumny zawierają następujące dane:

C_s — średnie stężenie soli, obliczone z analiz odrębnych warstw,

m' — ilość gramorównoważników soli w 1 kg roztworu,

m — ilość gramorównoważników soli w 1000 cm³ roztworu,

$1/m$ — objętość równoważnikowa w litrach¹,

$l_K, l_{NH_4} = (1 - n)$ — współczynniki przewodzenia kationu K^+ wzgl. NH_4^+

$l_K = n$ — współczynnik przewodzenia anionu Cl^- .

TABLICA V.

	C_s	m'	m	$1/m$	$(1 - n)_{NH_4}$	n_{Cl}
1.	0.01329	0.249	0.66	1.52	0.090	0.910
2.	0.01106	0.207	0.54	1.85	0.097	0.903
3.	0.01030	0.192	0.51	1.96	0.118	0.882
4.	0.00994	0.186	0.49	2.04	[0.103]?	[0.895]?
5.	0.00993	0.175	0.46	2.17	0.112	0.888
6.	0.00680	0.127	0.34	2.94	0.118	0.882
7.	0.00524	0.098	0.26	3.85	0.128	0.872
8.	0.00521	0.097	0.26	3.85	0.129	0.871
9.	0.00497	0.093	0.25	4.00	0.124	0.876

TABLICA VI.

	C_s	m'	m	$1/m$	$(1 - n)_K$	n_{Cl}
1.	0.00870	0.117	0.31	3.23	0.110	0.880
2.	0.00870				0.103	0.897
3.	0.00872				[0.091]?	[0.908]?
4.	0.00409	0.055	0.15	6.67	0.111	0.899
5.	0.00412				0.124	0.876

¹ Przy obliczaniu $1/m$ ekstrapolowano ciężar gatunkowy $SbCl_3$ według danych Klemensiewicza: $s_{75^\circ} = 2.681$; $s_{97^\circ} = 2.647$, na temperaturę 99° jako równy $s_{99^\circ} = 2.644$ gr.

V.

Wnioski.

Z tablic tych widoczny jest przede wszystkim fakt, iż liczby przewodzenia w obu razach w wysokim stopniu zależne są od stężenia roztworu, a mianowicie wraz z rozcieńczeniem roztworu dla kationu rosną, względnie dla anionu maleją.

Wynik ten jest w zupełnej zgodności z zachowaniem się roztworów wodnych. Przez porównanie odnośnych liczb z pomiarami Hittorfa wynika nawet, iż zależność ta od stężenia dla roztworów w $SbCl_3$ jest jeszcze bardziej wybitna, albowiem zmiana współczynników przewodzenia dla tego samego stopnia rozcieńczenia jest tu znacznie większa.

W porównaniu z roztworami wodnymi uderza tu jeszcze inny fakt, mianowicie ogromna liczbowa przewaga współczynnika anionu (Cl') nad współczynnikiem przewodzenia kationu (NH_4' , K'), podczas gdy w roztworach wodnych — jak wiadomo — ruchliwość tych właśnie jonów jest prawie równa¹.

Wprawdzie i dla roztworów wodnych mamy analogiczny fakt dla kationu H' , który ma niezwykle duży współczynnik $(1-n)_H = \text{ok. } 0.8$, w porównaniu do anionów, n. p. Cl' lub NO_3' w roztworach odpowiednich kwasów HCl , HNO_3 . Tę samą właściwość, choć w mniejszym stopniu, wykazuje również anion OH' w wodnych roztworach zasad, n. p. $NaOH$, $LiOH$, gdzie mamy dlań wartość $n_{(OH)} = 0.7 - 0.9$.

Analogicznie zachowuje się też n. p. anion Br' w roztworach ciekłego HBr , lub anion CH_3COO' w roztworach ciekłego kwasu CH_3COOH i t. d.

W świetle tych faktów staje się zrozumiała wielka stosunkowo wartość współczynnika przewodzenia dla anionu Cl' w roztworach ciekłego $SbCl_3$. Jest to wspólna cecha dla jonów wtedy, gdy wchodzi one zarówno w skład rozpuszczonego związku, jako też i samego jonizującego ten związek roztwornika. Jon wspólny obu ciałom, t. j. wspólny roztwornikowi i związkowi rozpuszczonemu, ma wartość współczynnika przewodzenia stosunkowo dużą.

Przyczynę tego faktu rozmaici badacze tłumaczyli w rozmaity sposób. Najbardziej prawdopodobnem zdaje się być założenie, iż ma tu miejsce łączenie się prostego (atomowego) jonu z drobinami roztwór-

¹ N. p. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (1903), 73.

nika na mniejsze lub większe kompleksy. Takie łączenie się większej lub mniejszej ilości drobin rozczynnika z drobiną względnie jonem ciała roztworzonego — nosi nazwę »solvatacyi«, w szczególności »hydratacyi« ciała roztworzonego. Za tak zwaną teorią »solvatów« — przemawia obecnie wiele już faktów. Co do kwestyi tu rozważanej, przyjmując że jony bardziej zsolwatyzowane, jako większe kompleksy, muszą poruszać się w roztworze wolniej, musielibyśmy wnioskować, iż przeciwnie jony najbardziej ruchliwe powinny w najmniejszym stopniu lub wcale nie ulegać zjawisku »solvatacyi«. Jony wspólne rozpuszczonej soli i rozczynnikowi byłyby więc jonami »prostymi«, względnie — stosunkowo do drugiego jonu soli — mało zsolwatyzowanymi połączeniami¹.

Takim właśnie jonem w roztworach $SbCl_3$ jest anion Cl^- o stosunkowo wielkim współczynniku przewodzenia, jak to niniejszem badaniem zostało stwierdzone.

VI.

Ostateczne wyniki.

Wyniki pracy niniejszej streszczają się w następujących punktach:

1) Stwierdzono, iż przebieg elektrolizy w stopionym chlorku antymonawym jest normalny, t. j. podlega prawom Faraday'a.

2) Określono współczynniki przewodzenia dla KCl i NH_4Cl i stwierdzono, iż oba badane kationy K^+ i NH_4^+ mają prawie równe wartości tego współczynnika: dla $K^+ = 0.107$ (średnio z dwu oznaczeń), dla $NH_4^+ = 0.118$, w rozcieńczeniu molarnem $V = \text{ok. } 3 \text{ L.}$

3) Oznaczono zależność współczynników przewodzenia od stężenia, i stwierdzono, że współczynniki przewodzenia NH_4^+ i K^+ rosną z rozcieńczeniem, przytem w stopniu wyższym, niż w roztworach wodnych.

4) Stwierdzono nowym przykładem fakt, iż jony wspólne rozczynnikowi i soli w nim rozpuszczonej mają największe współczynniki przewodzenia.

¹ Z najnowszej literatury w tej kwestyi uwzględnienia godnemi są przede wszystkim prace autorów: Riesenfeld'a, Reinhold'a, Ztf. f. ph. Ch. 66, 672 (1908) i ibid. 68, 440 (1909); Wachsbau'm'a, Ztf. f. ph. Ch. 66, 513 (1909).