

Dolecki, Marcin

Badania Ludwika Brunera z elektrochemii

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 52/3-4, 165-184

2007

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Marcin Dolecki
Instytut Historii Nauki PAN
Warszawa

BADANIA LUDWIKA BRUNERA Z ELEKTROCHEMII

Elektrochemia była drugim – po kinetyce chemicznej – głównym obszarem działalności badawczej Ludwika Brunera, krakowskiego chemika¹. Bruner, zazwyczaj wspólnie ze swoimi współpracownikami oraz uczniami, prowadził prace zarówno z elektrochemii roztworów wodnych, jak i niewodnych.

Podczas swego pobytu w Karlsruhe w 1903 r., wspólnie z Fritzem Haberem pracował nad wyjaśnieniem mechanizmu działania tzw. ogniwa Jacquesa². Przeprowadzone przez Brunera badania kinetyki reakcji bromowania toluenu w nitrobenzenie, skłoniły go do podjęcia prac nad elektrochemią roztworów niewodnych, w szczególności do pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz badań nad elektrolizą halogenów oraz związków międzyhalogenowych w roztworach – głównie w nitrobenzenie oraz w ciekłym SO₂ (dwutlenek siarki)³ – a także w stanie stopionym. Badając równowagi strącania siarczków metali ciężkich (głównie Tl₂S (siarczek talawy)), Bruner wyznaczył nieznaną wcześniej wartość potencjału elektrolitycznego jonów S²⁻, zaś pod koniec życia zainteresował się elektrochemią wodnych roztworów wodorków niemetali: H₂Se (selenowodoru) oraz H₂Te (tellurowodoru).

POMIARY PRĄDÓW JONOWYCH W CIECZACH NA POCZĄTKU XX W.

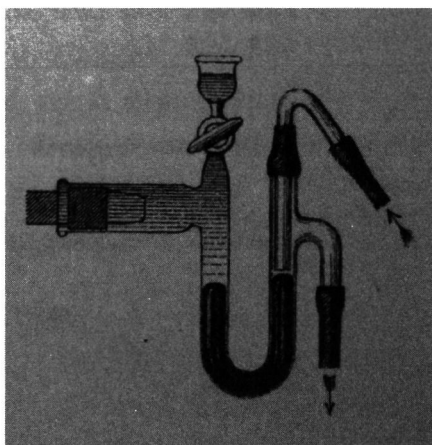
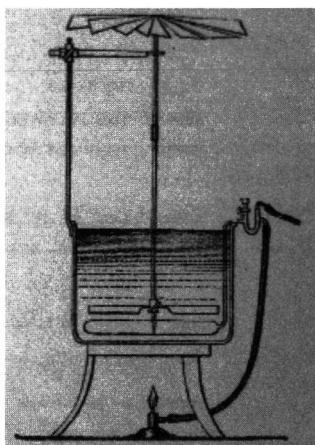
Początek XX w. był okresem gwałtownego rozwoju chemii fizycznej, w tym także elektrochemii. Od chwili, gdy w 1887 r. Svante Arrhenius⁴ przedstawił

teorię dysocjacji elektrolitycznej kwasów, zasad i soli w wodzie, szybko stała się ona jednym z fundamentów tworzącej się ówczesnie chemii fizycznej (m.in. dzięki rozpropagowaniu jej przez Wilhelma Friedricha Ostwalda, będącego od samego początku jej wielkim zwolennikiem)⁵. Według słów Brunera: „Teoria jonów obok ogólnych praw równowagi izotermicznej i izochorowej (t.zw. prawo Guldberga i Waagego i van't Hoffa o przesuwananiu się stanów równowagi) jest dziś niewątpliwie zasadniczą ideą, która przenika całość nowożytniej chemii i do której chemik zwraca się najpierw, gdy nową dziedzinę ma badać [...] w rękach swego twórcy Arrheniusa związała w jedną całość przewodnictwo elektryczne, nienormalne ciśnienia osmotyczne roztworów solnych [...] oraz działania katalityczne kwasów i zasad na inwersję cukru np. lub zmydlanie estrów”⁶.

Jeszcze przed ogłoszeniem przez Arrheniusa teorii dysocjacji, w 1875 r. Friedrich Kohlrausch odkrył prawo niezależnej wędrówki jonów w roztworach (*das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen*)⁷, głoszące, iż przewodnictwo równoważnikowe rozcieńczonego roztworu elektrolitu jest równe sumie dwóch stałych, których wartości zależą wyłącznie od rodzaju anionów i kationów obecnych w roztworze⁸.

Kohlrausch opisał w 1880 r. prosty układ służący do pomiarów przewodnictwa elektrycznego cieczy⁹; ten zestaw eksperymentalny został w 1888 r. zmodyfikowany przez Ostwalda¹⁰. U obu badaczy układ był zasilany z cewki indukcyjnej prądem zmiennym, (stosowanie prądu stałego prowadziłoby do znacznej polaryzacji elektrod, rozumianej w tym przypadku jako zmiana składu elektrolitu w warstwach przyelektrodowych, na skutek zachodzenia elektrolizy), mostka oporowego (w postaci spirali u Kohlrauscha, a prostego drutu u Ostwalda), porównawczego układu oporników, telefonu, którego dźwięk informował o przepływie prądu przez układ, naczynia pomiarowego (zdaniem Ostwalda, najbardziej odpowiednie do tego celu było naczynie Arrheniusa¹¹ z gładkimi platynowymi elektrodami) oraz ewentualnie z termostatu; zachowanie stałej temperatury było przy tych pomiarach istotne, gdyż temperaturowy współczynnik zmiany przewodności elektrolitów wynosił średnio około 2% na 1°C.

Stosowanie opisanej wyżej aparatury wiązało się z pewnymi trudnościami eksperymentalnymi, m.in. z taką, iż słabe dźwięki telefonu były częściowo zagłuszane przez pracę cewki indukcyjnej. Z tego względu Ostwald polecał stosowanie tzw. antyfonu, czyli metalowej lub szklanej kulki, która była wkładana do ucha, przy którym nie było słuchawki telefonicznej. Zmodyfikowany układ Kohlrauscha był często wykorzystywany na początku XX w.¹², m.in. przez Brunera; o popularności tej aparatury świadczy fakt, iż bywał on stosowany jeszcze w latach sześćdziesiątych XX w.¹³



Na ryc. 1 został przedstawiony termostat Ostwalda; na ryc. 2 – powiększony regulator temperatury w tym przyrządzie¹⁴. Termostat Ostwalda był jednym z części używanych aparatów przez Brunera w praktyce laboratoryjnej. Mieszadło wyposażone było u góry w rodzaj wiatraczka, dzięki czemu obracało się pod wpływem konwekcyjnych ruchów powietrza, ogrzewającego się nad powierzchnią wody w termostacie. Na dole przyrządu znajdowało się naczynie, służące do regulacji temperatury w termostacie. Było ono wypełnione 10% wodnym roztworem CaCl_2 (chlorek wapniowy), który rozszerzał się w miarę ogrzewania dna termostatu (jego współczynnik rozszerzalności temperaturowej jest większy niż H_2O), a tym samym działał na słupek rtęci w naczyniu przedstawionym na rycinach, powodując zmniejszenie dopływu gazu do palnika (strumień gazu wskazany jest za pomocą strzałek). Dzięki temu regulatorowi możliwe było utrzymanie stałej temperatury w granicach $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Na przełomie XIX w. i XX w., badania przewodnictwa elektrycznego elektrolitów było związane m.in. z wyznaczeniem wartości następujących wielkości fizykochemicznych: przewodnictwa właściwego (oznaczanego ówczynie zazwyczaj symbolem κ), przewodnictwa równoważnikowego (Λ), granicznego przewodnictwa równoważnikowego (L_8), ruchliwości jonów (u – ruchliwość kationu; v – ruchliwość anionu), absolutnych szybkości jonów (U – absolutna szybkość kationu; V – absolutna szybkość anionu) oraz liczb przenoszenia jonów¹⁵.

Przewodnictwo właściwe¹⁶ (κ), było definiowane jako odwrotność oporu właściwego, czyli jako przewodnictwo elektryczne, które wykazywał słup elektrolitu o długości 1 cm i powierzchni przekroju poprzecznego 1 cm^2 . Jednostka¹⁷ przewodnictwa właściwego [$1 / \Omega \cdot \text{cm}$].

Przewodnictwo równoważnikowe (Λ)¹⁸ było przedstawiane jako iloraz przewodnictwa właściwego i stężenia (η) roztworu (wyrażonego poprzez liczbę gramorównoważników substancji rozpuszczonej w 1 cm^3 roztworu, czyli tzw. stężenia równoważnikowego roztworu):

$$(1) \quad \Lambda = \kappa / \eta.$$

Jednostka¹⁹ przewodnictwa równoważnikowego [$\text{cm}^2 / (\Omega \bullet \text{Aeq})$]; Aeq – wyraża gramorównoważnik.

Graniczne przewodnictwo równoważnikowe (Λ_{∞}) było określane jako przewodnictwo równoważnikowe, jakie wykazywałby roztwór przy nieskończonym rozcieńczeniu (w praktyce, roztwór elektrolitu rozcieńczony na tyle, iż wszystkie molekuly rozpuszczonej w nim substancji są zdysocjowane); było ono wyznaczone przez ekstrapolację wykresu przewodnictwa równoważnikowego od stężenia.

Nernst podał następujący wzór na przewodnictwo właściwe:

$$(2) \quad \kappa = \alpha \eta F (U + V)$$

α – stopień dysocjacji; U – absolutna szybkość kationu; V – absolutna szybkość anionu; F – stała Faradaya (oznaczenia Nernsta).

Absolutna szybkość jonów oznaczała szybkość [cm / s], przemieszczania się jonów w polu elektrycznym o gradiencie potencjału 1 Volt / cm. Jednostka absolutnej szybkości [$\text{cm}^2 / (\text{s} \cdot \text{Volt})$].

Z absolutną szybkością jonów związana była ich ruchliwość, określana za pomocą następujących zależności:

$$(3) \quad u = F U$$

$$(4) \quad v = F V$$

u – ruchliwość kationu, v – ruchliwość anionu. Jednostka ruchliwości jonów [$(\text{Aeq} \cdot \text{cm}^2) / \Omega$].

Związek pomiędzy ruchliwością jonów i absolutną szybkością jonów przedstawił Bruner w krótkiej publikacji, poświęconej temu zagadnieniu²⁰.

Liczby przenoszenia kationu (n) oraz anionu ($1 - n$) określały, jaką część całkowitego ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit, przenoszą kationy, a jaką aniony. Były one określane w następujący sposób:

$$(5) \quad n = U / (U + V)$$

$$(6) \quad 1 - n = V / (U + V)$$

U – absolutna szybkość kationu, V – absolutna szybkość anionu. Tak określone liczby przenoszenia przyjmowały wartość ułamkową, mniejszą od 1.

Prawo Kohlrauscha o niezależnej wędrówce jonów w polu elektrycznym było wyrażane za pomocą następującego równania²¹:

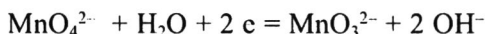
$$(7) \quad \Lambda = u + v$$

OGNIWO JACQUESA

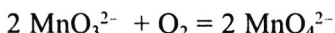
Podczas pobytu w 1903 r., w pracowni Fritza Habera w Karlsruhe, Ludwik Bruner wykonał wspólnie z nim pracę mającą na celu pomiary siły elektromotorycznej oraz wyjaśnienie zasady działania tzw. ogniwa Jacquesa, którą bezskutecznie próbowało poznać wcześniej wielu badaczy²². Schemat wspomnianego ogniwa był przedstawiany m.in. następująco²³:



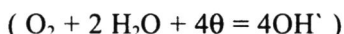
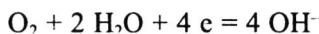
Bruner i Haber stwierdzili, iż żelazny pręt zanurzony w stopionym wodorotlenku sodowym pokrywa się w takich warunkach pasywacyjną warstwą Fe_2O_3 (tlenku żelazowego). W obecności manganu, stanowiącego zwykle zanieczyszczenie dostępnego w handlu żelaza oraz w środowisku stopionego wodorotlenku sodowego, pręt żelazny stanowi elektrodę dodatnią. Na tej elektrodzie zachodzą następujące procesy (równania w nawiasach przedstawiają oryginalny zapis Brunera i Habera):



oraz:

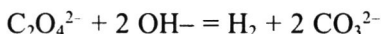
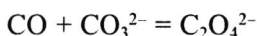
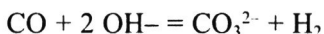
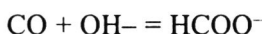
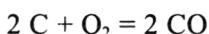
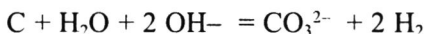


Sumaryczna reakcja elektrodowa (określająca potencjał elektrody):

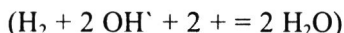
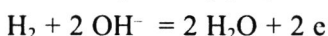


Żelazo pokryte warstwą pasywacyjną, zanurzone do ciepłego wodorotlenku sodowego (w obecności manganu) stanowiło zatem elektrodę tlenową (*Sauerstoffelektrode*).

Bruner i Haber uznali, że przy ujemnej elektrodzie, którą stanowił pręt węglowy, zanurzony w stopionym wodorotlenku sodowym (według autorów, ze względu na jego higroskopijność, zawsze zawierającym pewną ilość wody), mogą zachodzić następujące procesy:

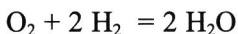


Właściwa reakcja elektrodowa (określająca potencjał elektrody):

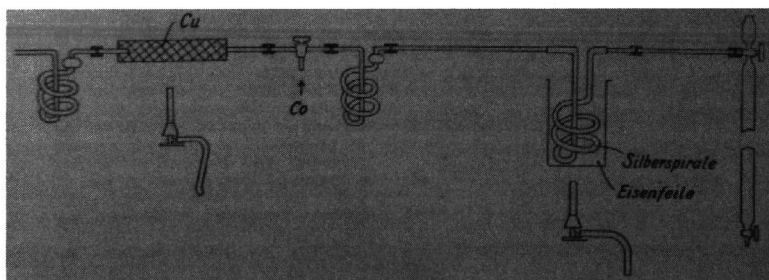


Pręt grafitowy, zanurzony do ciepłego wodorotlenku sodowego stanowił elektrodę wodorową (*Wasserstoffelektrode*).

Sumaryczna reakcja zachodząca w ogniwie polegała na łączeniu się atmosferycznego O_2 z powstającym w ogniwie H_2 z wytworzeniem H_2O :



Bruner i Haber wykazali zatem, iż badane przez nich ogniwo jest w istocie ogniwnem tlenowodorowym, o analogicznej zasadzie działania, jak ogniwo Williama Groove'a, opisane w 1839 r. Wartość potencjału ogniwa Jacquesa malała wraz ze wzrostem temperatury; i tak, w badanym przedziale temperatur: 312°C – 532°C, zmniejszała się od 1,24 V do 1,03 V. Zmierzone przez tych badaczy wartości różnicy potencjałów ogniwa bardzo dobrze zgadzały się z wartościami obliczonymi przez nich teoretycznie (różnice nie przekraczały 0,10 V).



Ryc. 3. Układ Brunera i Habera, służący do badania reakcji²⁴ CO z NaOH. Mieszanina N₂ (oczyszczonego z O₂ poprzez przepuszczenie nad rozgrzaną miedzią) i CO była wprowadzona do srebrnej spirali, zawierającej ok. 3 g. czystego NaOH. Spirala z NaOH znajdowała się w naczyniu wypełnionym żelaznymi opilkami i była wraz z nim podgrzewana do temperatury ok. 350°C.

Bruner oraz Haber stwierdzili, że praktyczne zastosowanie ogniwa Jacquesa jako źródła energii elektrycznej było mało opłacalne, gdyż na skutek reakcji zachodzących w ogniwie, z droższego wodorotlenku sodowego powstawał tańszy węgiel sodowy (soda).

ELEKTROCHEMIA ROZTWORÓW NIEWODNYCH

Na początku XX w. prace dotyczące dysocjacji elektrolitycznej oraz przewodnictwa elektrycznego substancji w środowisku niewodnym były mniej liczne w porównaniu z pracami dotyczącymi środowiska wodnego²⁵. Według słów Jana Harabaszewskiego z 1913 r., „teoria Arrheniusa uwzględniała przede wszystkim roztwory wodne. Tymczasem jak to już przed 80 laty zaznaczył Faraday, woda jest jednym z danej grupy rozpuszczalników, ale bynajmniej nie jedynym i najważniejszym [...]”²⁶.

Obszerne badania z zakresu elektrochemii roztworów niewodnych podjął m.in. Paul Walden, który na politechnice w Rydze wraz ze swoimi uczniami,

m.in. z polskim uczonym Mieczysławem Centerszwerem, zajmował się eksperymentami nad przewodnictwem halogenów oraz związków międzyhalogenowych w ciekłym SO_2 (dwutlenek siarki). Obszerny artykuł Waldena²⁷, dotyczący tych badań został wydany w 1903 r. Walden zwrócił uwagę na to, iż terminem *elektrolit* nie można określać wyłącznie kwasów, zasad oraz soli. Stwierdził on, iż roztwory halogenów oraz związków międzyhalogenowych w SO_2 przewodzą prąd. Aby wyjaśnić tę obserwację przyjął, iż badane przez niego związki ulegają dysocjacji według następujących schematów (w nawiasach został podany zapis Waldena):



Walden uznał zatem, że halogeny tworzą w roztworach nie tylko aniony, lecz także kationy.

Wraz z odkryciem, iż dysocjacja elektrolityczna może także zachodzić w roztworach niewodnych, zaczęły powstawać teorie wyjaśniające zdolności jonizacyjne rozpuszczalników, czyli wpływ rozpuszczalników na stopień dysocjacji rozpuszczanych w nich substancji. Na początku XX w. istniały dwie główne teorie, dotyczące tego zagadnienia²⁸.

Pierwsza z nich została sformułowana przez Walthera Nernsta²⁹. Bruner przedstawiał tę teorię w następujących słowach: „Różnoimiennie naładowane jony, wskutek swych ładunków elektrostatycznych dążą [...] muszą do wzajemnego połączenia na cząsteczkę obojętną elektrycznie. To przyciąganie elektrostatyczne będzie [...] tem mniejsze, a zatem stopień dysocjacji elektrolitycznej może być tem większy, im większa jest dielektryczna stała środowiska”³⁰.

Druga teoria została podana przez wybitnego polskiego fizykochemika, Juliusza Wilhelma Brühla³¹. Głosiła ona, iż te rozpuszczalniki zdolne są rozkładać sole na jony, których atomy posiadają tzw. wolne wartościowości, a zatem atomy nie wykazujące w tych związkach swoich maksymalnych wartościowości (np. tlen, azot, fosfor); takie rozpuszczalniki Brühl uważał za nienasycone. Punktem wyjścia dla jego rozważań była wartościowość tlenu w molekuale wody. H_2O uznawał on za związek nienasycony w porównaniu do H_2O_2 (nadtlenek wodoru). Ponadto uczony ten uważał, że istnieje prosta proporcjonalność pomiędzy zdolnością jonizacyjną rozpuszczalnika a jego ciepłem właściwym.

Interesująca była także teoria Dutoita i Astona, która tłumaczyła właściwości jonizacyjne rozpuszczalnika poprzez asocjację miedzycząsteczkową w elektrolicie. Na podstawie tekstów Brunera można przyjąć, iż najbliższa była mu teoria Nernsta³², jednakże teoria dysocjacji w różnych rozpuszczalnikach nie była przedmiotem jego szczególnego zainteresowania badawczego.

Bruner przeprowadził wiele badań eksperymentalnych, dotyczących elektrochemii roztworów niewodnych. Pierwszą, krótką pracę z zakresu elektrochemii

roztworów niewodnych, opublikował razem z Janem Kozakiem w 1902 r. Badacze ci ogłosili wstępne wyniki badań nad przewodnictwem elektrycznym nitrometanu oraz trichloronitrometanu (chloropikryna)³³. Nitrometan został wybrany z tego względu, iż wykazywał znaczną wartość stałej dielektrycznej (D), według danych z omawianej pracy³⁴, wartość D dla nitrometanu wynosiła 36,4, toteż badacze ci przypuszczali, iż – zgodnie z teorią Nernsta – nitrometan powinien powodować jonizację rozpuszczanych w nich substancji.

Bruner i Kozak wyznaczyli przewodnictwo właściwe obu tych związków. Nitrometan i chloropikryna okazały się słabymi rozpuszczalnikami substancji polarnych. W omawianym tekście przedstawione zostały wyniki eksperymentów z roztworami kwasu trichlorooctowego (kwas trójchlorooctowy) oraz dibenzylu (wyniki dla tego związku nie zostały omówione) w nitrometanie; roztwory kwasu trichlorooctowego, wykazywały nieco większe przewodnictwo elektryczne aniżeli czysty nitrometan. Przeprowadzone przez nich badania ebullioskopowe wykazały silną polimeryzację kwasu trichlorooctowego w nitrometanie z udziałem dwóch lub trzech cząsteczek tego kwasu.

Przewodnictwo właściwe chloropikryny okazało się niższe aniżeli przewodnictwo właściwe nitrometanu, a roztwory kwasu trichlorooctowego w chloropikrynie nie wykazywały większego przewodnictwa właściwego niż czysta chloropikryna; kwas trichlorooctowy ulegał w tym rozpuszczalniku polimeryzacji, jednakże w mniejszym stopniu niż w nitrometanie. Otrzymane przez polskich uczonych wyniki badań zgadzały się z wcześniejszą obserwacją Waldena³⁵, według której rozpuszczalniki jonizujące wykazują zauważalne przewodnictwo elektryczne oraz, że rozpuszczalnik jest tym lepszym przewodnikiem prądu, im ma większe zdolności do wywoływania jonizacji rozpuszczanych w nich substancji.

Dalsze wyniki eksperymentów nad zdolnością jonizacyjną nitrometanu, wykonane przez Jana Kozaka i Grzegorza Mariasza³⁶, zostały ogłoszone przez Brunera w 1903 r. Zbadali oni przewodnictwo elektryczne kwasu tribromooctowego, $SbCl_3$ (chlorek antymonawy), $SbBr_3$ (bromek antymonawy) oraz $HgCl_2$ (chlorek rtęciowy). Otrzymane wyniki pokrywały się w większości z wynikami ogłoszonymi wcześniej przez Brunera³⁷.

Prowadzone przez Brunera badania kinetyki reakcji bromowania toluenu w nitrobenzenie, skłoniły go do podjęcia prac nad zagadnieniem dysocjacji cząsteczek jodu oraz bromu w nitrobenzenie. Krakowski uczony podawał w 1907 r.³⁸, iż nie były mu znane żadne dalsze badania, dotyczące teorii oraz pomiarów przewodnictwa elektrycznego halogenów w roztworach niewodnych od czasu ogłoszenia pracy na ten temat przez Waldena.

Bruner dokonał pomiarów przewodnictwa elektrycznego roztworów J_2 i Br_2 w nitrobenzenie³⁹. W przypadku doświadczeń z Br_2 , w naczyniu pomiarowym zawierającym nitrobenzen umieszczane były szklane kulki z Br_2 , które następnie były rozbijane poprzez wstrząśnięcie układu. Przy badaniu przewodnictwa J_2 , ze

względem na powolną rozpuszczalność tego pierwiastka, był on rozpuszczany przez dobę w gorącym nitrobenzeniu; w ten sposób przygotowany roztwór był wykorzystywany do pomiarów. Mierzony był opór elektryczny roztworów obu tych halogenów.

Roztwory Br_2 oraz J_2 charakteryzowały się znacznym przewodnictwem elektrycznym w nitrobenzeniu (w przeciwieństwie do roztworów tych pierwiastków w czterochlorku węgla oraz w toluenie). Przewodnictwo Br_2 i J_2 w nitrobenzeniu wraz ze wzrostem stężenia do pewnej granicy stężeń pozostawało praktycznie niezmiennie, dopiero powyżej tej granicy wzrastało wraz ze stężeniem roztworu. Ponadto, przewodnictwo w badanych układach w nitrobenzeniu ulegało zmianom w czasie; Bruner nie podał wytłumaczenia zaobserwowanych prawidłowości, poza wykluczeniem zachodzenia w tych warunkach substytucji halogenów w cząsteczkach rozpuszczalnika.

Ludwik Bruner, wspólnie z Antonim Gałęckim, prowadził dalsze badania nad przewodnictwem halogenów (Cl_2 , Br_2 , J_2) w nitrobenzeniu. Oprócz pomiarów przewodnictwa, badacze ci wyznaczali także liczby przenoszenia oraz prowadzili elektrolizę tych układów. Ich krótkie doniesienie⁴⁰ (bez danych liczbowych) dotyczące wyników tych eksperymentów ukazało się w 1910 r., dłuższy tekst⁴¹ natomiast ukazał się drukiem w 1913 r.

Oznaczona przewodność właściwa (κ) używanego w doświadczeniach nitrobenzenu była w temperaturze 18°C nieznaczna i jej maksymalna zmierzona wartość wynosiła⁴²: $\kappa = 3,0 \cdot 10^{-8} [\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$. Zawierające domieszkę wody roztwory Br_2 oraz J_2 , a także związków międzyhalogenowych: JCl_3 (trójchlorek jodu) oraz JBr (bromek jodu) w nitrobenzeniu przewodziły prąd, roztwór Cl_2 natomiast w tym rozpuszczalniku prądu nie przewodził. Obserwacji również poddano zmiany wartości przewodnictwa badanych roztworów w czasie (zwłaszcza wilgotnych).

TABELA 1. Wybrane⁴³ wyniki Brunera i Gałęckiego pomiarów przewodnictwa w wilgotnym nitrobenzeniu

substancja rozpuszczana w wilgotnym nitrobenzeniu	stężenie procentowe substancji rozpuszczanej	$\kappa [\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$ (wartość maksymalna)	$\Lambda [\text{cm}^2 / (\Omega\cdot\text{Aeq})]$ (wartość maksymalna)
Br_2	1,6440	$40 \cdot 10^{-6}$	4,96
J_2	5,1726	$19 \cdot 10^{-6}$	0,72
Cl_2	nie podane	nie przewodził	nie przewodził
JCl_3	0,7754	$64,4 \cdot 10^{-6}$	8,25
JBr	2,04	$17,3 \cdot 10^{-6}$	13,0

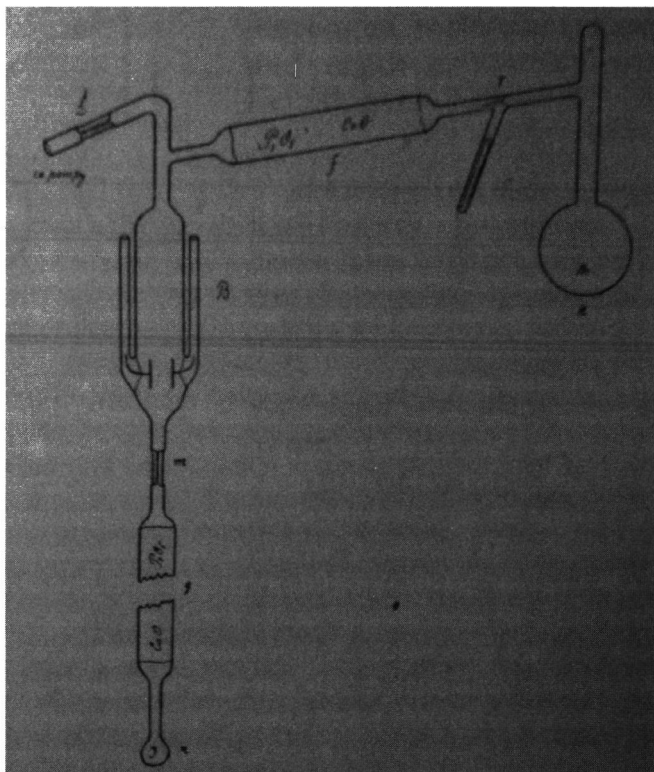
pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczaną, wykluczył natomiast powstawanie kationów halogenów.

Zaobserwowane wcześniej przez Brunera i Gałęckiego, zależne od czasu przebiegu procesu, wahania przewodności właściwej roztworów halogenów w nitrobenzenie, skłoniły Brunera do bliższego zbadania przyczyn tego zjawiska. Do eksperymentów, przeprowadzonych wspólnie z Józefem Salibillem, wybrane zostały roztwory Br_2 w nitrobenzenie. Wyniki tych badań⁴⁶ zostały ogłoszone w 1913 r.

Bruner i Salibill wykazali m. in., iż jednym z głównych czynników wpływających na wartości przewodnictwa właściwego badanych roztworów była zawartość H_2O . Wartości przewodnictwa badanych roztworów wahały się znacznie w zależności od użytej frakcji destylatu nitrobenzenu; polscy badacze tłumaczyli ten fakt zawartością różnej ilości zanieczyszczeń (m.in. H_2O , gdyż pierwsza, najbardziej „wilgotna” frakcja charakteryzowała się największym przewodnictwem) w poszczególnych frakcjach destylatu. Wymrażanie roztworu do temperatury około -70°C , powodowało wzrost przewodnictwa. Dodatek takich związków jak: Ag_2O (tlenek srebrowy), Al_2O_3 (tlenek glinowy) oraz CdO (tlenek kadmowy), zmniejszał ok. 75-krotnie przewodnictwo właściwe roztworów bromu⁴⁷. Tak znaczne zmniejszenie przewodnictwa badanych roztworów zostało przez nich wyjaśnione tym, iż istniejące w roztworze jony są adsorbowane przez stałe cząstki tlenków obecnych w układzie w formie zawiesiny lub osadu.

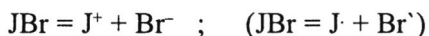
Ludwik Bruner, wspólnie z Jerzym Stalonym – Dobrzańskim badał elektrolizę roztworów AsBr_3 (bromek arsenawy), SbBr_3 (bromek antymonawy, występujący w postaci dimeru: Sb_2Br_6), oraz BiBr_3 (bromek bizmutawy) w nitrobenzenie. Wyniki tych badań nie zostały opublikowane; krótko streścił je Gałęcki, jednakże jego opis wydaje się być w tej kwestii w znacznym stopniu niewiarygodny⁴⁸.

Ludwik Bruner oraz Edward Bekier prowadzili doświadczenia nad przewodnictwem oraz elektrolizą stopionego JCl (chlerek jodu) oraz JBr (bromek jodu). Wyniki tych eksperymentów ukazały się drukiem w 1912 r.⁴⁹ W doświadczeniach używane były zarówno gotowe odczynniki, jak i bezpośrednio syntetyzowane w układach pomiarowych. Szczególna uwaga tych badaczy była zwrócona na usunięcie śladów wilgoci z badanych substancji. Temperatura układu, w którym przeprowadzane były badania, wynosiła 40°C .



Ryc. 5. Układ do badań przewodnictwa i elektrolizy stopionego JBr. W kolbie okrągłodennej znajdowały się szklane kulki z Br_2 , które pękały na początku eksperymentu pod wpływem delikatnego ogrzania kolby. Pary Br_2 były osuszane poprzez przepuszczenie ich nad P_2O_5 (pięciotlenek fosforu) oraz nad CaO (tlenek wapniowy). W podobny sposób osuszane były pary J_2 , sublimującego z małego szklanego naczynia na dole instrumentu. Środkową część aparatu stanowiło naczynie pomiarowe z gładkimi platynowymi elektrodami. Ciśnienie w układzie było zmniejszane do ok. 1–2 mm Hg za pomocą pompy olejowo – powietrznej⁵⁰.

Zmierzona przez tych badaczy wartość przewodnictwa właściwego stopionego JBr w temperaturze 40°C wynosiła $0,000302 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$. Bruner i Bekier wykazali, iż elektrolizę JCl oraz JBr , można prowadzić w sposób ciągły. Podczas elektrolizy, na anodzie wydzieliał się Br_2 lub Cl_2 , na katodzie zaś prawdopodobnie wydzieliał się J_2 , jednakże w niewielkich ilościach (otrzymane wyniki analiz osadów katodowych nie pozwalały na całkowicie jednoznaczną interpretację). Badacze ci uważali za bardzo prawdopodobną dysocjację tych związków z wytworzeniem anionów i kationów halogenów. W pracy Brunera i Bekiera (a także we wspomnianym tekście Bekiera, w którym opisano te badania)⁵¹ nie zostały podane propozycje schematów dysocjacji badanych przez nich ciał, jednakże na podstawie ich publikacji, schemat taki (dla JBr) przypisał polskim badaczom W. Płotnikow (w nawiasie został podany oryginalny zapis Płotnikowa)⁵²:



Bruner i Bekier, badali także przewodnictwo roztworów Br_2 oraz JBr , JCl i JCl_3 (trójchlorek jodu) w ciekłym SO_2 , a także elektrolizę roztworów: Br_2 , JBr oraz JCl_3 w SO_2 . Do badań zostały zastosowane srebrne elektrody. Wyniki tych eksperymentów zostały ogłoszone w 1913 r.⁵³ W celu uniknięcia kontaktu z wilgocią z powietrza, badania były przeprowadzane w zamkniętych naczyniach. Starannie oczyszczony poprzez dwukrotną krystalizację brom był odważany w cienkościennych szklanych kuleczkach, rozbijanych wewnątrz naczynia pomiarowego na początku eksperymentów.

Oczyszczone w znacznym stopniu w eksperymentach Brunera i Bekiera roztwory wykazywały znikomą przewodność elektryczną; wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego roztworów halogenów w skroplonym SO_2 , wyznaczone wcześniej przez Waldena, Bruner tłumaczył niedostatecznym oczyszczeniem reagentów używanych w eksperymentach uczonego z Rygi. Bruner powiązał przewodnictwo elektryczne roztworów w SO_2 z obecnością wilgoci w układzie – podobnie jak wcześniej w przypadku doświadczeń z roztworami halogenów w nitrobenzenie.

Podczas elektrolizy Br_2 , otrzymany przez Brunera i Bekiera osad anodowy składał się z AgBr (bromek srebrowy), w przypadku elektrolizy JBr – z mieszaniny AgBr i AgJ (jodek srebrowy), natomiast w przypadku elektrolizy JCl_3 na anodzie wydzieliał się AgCl (chlerek srebrowy). Nie zaobserwowali oni wydzielania halogenów na katodzie (które świadczyłoby o obecności kationów halogenów w roztworze), lecz – w przypadku doświadczeń z JBr – wydzielenie nieznacznej masy AgBr . Na podstawie analizy składu osadu katodowego, polscy badacze przyjęli, iż – podobnie jak w roztworach halogenów oraz związków międzyhalogenowych w nitrobenzenie – w ciekłym SO_2 nie tworzyły się kationy halogenów.

ELEKTROCHEMIA ROZTWORÓW WODNYCH

Wśród prac Ludwika Brunera dotyczących badań reakcji wykorzystywanych w analizie chemicznej, występują również badania równowag zachodzących pomiędzy H_2S a solami metali ciężkich, ze szczególnym uwzględnieniem równowag AgJ reakcji strącania Ti_2S (siarczek talawy); eksperymenty te Ludwik Bruner prowadził wspólnie z Józefem Zawadzkim⁵⁴. Podane przez tych badaczy równanie opisujące stałą równowag AgJ reakcji strącania Ti_2S miało następującą postać⁵⁵:

$$(8) \quad K = [\text{Ti}^+]^2 [\text{H}_2\text{S}] / [\text{H}^+]^2$$

W nawiasach kwadratowych wyrażone zostały stężenia molowe reagentów; K – stała równowag AgJ reakcji.

Bruner i Zawadzki wyznaczyli, z obliczonych przez siebie wartości stałych równowag reakcji strącania Tl_2S oraz PbS , nieznaną wcześniej wartość potencjału elektrolitycznego (das elektrolytische Potential) anionów siarczkowych, otrzymując wartość⁵⁶: $-0,545$ V. W swoich obliczeniach skorzystali ze wzoru Bodländera⁵⁷, pozwalającego na wyznaczenie wartości napięcia rozkładowego nasyconego roztworu elektrolitu w temperaturze = $18^\circ C$:

$$(9) \quad E = E_a + E_k - 0,058 \log C_a^{1/n_a} - 0,058 \log C_k^{1/n_k}$$

E – napięcie rozkładowe (*Zersetzungsspannung*) roztworu nasyconego, E_a – potencjał elektrolityczny anionu, E_k – potencjał elektrolityczny kationu; C_a – stężenie molowe anionu, C_k – stężenie molowe kationu; n_a – wartościowość anionu, n_k – wartościowość kationu.

W celu obliczenia napięcia rozkładowego roztworu nasyconego, polscy badacze założyli, iż ciepło tworzenia stałego elektrolitu jest w znacznym przybliżeniu miarą jego energii swobodnej, toteż wykorzystali zależność pomiędzy potencjałem rozkładowym elektrolitu, a jego energią swobodną, zamieniając wartość Q ciepła tworzenia stałego elektrolitu (w kaloriach), na wartość potencjału rozkładowego nasyconego roztworu E (w woltach); skorzystali przy tym z równania:

$$(10) \quad E = Q / 23100$$

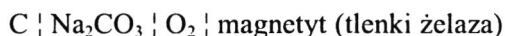
Otrzymana przez nich wartość potencjału elektrolitycznego anionów siarczkowych nie różni się znacząco od współcześnie przyjmowanej wartości potencjału standardowego reakcji redukcji S do jonów S^{2-} ($-0,48$ V, dla temperatury = $25^\circ C$)⁵⁸.

W 1913 r. ukazało się krótkie doniesienie Ludwika Brunera na temat badań elektrochemicznych wodnych roztworów H_2Se (selenowodor) oraz H_2Te (tellurowodor)⁵⁹. Bruner polecił swojemu uczniowi, Markowi Hłasce, wyznaczyć przewodnictwo właściwe oraz graniczne przewodnictwo równoważnikowe roztworów H_2Se , a także ruchliwość występujących w roztworze jonów, przewodnictwo właściwe H_2Te , a nadto stałe oraz stopnie dysocjacji obu tych kwasów. Eksperymenty z H_2Te były utrudnione ze względu na nietrwałość tego związku, zarówno w postaci gazowej, jak i w roztworze; łatwość rozkładu H_2Te wpłynęła także na niedokładność wyników badań tej substancji.

Dosyć zaskakującym wnioskiem dla Brunera było stwierdzenie, że H_2Se oraz H_2Te , które są dosyć nietrwałe w stanie gazowym, zachowywały się jak stosunkowo mocne kwasy (wg Brunera), tj. były w dość znacznym stopniu zdysocjowane – H_2Se w 4% (w roztworze nasyconym, czyli prawie 0,1 n)⁶⁰, a H_2Te aż w 50% (w roztworze ok. 0,01 n). Krakowski uczony zapowiedział dalsze badania elektrochemiczne tych związków, jednakże jego śmierć udaremniła te zamierzenia⁶¹.

ZNACZENIE ELEKTROCHEMICZNYCH BADAŃ BRUNERA

Znaczenie elektrochemicznych badań Ludwika Brunera było z różnych względów istotne. Bruner wraz z Haberem wyjaśnili zasadę działania jednego z pierwszych poznanych ogniów paliwowych. Na początku XX w. ogniwa paliwowe nie cieszyły się znaczną popularnością, jednakże obecnie obserwowane jest wzrastające zainteresowanie nimi; są one uznawane za jedno z przyszłościowych źródeł energii (mogą być w przyszłości wykorzystane m.in. jako źródło energii elektrycznej dla domów, czy nawet osiedli⁶²). Jednym z rodzajów ogniów o konstrukcji zbliżonej do ogniwa Jacquesa, było ogniwo Bischoffa – układ w którym elektrolitem są stopione węglany, np. Na_2CO_3 (Bruner postulował, iż w wyniku przemian chemicznych, zachodzących w czasie pracy ogniwa Jacquesa, w okolicy anody powstają jony CO_3^{2-}). Schemat ogniwa Bischoffa, należącego do grupy tzw. ogniów MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), został przedstawiony przez Andrzeja Czerwińskiego następująco⁶³:



Ogniwa MCFC wykorzystywano w prototypowych elektrowniach, m.in. w Santa Clara w USA (moc tej elektrowni wynosiła kilka megawatów).

Badania Brunera oraz jego współpracowników wniosły poważny wkład do wiedzy o elektrochemii elektrolitów niewodnych, w szczególności niewodnych roztworów halogenów oraz związków międzyhalogenowych – należy pamiętać, iż przedmiotem badania elektrochemików na początku XX w. były głównie wodne roztwory kwasów, zasad oraz soli jako typowych elektrolitów⁶⁴. Badania Brunera dotyczące elektrochemii roztworów niewodnych przyczyniły się również do zainteresowania tym obszarem wiedzy innych chemików – Polaków, gdyż podjęte przez krakowskiego uczonego badania kontynuowali jego uczniowie (np. Marian Hłasko, który badał elektrochemię roztworów chlorowcowodorów w nitrobenzenie). O badaniach Brunera nad elektrochemią roztworów niewodnych wspominał później m.in. Wojciech Świętosławski w podręczniku chemii fizycznej⁶⁵.

Późniejsze eksperymenty⁶⁶ potwierdziły wnioski wyciągnięte przez Brunera z jego eksperymentów, iż w stopionych związkach międzyhalogenowych z udziałem jodu, tworzą się kationy jodu J^+ . Wyniki badań Brunera wskazywały, iż halogeny oraz związki międzyhalogenowe nie tworzą kationów w roztworach skroplonego SO_2 oraz nitrobenzeniu; obecnie przyjmuje się jednak, iż w roztworze JCl w nitrobenzenie prawdopodobnie istnieje jon J^+ (wniosek ten wyprowadza się na podstawie badań produktów jodowania kwasu salicylowego za pomocą JCl w nitrobenzenie)⁶⁷, twierdzi się ponadto, iż kationy bromu oraz jodu mogą istnieć w bardzo specyficznych warunkach, np. J_3^+ w roztworze trioctanu jodu o wzorze: $\text{J}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ w bezwodniku octowym⁶⁸. Istnienie kationów halogenów musi być jednakże uznane za zjawisko bardzo nietypowe dla halogenów.

Przypisy

¹ Główne kierunki działalności badawczej Brunera zostały przedstawione m.in. w tekście: A. G a ł e c k i: *Ludwik Bruner jako uczoney i badacz. Wspomnienie pośmiertne*. „Kosmos”, 1914, t. 39, s. 362 – 398.

² Nazwa ogniwa pochodzi od nazwiska odkrywcy, Amerykanina Jacquesa.

³ Uwaga terminologiczna: nazwy związków chemicznych podawane przez Brunera lub używane przez polskich uczonych w okresie jego działalności zostały podane w nawiasach.

⁴ S. A r r h e n i u s: *Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1887, t. 1, s. 631–648.

⁵ Początkowo podejście wielu chemików do teorii Arrheniusa było sceptyczne. F. Szabadváry opisuje następującą historię: gdy Ostwald przybył do Szwecji, aby poznać Arrheniusa, Cleve, dyrektor Instytutu Chemicznego na Uniwersytecie w Uppsali (gdzie pracował Arrhenius) wskazał niemieckiemu uczonemu na naczynie z roztworem soli kuchennej i spytał go, czy naprawdę wierzy on, iż w tym naczyniu pływają atomy sodu i chloru. Zob. F. S z a b a d v á r y: *Geschichte der analytischen Chemie*. Tłum. na jęz. niem. G. K e r n s t e i n. Budapest 1966, s. 349–350.

⁶ L. B r u n e r: *Z najnowszych badań fizyczno-chemicznych*. „Chemik Polski”, 1901, t. 1, s. 561.

⁷ F. K o h l r a u s c h, O. G r o t r i a n: *Das elektrische Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden sowie der Salpetersäure in wässrigen Lösungen*. „Annalen der Physik und Chemie”, 1875, t. 154, s. 1–14, 215–239.

⁸ Zob. J. R. P a r t i n g t o n: *A History of Chemistry*. London 1964, t. 4, s. 670.

⁹ F. K o h l r a u s c h: *Einfache Methoden und Instrumente zur Widerstandmessung insbesondere in Electrolyten*. „Annalen der Physik und Chemie”, 1880, t. 11, s. 653–660.

¹⁰ W. O s t w a l d: *Über Apparate zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Electrolyten*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1888, t. 2, s. 561–568.

¹¹ S. A r r h e n i u s, „Kongliga Svenska Vetenskaps – Academiens Handlingar”, 1884, t. 8. Podane za: J. R. P a r t i n g t o n: *A History...*, dz. cyt., s. 671.

¹² Tamże.

¹³ *Практикум по физической химии*. Praca zbiorowa. Москва-Ленинград. 1964, s. 251.

¹⁴ Oba rysunki pochodzą z pracy: W. O s t w a l d: *Über Apparate...*, dz. cyt., s. 565.

¹⁵ Obowiązujące na przełomie XIX i XX w. definicje wymienionych wielkości elektrochemicznych zostały przedstawione na podstawie bardzo cenionej przez chemików w owym okresie pracy W. N e r n s t a: *Theoretische Chemie*. Stuttgart 1900 r., wyd. 3, s. 349 – 354 oraz na podstawie informacji B r u n e r a: *Über den Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten und den Absoluten Geschwindigkeiten der Ionen*. „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1906, t. 12, s. 188. W nawiasach kwadratowych zostały podane ówczesznie stosowane jednostki.

¹⁶ W. N e r n s t: *Theoretische Chemie*. Stuttgart 1900 r., wyd. 3, s. 349.

¹⁷ W nawiasach kwadratowych podane zostały stosowane na początku XX w. jednostki.

¹⁸ W. N e r n s t: *Theoretische Chemie*. Stuttgart 1900 r., wyd. 3, s. 349.

¹⁹ Wartość przewodnictwa równoważnikowego informowała o przewodnictwie słu-pa roztworu o długości 1 cm i takim polu przekroju poprzecznego, iż w przestrzeni między elektrodami znajdowała się objętość roztworu, zawierająca 1 gramorównoważnik substancji rozpuszczonej

²⁰ L. B r u n e r: *Über den Proportionalitätsfaktor...*

²¹ F. K o h l r a u s c h: *Das elektrische Leitungsvermögen der wässrigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der Leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter*. „Annalen der Physik und Chemie”, 1879, t. 6, s. 202.

²² L. B r u n e r, F. H a b e r: *Das Kohlenelement, eine Knallgaskette*. „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1904, t. 10, s. 697–713; L. B r u n e r, F. H a b e r: *Nachtrag zu der Arbeit: das Kohlenelement, eine Knallgaskette*. „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1906, t. 12, s. 78–79. Ogniwnem Jacquesa zajmowali się m.in. L i e b e n o w oraz S t r a s s e r, „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1897, t. 3, s. 353 in. Podane za: L. B r u n e r, F. H a b e r: *Das Kohlenelement...*, s. 697. B r u n e r i H a b e r pisali: „Es ist überaus oft besprochen worden, irgend eine Aufklärung seiner Wirkungsweise aber ist nicht erfolgt” [Ono [ogniwo Jacquesa] było nader często omawiane, lecz wyjaśnienie mechanizmu jego działania nie powiodło się] (przekład własny). Zob. Tamże.

²³ Schemat ten został przedstawiony w pracy: A. G a ł e c k i: *Ludwik Bruner...*, s. 376, przez Brunera i Habera został przedstawiony: Fe – NaOH – C. L. B r u n e r, F. H a b e r: *Nachtrag...*, s. 78.

²⁴ Rysunek pochodzi z pracy: L. B r u n e r, F. H a b e r: *Das Kohlenelement...*, s. 708.

²⁵ Badaczy, zajmujących się do 1901 r. dysocjacją elektrolityczną w roztworach niewodnych, wymieniali m.in. B r u n e r: *Z najnowszych badań fizyczno-chemicznych*. „Chemik Polski” 1901, t. 1, s. 562–563 oraz J. H a r a b a s z e w s k i: *Z teorii roztworów: roztwory wodne i niewodne; zespoły i solwaty jonów*. „Chemik Polski”, 1913, t. 13, s. 433 in.

²⁶ J. H a r a b a s z e w s k i: *Z teorii...*, s. 435.

²⁷ P. W a l d e n: *Über abnorme Elektrolyte*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1903, t. 43, s. 385–464.

²⁸ M. C e n t e r s z w e r: *Teorya jonów, jej rozwój i najnowsze kierunki. Część III. Najnowsze kierunki badań*. „Chemik Polski”, 1901, t. 1, s. 758 in. L. B r u n e r: *Z najnowszych ...*, s. 563 in.

²⁹ W. N e r n s t: *Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1894, t. 13, s. 531–536.

³⁰ L. B r u n e r: *Z najnowszych...*, s. 563.

³¹ J. W. B r ü h l: *Ueber die Konstitution des Wassers und die Ursachen seiner Dissoziationskraft*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1895, t. 18, s. 514–518.

³² L. B r u n e r: *Z najnowszych...*; L. B r u n e r, J. K o z a k: *Nitrometan i chlo-pikryna jako rozpuszczalniki*. „Chemik Polski”, 1902, t. 2, s. 967.

³³ L. Bruner, J. Kozak: *Nitrometan i chloropikryna ...*, s. 966–969.

³⁴ Według współczesnych danych, stała dielektryczna (oznaczana zazwyczaj ϵ), dla nitrometanu w $t = 30^\circ\text{C}$ wynosi 35,87, dla porównania, ϵ w $t = 25^\circ\text{C}$ dla wody, będącej bardzo dobrym rozpuszczalnikiem jonizującym, wynosi 78,54.

³⁵ P. Walden: „*Zeitschrift für anorganische Chemie*”, t. 25, s. 225. Podane za: L. Bruner, J. Kozak: *Nitrometan...*, s. 968.

³⁶ L. Bruner: *Ueber Nitromethan als Lösungsmittel. (Nach den Versuchen der HHrn. J. Kozak und G. Mariasz).* „*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*”, 1903, t. 36, s. 3297–3298.

³⁷ Podana w tekście niemieckim wartość przewodnictwa właściwego nitrometanu ($6,4 \cdot 10^{-7} \text{ l} / \Omega$), wyznaczonego w temperaturze 18°C była niższa od podanej w tekście: Bruner, J. Kozak: *Nitrometan...*, s. 967, gdzie została podana następująca wartość: $0,245 \cdot 10^{-6} \text{ l} / \Omega$.

³⁸ L. Bruner: *Über die elektrolytische...*, „*Bull...*”, 1907, s. 731.

³⁹ L. Bruner: *Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzolösungen.* „*Bull...*”, 1907, s. 731–738.

⁴⁰ L. Bruner: *Über die Leitfähigkeit der Halogene in Nitrobenzol.* „*Zeitschrift für Elektrochemie*”, 1910, t. 16, s. 204–205.

⁴¹ L. Bruner, A. Gałecki: *Über die Elektrochemie der Halogene (Chlor, Brom, Jod, Chlorjod, Bromjod und Jodtrichlorid) in Nitrobenzol.* „*Zeitschrift für physikalische Chemie*”, 1913, t. 84, s. 513–557.

⁴² Uzyskana wartość przewodnictwa nitrobenzenu była nieco większa od przyjmowanej obecnie (mniej niż $2 \cdot 10^{-8} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ dla temperatury 25°C (należy uwzględnić fakt, iż przewodnictwo elektryczne nitrobenzenu rośnie wraz z temperaturą). Zob.: *Poradnik fizykochemiczny* (Praca zbiorowa) Warszawa 1974, s. 332). Rozbieżność wyników Brunera i podanych w Poradniku świadczy o obecności zanieczyszczeń w używanym przez krakowskiego uczonego nitrobenzenie.

⁴³ Z tego względu w niniejszej pracy zostały podane jedynie maksymalne wyznaczone przez Brunera i Gałeckiego wartości przewodnictwa omawianych roztworów.

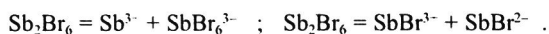
⁴⁴ Pochodzi z pracy: L. Bruner, A. Gałecki: *Über die Elektrochemie...*, s. 557.

⁴⁵ W. Plotnikow, „*Zeitschrift für Elektrochemie*”, 1913, t. 19, s. 211. Podane za: L. Bruner, A. Gałecki: *Über die Elektrochemie...*, dz. cyt. „*Zeitschrift für physikalische Chemie*”, 1913, s. ...

⁴⁶ L. Bruner, J. Salibill: *Über die Faktoren der Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit von nitrobenzolisichen Bromlösungen.* „*Zeitschrift für physikalische Chemie*”, 1913, t. 84, s. 558–569.

⁴⁷ Dodatek takich związków, jak SiO_2 , a także BaSO_4 nie powodował zauważalnej zmiany przewodnictwa elektrycznego badanych roztworów.

⁴⁸ A. Gałecki: *Ludwik Bruner...*, s. 387. W artykule Gałeckiego zostało podane, iż Sb_2Br_6 w nitrobenzenie dysocjował następująco:



Przebieg dysocjacji według drugiego z przedstawionych równań jest niemożliwy (ze względu na zasadę zachowania ładunku), ponadto znajdujące się w tym tekście

twierdzenie o wydzielaniu się Br_2 na katodzie, a As, Sb i Bi na anodzie brzmi co najmniej nieprawdopodobnie. Gatecki stwierdził również, iż w badanych roztworach istniały skomplikowane równowagi pomiędzy jonami prostymi a różnego rodzaju jonami sprzężonymi oraz iż przewodnictwo roztworów wilgotnych było ok. 100 razy większe, aniżeli roztworów suchych.

⁴⁹ L. Bruner, E. Bekier: *Über die Elektrolyse von Geschmolzenem Chlorjod und Bromjod*. „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1912, t. 18, s. 368–373. Wyniki tych badań zostały przedstawione również w: E. Bekier: *Doświadczenia nad przewodnictwem i elektrolizą bromku jodu i chlorku jodu w stanie ciekłym*. „Chemik Polski”, 1912, t. 12, s. 195–199, 224–228, 255–227.

⁵⁰ Rysunek pochodzi z pracy: L. Bruner, E. Bekier: *Über die Elektrolyse...*, s. 369.

⁵¹ E. Bekier: *Doświadczenia...*, dz. cyt.

⁵² W. A. Plotnikow, W. E. Rokotjan: *Das Leitvermögen der Lösungen von Jod in Brom*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1913, t. 84, s. 368.

⁵³ L. Bruner, E. Bekier: *Über die elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse von Brom. Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid in flüssigem SO_2* . „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1913, t. 84, s. 570–584.

⁵⁴ Wyniki tych badań zostały opublikowane czterokrotnie. L. Bruner, J. Zawadzki: *O równowagach między siarkowodorem a solami metali ciężkich*. „Rozpr...”, 1909, t. 49 A, s. 369–380; *Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle*. „Bull...”, 1909, s. 267–312; *Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle*. „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1910, t. 65; *O równowagach między siarkowodorem a solami metali ciężkich*. „Chemik Polski”, 1910, t. 10, s. 124–128, 153–157. Najbardziej obszerny tekst spośród wymienionych wyżej został opublikowany w „Bulletinie”, pozostałe trzy teksty są jego skrótami.

⁵⁵ L. Bruner, J. Zawadzki: *O równowagach...* „Chemik Polski”, 1910, s. 125.

⁵⁶ Bruner i Zawadzki początkowo podali wartość potencjału elektrolitycznego anionów siarczkowych = $-0,536$ V, jednakże pod wpływem krytyki F. Auerbacha, dotyczącej zastosowanych przez nich jednostek stężenia: gramorównoważnika jonów na litr roztworu, polscy uczeni wykonali ponownie obliczenia, wyrażając we wzorze Bodländera stężenia jonów w molach na litr i otrzymali nieco niższą wartość potencjału elektrolitycznego anionów siarczkowych: $-0,545$ V, zatem stwierdzili, iż potencjał elektrolityczny siarki względem elektrody wodorowej wynosił: $+0,545$ V. L. Bruner, J. Zawadzki: *Berichtigung zu der Arbeit: 'Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle'*. „Zeitschrift für anorganische Chemie”, 1910, t. 17, s. 454–455.

⁵⁷ G. Bodländer: *Ueber Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten*. „Zeitschrift für physikalische Chemie”, 1898, t. 27, s. 56. W niniejszym artykule została podana ta postać wzoru Bodländera, którą podali Bruner i Zawadzki w tekście: *O równowagach...*, „Rozpr...”, 1909, t. 49 A, s. 155.

⁵⁸ P. W. Atkins: *Chemia fizyczna*. Warszawa 2001, s. 904.

⁵⁹ L. Bruner: *Über Selen- und Tellurwasserstoff als Säuren*. „Zeitschrift für Elektrochemie”, 1913, t. 19, s. 861.

⁶⁰ Zapis roztwór 1 n oznaczał, iż w 1 litrze roztworu znajduje się 1 gramorównoważnik substancji rozpuszczonej.

⁶¹ Badania dotyczące elektrochemii wymienionych kwasów kontynuował uczeń Brunera, M. H ł a s k o: *Selenowódór jako kwas*. „Chemik Polski”, 1914, t. 14, s. 99–106; *Tellurowódór jako kwas*. „Rozpr...”, 1920, t. 59 A, s. 67–77.

⁶² A. C z e r w i ń s k i: *Akumulatory, baterie, ogniwa*. Warszawa 2005, s. 154 in. A. C z e r w i ń s k i, P. P i e l a: *Przegląd technologii ogniw paliwowych*. Cz. 1. *Zasada działania i możliwości*. „Przemysł chemiczny”, 2006, t. 85, s. 13–17; Cz. 2. *Typy ogniw paliwowych*. Tamże, s. 164–170.

⁶³ Tamże, s. 15.

⁶⁴ L. B r u n e r: *Über die Elektrochemie der Halogene...*, s. 513.

⁶⁵ W. Ś w i ę t o s ł a w s k i: *Chemja fizyczna*. Warszawa 1931, t. 4, s. 124.

⁶⁶ C. S. G. P h i l i p s, R. J. P. W i l l i a m s: *Inorganic chemistry*. Oxford 1965, s. 464; A. B i e l a ń s k i: *Podstawy chemii nieorganicznej*. Warszawa 1998, s.583.

⁶⁷ J. D. L e e: *Zwięzła chemia nieorganiczna*. Warszawa 1994, Tłum. J. K u r y ł o w i c z, s. 276.

⁶⁸ A. B i e l a ń s k i: *Podstawy...*, s. 586.

Rec.: doc. dr hab. Halina Lichočka

Marcin Dolecki

RESEARCH ON ELECTROCHEMISTRY OF LUDWIK BRUNER (1871 - 1913)

The present article is showing the most significant findings concerning electrochemistry of the Cracow's scholar – Ludwik Bruner. Electrochemistry was the second and main – after chemical kinetics – field of research work of the scientist. Bruner – usually together with his co-workers and students – used to take up his scientific research on electrochemistry both of hydrous and anhydrous solutions.

During his stay in Karlsruhe in 1903, he took up searches on Jacques cell together with Fritz Haber. The researchers revealed that Jacques cell is in fact fuel cell.

Bruner's kinetic searches on the reaction of bromination of toluene in nitrobenzene made him start works over electrochemistry of non – aqueous solutions and, in particular, over halogens and interhalogen compounds in solutions (mainly in nitrobenzene and in liquid SO₂), and halogens in solutions and in liquid state. As far as the solutions of halogens and interhalogen compounds are concerned, Bruner did not state any existence of halogen cations. Moreover, the Cracow's scholar pointed out, among others, the new value of electrochemical potential of ions S²⁻. Late in life Bruner was interested in electrochemistry of aqueous solutions of non – metal hydrides – H₂Se and H₂Te.