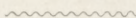


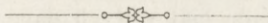
• Z teoryi roztworów.

Napisał

Bronisław Pawlewski.



Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 1. maja 1893 r. ;
ref. czł. Witkowski.



§. I.

Z sumy dotychczasowych badań kryoskopijnych wyprowadzić się dają następujące wnioski, które stają się faktami pewnymi: 1. wszelkie obce ciała obniża punkt zmrężania, względnie topliwości, danego rozpuszczalnika, 2. obniżenie punktu zmrężania lub topliwości jest proporcjonalne do ilości obcego ciała w rozpuszczalniku, 3. jeżeli w rozpuszczalniku będą dwa, trzy obce ciała, to otrzymane obniżenie punktu zmrężania lub topliwości jest równem sumie osobnych obniżeń, spowodowanych przez każde ciało z osobna wzięte, 4. roztwory mają ogólniejsze znaczenie, niż je dotąd pojmowano: w punkcie topliwości ciała stałe w stałych dają również roztwory, a zakrzepłą masę z dwóch ciał stałych można przyrównać do zmrożonego n. p. roztworu soli kuchennej w wodzie.

Że ciała obce, stałe obniżają punkt zmrężania płynnego rozpuszczalnika, na to mamy dziś bardzo wiele dowodów; że jedno ciało stałe w drugim cieple stałym obniża punkt topliwości tego ostatniego, wiadano też dawno, przytaczano na dowód tego wiele faktów, faktów jednak oderwanych, nie objętych żadną ogólną regułą. Dopiero nowsze badania pod tym względem rzuciły nam więcej światła, a niniejsza

moja praca, w której podaję niektóre nowe fakta, ma na celu uogólnienie zjawiska i teorii roztworów.

W pracy niniejszej chodzi mi głównie o zastosowanie teorii roztworów do ciał stałych, o wyjaśnienie pewnych faktów, które już znano, a nie objaśniano. Pierwsze prace, wykonane w myśl teorii roztworów na metalach, podali Heycock i Neville ¹⁾, na stałych ciałach organicznych Miolati ²⁾, lecz zdaniem mojem prace te nie wyczerpują kwestyi, gdyż Heycock i Neville operowali tylko ze słabymi roztworami, a Miolati zbadał tylko trzy mieszaniny, ale w całej rozciągłości skali procentowej. Poza temi pracami znano kilka faktów, które nie miały tłumaczenia, a których ilość moja praca jeszcze powiększa znacznie.

Już Gay-Lussac i Thenard, a później R. Wagner poznali fakt, że mieszanina stałego sodu, topiącego się w 97,6° i stałego potasu, topiącego się w 62,1°, jest w zwykłej temperaturze atmosferycznej płynną. Pan Fr. Dobrzyński ³⁾ podał do wiadomości fakt, że mieszanina mentolu, topiącego się w 43° i kamfory, topiącej się w 175° jest płynną w zwykłych warunkach temperatury. Ja w badaniach swoich, od dłuższego czasu prowadzonych, znalazłem, że następujące systemy podwójne ciał stałych dają w temperaturze pokojowej mieszaniny płynne:

1. Kamfora + chloralhydrat,
2. Kamfora + kwas chlorooctowy,
3. Mentol + chloralhydrat,
4. Mentol + kwas chlorooctowy,
5. Mentol + borneol,
6. Benzofenon + tymol,
7. Benzofenon + p-Toluidyna,
8. Benzofenon + chloralhydrat,
9. Benzofenon + kwas chlorooctowy,
10. Borneol + tymol,
11. Borneol + kwas chlorooctowy,
12. Dwufenyloetan + nattalin.

Niewątpliwie, że podobnych mieszanin znajdzie się i więcej, a tu zaznaczę, że z powyższych ciał otrzymują się i potrójne płynne mieszaniny, których nie przytaczam. Płyny takie otrzywać można: 1) przez

¹⁾ Journal of the chemic. soc. 55, 666.

²⁾ Zeitschrift f. physikal. chemie. 9, 649.

³⁾ Kosmos. 1889, 154.

proste zetknięcie dwu ciał stałych, n. p. kawałka tymolu z kawałkiem benzofenonu, wtedy po upływie pewnego czasu otrzyma się płyn; 2) prędzej dojdziemy do celu przez rozcieranie w moździerzu agatowym dwóch składników, przyczem masa z początku jakby wilgotnieje, a w miarę rozcierania otrzymuje się płyn coraz doskonalszy; 3) przez stopienie za pomocą ogrzewania dwu ciał stałych i oziębienie stopionej masy do 0° , wtedy się okaże, że niektóre ciała dają płyn tylko w temperaturze pokojowej, n. p. naftalin i dwufenylometan, a inne pozostają płynnemi nawet i w 0° .

Badając dokładniej tę sprawę, okazało się, że niektóre ciała dają płyn tylko w razie ściśle oznaczonego stosunku mieszaniny, dla innych zaś stosunek mieszaniny może się zmieniać w dość rozległych nawet granicach. Skąd to pochodzi, dla czego dwa ciała stałe, nawet i o wysokich punktach topliwości, dają nam ni stąd, ni zowąd płyn — na to nie mieliśmy tłumaczenia, a sam fakt płynnej mieszaniny sodu i potasu uważano za oderwane tylko zjawisko, jako *curiosum sui generis*, drugi zaś fakt płynnej mieszaniny z mentolu i kamfory jest chyba nieznaną za granicą. Faktu takiego nie tłumaczono, a tymczasem na podstawie teoryi roztworów tłumaczenie podobnych faktów jest proste i jasne.

Jeżeli P gramów jakiegokolwiek ciała rozpuścimy w R gramach jakiegokolwiek rozpuszczalnika i otrzymamy obniżenie temperatury zmrężania lub topliwości tego rozpuszczalnika równe C , wtedy obniżenie spowodowane przez 1 gram ciała w 100 gramach rozpuszczalnika wyrazi się wzorem

$$e = \frac{C \cdot R}{P \cdot 100}$$

i nazywa się, zgodnie z Raoultem, współczynnikiem obniżenia punktu zmrężania lub punktu topliwości; jeżeli wartość e pomnożymy przez ciężar drobinowy M ciała rozpuszczonego, otrzymamy

$$\Gamma = e \cdot M$$

t. zw. drobinowe obniżenie punktu zmrężania lub topliwości rozpuszczalnika, spowodowane przez ilość gramów ciała, wyrażoną jego ciężarem drobinowym, rozpuszczoną w 100 gr. rozpuszczalnika. Te wartości Γ będą dalej używane w mej pracy i dla tego podaję tu ich określenie.

Skład mieszaniny można podawać w procentach wagowych lub też przeliczać na procenty drobinowe w sposób następujący: jeżeli weźmiemy G gramów ciała A , którego ciężar drobinowy będzie M — i G' gramów ciała B , którego ciężar drobinowy M' , wtedy otrzymamy:

$$G : M = m \text{ drobin ciała } A \text{ i}$$

$$G' : M' = n \text{ drobin ciała } B,$$

a zakładając, że $m + n = 100$, otrzymamy $\frac{x}{100} = \frac{m}{m + n}$, czyli

$$x = \frac{100m}{m+n} = z\% \text{ drobin ciała } A \text{ i } 100-z = y\% \text{ drobin ciała } B.$$

§. II.

Biorąc na uwagę dwa ciała stałe A i B , nie działające na siebie chemicznie, tworząc z nich mieszaniny w stosunkach dowolnych i topiąc takie mieszaniny, otrzymujemy płyn jednorodny, który można rozpatrywać jako roztwór jednego ciała w drugim. Jeżeli taki płyn zastygnie, to również należy go uważać za roztwór zakrzepły, za roztwór zmrożony i do podobnych mieszanin można zastosować te prawa, które zauważono podczas zmrężania zwykłych roztworów.

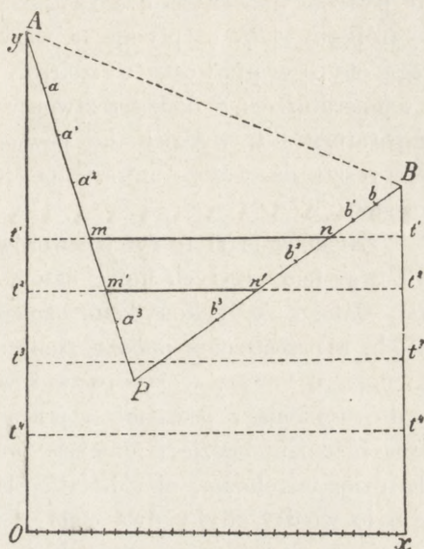
Jeżeli zatem z dwu ciał A i B tworzymy szereg mieszanin rozmaitego składu procentowego, to raz ciało A będzie rozpuszczalnikiem ciała B , drugi raz odwrotnie, ciało B będzie rozpuszczalnikiem względem ciała A . Z teorii roztworów wiemy, że dodając do jakiegoś rozpuszczalnika pewną ilość obcego ciała, obniża się punkt zmrężania tego rozpuszczalnika, a używając ciała stałego za rozpuszczalnik, obniża się jego punkt topliwości; z teorii roztworów zaś wiemy, że obniżenie to jest proporcjonalnem do ilości obcego ciała w rozpuszczalniku.

Wychodząc z ciała A , do którego kolejno dodajemy pewne, coraz większe ilości ciała B i oznaczając temperatury topliwości podobnych mieszanin, otrzymamy szereg punktów $a, a', a'', a^3 \dots$, które zgodnie z teorią roztworów powinny wyznaczyć linię prostą; odwrotnie zaś wychodząc z ciała B jako rozpuszczalnika, do którego kolejno dodajemy pewne, coraz większe ilości ciała A i oznaczając temperatury topliwości podobnych mieszanin, otrzymamy szereg punktów $b, b', b'', b^3 \dots$ które także wyznaczą nam prostą. A ponieważ stosunki mieszania zmieniają się od 0 — 100% dla obu ciał, przeto otrzyma się system zamknięty: obie proste przetną się w pewnym wspólnym punkcie.

Graficznie rzecz przedstawia się w następujący sposób: odcięte ox (Fig. 1) wyrażają skład procentowy mieszanin, przyczem ilość ciała A zmniejsza się od 0 do x , a ciała B zwiększa się od 0 do x ; rzędne oy przedstawiają temperatury topliwości owych mieszanin danego ich składu. Punkt topliwości ciała A leży w A , a ciała B leży w punkcie B .

Odrębne mieszaniny mają punkta topliwości $a, a', a^2, a^3 \dots b, b', b^2, b^3 \dots$, wspólny punkt przecięcia prostych P przedstawia najniższą temperaturę topliwości, jaką w ogóle dwa ciała A i B wydać mogą, i wskazuje zarazem skład procentowy tej mieszaniny, która w ogóle daje najniższą temperaturę topliwości. Dwa ciała A i B nie mogą wytworzyć mieszaniny, której punkt topliwości leżałby niżej punktu P .

Fig. 1.



Rzecz jasna, iż w tem przedstawieniu rzeczy, zależnie od natury wziętych ciał, położenie punktów A, P, B może być różne i zmienne, proste AP i BP mogą najrozmaiej przebiegać, mogą się pochylać więcej w jedną lub w drugą stronę.

Dla zjawisk, które powyżej zaznaczyłem, położenie punktu przecięcia prostych jest nader ważne, i na podstawie tego położenia punktu P możemy wyjaśnić, dla czego ciała stałe dają płynne mieszaniny. Pod względem położenia punktu P możemy odróżnić trzy przypadki: 1) jeżeli punkt przecięcia P , oznaczający temperaturę topliwości mieszaniny najłatwiej topliwej leży powyżej temperatury atmosferycznej $t^4 t^4$, w której nasze prace wykonywamy, wtedy dwa ciała A i B wydadzą dla nas tylko stałe mieszaniny, t. j. topiące się w temperaturach wyższych od temperatury atmosferycznej; ponieważ w tej pracy chodzi mi o roztwory ciał stałych w stałych, przeto ten przypadek będzie najczęstszym; 2) jeżeli punkt przecięcia P zleje się z temperaturą atmosferyczną, wtedy dwa ciała A i B wytworzą tylko jedną mieszaninę, która przy ściśle oznaczonym składzie procentowym, wskazanym przez punkt P , będzie płynną; gdy zaś wszystkie pozostałe mieszaniny będą dla nas stałemi, ten przypadek można sprawdzić na mieszaninach dwufenylometanu i naftaliny; 3) jeżeli wreszcie punkt przecięcia P będzie leżeć poniżej temperatury atmosferycznej $t^4 t^4$, wtedy dwa ciała A i B mogą wytworzyć cały szereg mieszanin płynnych, których skład procentowy może się zmieniać w rozległych nawet granicach, a sama ta rozległość granic może zależeć od temperatury, w której obserwujemy

dane mieszaniny i może być wyrażona linią mn lub $m'n'$ zależnie od tego, czy obserwujemy mieszaniny w temperaturze $t't'$, czy też w $t''t''$. Nie potrzeba już chyba dodawać, że wszystkie mieszaniny wzięte w obrębie trójkąta APB są płynne, a wszystkie poza nim leżące są stałe i nie ulega chyba wątpliwości, iż zdarzyć się może przypadek, że mieszaniny w temperaturze $t't'$ dadzą roztwór nasycony, z którego po przejściu do temperatury $t''t''$ wydzieli się pewna ilość jednego składnika, a pozostała reszta da jeszcze mieszaninę płynną, co też kilkakrotnie obserwowałem.

Zatem w myśl teorii roztworów mieszaniny ciał stałych powinny wydać system prostych linii; dawniejsze wyznaczenia tego jednak nie dają, dlatego że wykonywano oznaczenia na nielicznych tylko mieszaninach, a przestrzenie między znalezionymi punktami zaokrąglano krzywą; dopiero nowsze teorie roztworów prowadzą do wniosku, że tu ma się do czynienia z prostymi, a praca Miolatiego to potwierdza; dalszym potwierdzeniem będzie i niniejsza praca, w której posuwam rzecz dalej i bardziej uogólniam, niż Miolati. Słabe wychylenie prostych możliwem by było wtedy, gdyby dwa ciała A i B łączyły się z sobą z zagęszczeniem i gdybyśmy oznaczali punkty topliwości podobnych mieszanin zagęszczonych. Na to przypuszczenie dotychczas jednak nie posiadamy dowodów i należy je na razie zostawić w zawieszeniu.

Zaznaczę jeszcze w jaki sposób możemy dojść do systemu prostych. Tu mamy trzy drogi: 1) Przez bezpośrednie wyznaczenie punktów topliwości dla całego, możliwie największego szeregu mieszanin dwu ciał, których skład procentowy zmienia się od 0 do 100%, wtedy biorąc rzecz graficznie otrzymamy proste wraz z ich punktem przecięcia. 2) Przez wyznaczenie drobinowego obniżenia punktu topliwości, jakie sprawia jedno ciało w drugim i przyjęcie do rachunku znalezionych wielkości Γ i Γ' ; wtedy dla punktu przecięcia prostych, przy składzie procentowym drobinowym mieszaniny $p+p'$ powinno być:

$$p \cdot \Gamma = p' \cdot \Gamma'.$$

Zakładając w tym wzorze $\Gamma' > \Gamma$ i $p' = 1$, znajdziemy $p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$, a przyjmując $p+p' = 100$, wyznaczmy stosunek procentowy drobinowy tej mieszaniny, która daje najniższy punkt topliwości t. j. dla której proste przecinają się w punkcie P . Ponieważ przy wyszukiwaniu wartości Γ i Γ' wyznaczono początki prostych, przeto przedłużenie ich powinno się przeciąć w punkcie, który powinien odpowiadać obliczonemu składowi mieszaniny. 3) Można i nie wyznaczać wartości Γ i Γ' , lecz

można je obliczyć z wzorów van t'Hoffa: $\Gamma = 0,02 \frac{T^2}{W}$ i $\Gamma' = 0,03 \frac{T'^2}{W'}$, w których T i T' przedstawiają temperatury topliwości w skali absolutnej, a W i W' przedstawiają utajone ciepła topliwości danych ciał; obliczone wartości Γ i Γ' wstawione w wzór $p \cdot \Gamma = p' \cdot \Gamma'$ prowadzą do wyznaczenia prostych. Tylko pierwszy sposób daje rezultaty pewne, sposoby zaś drugi i trzeci mogą wydać tylko rezultaty przybliżone, a nadto sposób trzeci nie zawsze da się zastosować z tego powodu, że utajone ciepła topliwości są wyznaczane niedokładnie i tylko dla bardzo niewielkiej liczby ciał.

System linii prostych jest bezpośrednim wynikiem teorii roztworów, tak że Miolati uważa sprawę prostych za przesądzoną. Pomimo to faktów nigdy nie będzie za mało, tembardziej jeżeli te fakta będą nowe i bardziej uogólnione, a co więcej — że Miolati w konkluzji dochodzi do wniosków niezgodnych z prawdą. Podaje on mianowicie, że przebieg prostych i położenie punktu przecięcia P zależy „*hauptsächlich*“ od różnicy między punktami topliwości obu składników mieszaniny i od ich ciepła topliwości, że gdy punkta topliwości obu składników są równe, to punkt P leży w pośrodku skali procentowej mieszaniny, gdy zaś punkta topliwości obu składników się różnią znacznie, wtedy punkt przecięcia zbliża się bardziej do punktu topliwości ciała łatwiej topliwego. Otóż ten wywód jest o tyle niesłusznym, że punkt przecięcia nie zależy ani od temperatur topliwości składników, ani też od ich ciepła topliwości, lecz jedynie od wartości Γ i Γ' . Ponieważ między temperaturą topliwości, a ciepłem utajonym topliwości ciał nie zachodzi żaden ścisły związek prosty, przeto z wzorów $\Gamma = 0,02 \frac{T^2}{W}$ i $\Gamma' = 0,02 \frac{T'^2}{W'}$ nawet w przypadku, gdy $T = T'$, lub w przypadku odwrotnym, gdy $W = W'$, można otrzymać na Γ i Γ' wartości zupełnie odmienne, a równanie punktu przecięcia $\Gamma \cdot p = p' \Gamma'$ nie wyrazi równości drobin, jak chce Miolati. Aby punkt Γ wypadł w pośrodku skali procentowej, potrzeba żeby wartości Γ i Γ' były równe, wtedy bowiem będzie $p = p'$ t. j. potrzeba, aby naraz $T = T'$ i $W = W'$. Ten przypadek jest możliwym, lecz do dziś dnia nieznanym.

Odwrotnie częściej się zdarzyć może, że dwa ciała o różnym bardzo punkcie topliwości (allokryociczne, wbrew izokryocicznym) dadzą proste przecinające się w pośrodku skali procentowej; wiadomo bowiem, że wartości Γ i Γ' zmieniają się w bardzo rozległych granicach i zależą od natury ciała.

Jako roztwory można uważać nie tylko mieszaniny ciał organicznych, lecz także przeważną masę aliażów. Jako roztwory zakrzepłe, są dla

nas: surowiec, żelazo, najrozmaitsze gatunki stali, brzozy, mosiądze itd.; jako roztwozy można rozpatrywać różne gatunki szkiele, otrzymanywanych przez stopienie jednych krzemianów w drugich, choćby te krzemiany były nawet bardziej złożone; jako roztwozy można uważać polewy, szkliwa i same nawet niektóre wyroby ceramiczne — przyczem i tu system prostych powinien się powtórzyć. Za takim zapatrywaniem przemawia już dziś wiele faktów — lecz na razie pomijam te sprawy i podaję tylko część pracy, w której wskazuję, że system prostych da się znacznie rozszerzyć i że zjawiska rozpuszczania się ciał stałych w stałych i dawania mieszaniny płynnej są objęte teorią roztworów i systemem prostych.

§. III.

Jeszcze przed opracowaniem i podaniem w dzisiejszej formie teo-ryi roztworów nagromadzono wiele faktów, na których dzisiejsza teoria może być stwierdzoną.

Schaffgotsch¹⁾ oznaczał punkta topliwości mieszanin $x \text{NaNO}_3 + x' \text{KNO}_3$, branych w różnych stosunkach i otrzymał następujące rezultaty:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości mieszaniny
	KNO ³	Na NO ³	KNO ³	Na NO ³	
1	100	0	100	0	338,5°
2	90	10	88,3	11,7	311
3	80	20	77,1	22,9	289
4	70	30	65,5	34,2	250
5	60	40	55,8	44,2	230
6	54,4	45,7	50	50	225,6
7	50	50	45,7	54,3	229
8	40	60	35,4	64,6	244
9	30	70	26,5	73,5	262
10	20	80	17,4	82,6	281
11	10	90	8,6	91,4	293
12	0	100	0	100	313°

¹⁾ Pog. Annal. 102, 293.

W tablicy powyższej skład procentowy drobinowy jest przezemnie obliczony. Z danych powyższych obliczamy średnio dla NaNO^3 $\Gamma=166$, a dla $\text{NO}^3 \text{K}$ $\Gamma=124$, z czego otrzymujemy, że mieszanina o najniższym punkcie topliwości powinna zawierać 43,5% NaNO^3 i 57,6% KNO^3 , gdy tymczasem doświadczenia Schaffgotscha wykazują najniższy punkt topliwości dla mieszaniny składającej się z równych ilości drobin NaNO^3 i KNO^3 . Rzeczywiście przedstawiając powyższe rezultaty graficznie, otrzymujemy proste, idą wcale prawidłowo, lecz nie przecinają się w pośrodku skali procentowej. Do przybliżonego rezultatu można dojść na podstawie wzoru vant' Hoffa $\Gamma=0,02 \frac{T^2}{W}$, wprowadzając weń dane Persona¹⁾, wtedy otrzymamy:

$$\text{dla } \text{NaNO}^3 \text{ będzie } \Gamma=0,02 \frac{(303,8+273)^2}{64,84}=103^0$$

$$\text{„ } \text{KNO}^3 \quad \Gamma=0,02 \frac{(333,5+273)^2}{48,9}=150^0,$$

co wstawiając we wzór $\Gamma p = \Gamma' p'$, otrzymamy $p' > 40$, a $p < 60^0/0$; rzecz jasna, że ścisłej zgodności obliczeń z faktami oczekiwać nie można — w każdym razie, choćby samo tylko przybliżenie daje nam już cenną wskazówkę.

Drugi przykład będzie z innej grupy ciał. Tomlinson²⁾ wyznaczył temperatury topliwości większej ilości aliażów ołowiu i cyny i otrzymał przytem następujące rezultaty:

	części cyny	części ołowiu	% wag. cyny	% wag. ołowiu	t° topliwości
1	1	25	3,84	96,16	558°
2	1	10	7,68	92,32	541
3	1	5	16,67	83,33	511
4	1	3	22,22	77,78	482
5	1	2	33,33	66,67	441
6	1	1	50	50	370
7	1 ^{1/2}	1	40	40	334
8	2	1	66,67	33,33	340
9	3	1	75	25	356
10	4	1	80	20	365
11	5	1	83,33	16,67	378
12	6	1	85,71	14,29	381°

¹⁾ Compt. rend. 29, 300.

²⁾ Carnelley. Physico-chemical constants. 1885. t. I, str. 42.

Według tych rezultatów aliaz cyny i ołowiu w stosunku Sn:Pb=3:2 daje najniższy punkt topliwości, co się dość dobrze zgadza ze spostrzeżeniami Pillichody ¹⁾, który dla aliażu Pb Sn₃, mającego 63,1% Sn+36,8% Pb otrzymał najniższy punkt topliwości=181°C. Te rezultaty w graficznem przedstawieniu dają proste, z których jedna jest całkowicie prostą, a druga uchyla się nieco to w jedną to w drugą stronę, tak że sumaryczny kierunek daje także prostą. Nie ulega zatem wątpliwości, że i tu mamy do czynienia z roztworami.

Trzeci przykład odmiennej natury tworzą płynne aliaże sodu i potasu. Gay-Lussac i Thenard pierwsi 1811 r. podali fakt, że mieszanina sodu, topiącego się w 97,6°, z potasem, topiącym się w 62,1°, wzięta w odpowiednim stosunku jest płynną. Fakt pozostał prawdziwym, tylko wskazówki co do stosunku płynnej mieszaniny zostały z czasem zbite (Boetger, Hagen). Znacznie później podał R. Wagner ²⁾, że przez stopienie równoważnikowych ilości Na i K otrzymuje się płyn, krzepnący w +8° t. j. otrzymany aliaz miałby wzór Na K i skład 37% Na+63% K. Dla aliażu tego składu podaje Hagen ³⁾ punkt topliwości +4,5°; Hallock, a za nim Rosenfeld ⁴⁾ przez stopienie równych na wagę części sodu i potasu otrzymali aliaz płynny, krzepnący w +6°. Ten ich aliaz bardziejby się zbliżał do wzoru Na₂ K, który wymaga 54% Na+46% K. Najnowsze badania Heycocka et Nevilea ⁵⁾ przemawiają właśnie za aliażem składu K Na₂; znaleźli oni bowiem, że 1 atom Na w 100 atomach K wywołuje depresję =1,6° i odwrotnie 1 atom K w 100 atomach Na daje depresję =3,34°, co wstawiwszy we wzór $p \cdot l' = p' \Gamma'$, dla punktu przecięcia prostych, albo dla aliażu o najniższym punkcie topliwości powinniśmy otrzymać

$$1,6 p = 3,34 p',$$

a zakładając $p' = 1$, znajdziemy $p = \frac{3,34}{1,6} = 2$ t. j. dany aliaz powinien się składać z 1 atomu K i 2 atomów Na, zgodnie ze wskazówkami Hallocka i Rosenfelda, a wobec tego wskazówki Wagnera i Hagena wymagają jeszcze sprawdzenia, gdyż chociaż różnice podawane w pun-

¹⁾ Dingler's Journal. 162, 217.

²⁾ Journal für prakt. Chemie. 1852. 55. 489.

³⁾ Pog. Ann. 1883. 19. 436.

⁴⁾ Berichte. 24. 1658.

⁵⁾ Journ. of the chem. soc. 55. 666.

ktach topliwości są nieznaczno, to jednak różnice w składzie procentowym obu aliazów KNa i KNa_2 rozchodzą się bardzo i jeden możliwy system prostych nie obejmie drugiego. Pomimo to jednak na podstawie poprzedniego przykładu i przykładów podobnych, zaczerpniętych z moich doświadczeń, nie można przypuszczać, by ten przykład nie dał się podciągnąć pod teorię roztworów, a to tembardziej, że oba ciała stałe dają płyn, t. j. roztwór w najzwyczajszym tego słowa znaczeniu.

§. IV.

Obecnie podaję rezultaty przemennie otrzymane dla dwu przypadków, kiedy punkt przecięcia prostych leży powyżej temperatury atmosferycznej, t. j. kiedy wszystkie mieszaniny dla nas będą stałe, oraz dla przypadku odwrotnego, kiedy punkt przecięcia prostych leży niżej temperatury atmosferycznej, kiedy dwa ciała stałe mają wytworzyć płyn. Z wielu otrzymanych rezultatów przytaczam tylko niektóre, bardziej zupełne.

1. Mieszaniny acenaftenu i benzilu. Acenaften $C_{12}H_{10}$ topi się w 95° , $M=154$, benzil $C_{14}H_{10}O_2$ topi się w $98,5^\circ$, $M=210$, zatem ciała te punktem topliwości bardzo się zbliżają do ciał izokrytycznych. Dla mieszanin tych ciał otrzymano rezultaty następujące:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{10}O_2$	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{10}O_2$	
1	0	100	0	100	98,5°
2	4,98	95,02	6,61	93,39	91,7
3	8,98	91,01	11,81	88,19	88,8
4	13,19	86,81	17,06	82,94	85,5
5	19,97	80,03	25,34	74,66	81,8
6	24,74	75,26	32,64	67,36	80
7	32,40	67,60	39,54	60,46	74
8	38,94	61,06	46,42	53,58	68,8
9	47,59	52,41	55,29	44,71	72
10	54,95	45,05	62,52	37,48	74,5
11	66,58	33,42	73,08	26,92	79,5
12	74,69	25,31	80,06	19,94	84
13	84,56	15,44	88,24	11,76	89,2
14	88,14	11,86	91,08	8,92	90,2
15	94,38	5,62	95,77	4,23	91,8
16	100	0	0	0	95°

Zatem według powyższych oznaczeń mieszanina 8 posiada najniższy punkt topliwości = $68,8^\circ$, z mieszaniny 6 i 7 znajdujemy średnio dla acenaftenu $\Gamma=82$, z mieszaniny 11 i 12 dla benzylu $\Gamma=66$, z czego otrzymamy: $p \cdot 66 = p' \cdot 82$, a stąd że dana mieszanina o najniższym punkcie topliwości powinna posiadać skład: $43,6\%$ drobin acenaftenu + $56,2\%$ drobin benzylu, co z rezultatem doświadczalnie otrzymanym zgadza się wcale dobrze. Tu zatem otrzymuje się system prostych i prawo proporcjonalności stwierdza się dobrze.

2. Mieszaniny mentolu i p-toluidyny. Mentol $C_{10}H_{20}O$, $M=156$ topi się w 43° , para-toluidyna C_7H_9N , $M=107$, topi się w 45° , oba ciała są prawie izokryociczne, dają mieszaniny, dla których otrzymano następujące rezultaty:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	$C_{10}H_{20}O$	C_7H_9N	$C_{10}H_{20}O$	C_7H_9N	
1	0	100	0	100	45°
2	9,90	90,01	6,95	93,05	42,6
3	14,95	85,02	10,78	89,22	41,2
4	24,97	75,03	18,58	81,42	38,3
5	35,06	64,94	27,02	72,98	33,8
6	49,93	50,07	40,66	59,34	29,5
7	55,49	44,51	46,04	53,96	26
8	62,89	37,11	53,74	46,26	21,7
9	65,02	34,98	56,04	43,96	19,9
10	67,40	32,60	58,69	41,31	20,5
11	74,75	25,25	67,08	32,92	25
12	79,94	20,06	73,24	26,76	27,9
13	84,76	15,24	79,27	20,73	31
14	91,84	9,16	87,37	12,63	34,7
15	95,00	5,00	92,97	7,03	38,5
16	100	0	100	0	43°

Wedle tych rezultatów mieszanina 9 posiada najniższy punkt topliwości = $19,9^\circ$, zatem ta mieszanina w temperaturze atmosferycznej 20° będzie płynną i tak też jest istotnie: mieszaniny 8, 9 i 10 są w letniej porze płynami. Z tych danych wypada dla mentolu $\Gamma=32^\circ$, a dla paratoluidyny z mieszaniny 9-tej $\Gamma=46^\circ$, co z wzoru $p \Gamma = p' \Gamma'$ prowadzi do punktu przecięcia prostych przy składzie mieszaniny: 58% drobin mentolu + 42% paratoluidyny i co się zgadza dobrze z danymi

doświadczalnemi i w tym razie otrzymuje się system prostych, zatem i tu zgadza się prawo proporcjonalności wymagane przez teorią roz-
tworów.

3. Mieszaniny paratoluidyny i ortonitrofenolu przedstawiają przykład ciał całkiem izokryocicznych. Paratoluidyna C_7H_9N , $M=107$, topi się w 45° , ortonitrofenol $C_6H_5NO_3$, $M=138$ topi się również w 45° . Punkta topliwości mieszanin wyznaczył p. Józef Tuleja w mojem laboratorium, przyczem otrzymał następujące rezultaty:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	C_7H_9N	$C_6H_5NO_3$	C_7H_9N	$C_6H_5NO_3$	
1	100	0	100	0	45°
2	95	5	96,09	3,91	42,5
3	90	10	92,12	7,88	40,5
4	80	20	83,92	16,08	36,4
5	70	30	75,25	24,75	32
6	60	40	66,13	33,87	27,3
7	50	50	56,53	43,47	23
8	40	60	46,46	53,54	19,5
9	30	70	35,91	64,09	26
10	20	80	24,54	75,46	32,7
11	10	90	12,55	87,45	39
12	5	95	6,43	93,57	42
13	0	100	0	100	45

Według powyższych danych wypada, że przecięcie prostych, idących tu zupełnie prawidłowo, będzie odpowiadać mieszaninie 8 i punkt przecięcia leży w $19,5^\circ$. Ze wszystkich danych średnio wypada dla paratoluidyny $\Gamma=54,6^\circ$, dla ortonitrofenolu $\Gamma'=54,2^\circ$, to znaczy, że z wzoru $\Gamma p = \Gamma' p'$ powinno wypaść przecięcie w pośrodku skali procentów drobinowych. Istotnie też, przedstawiając rzecz graficznie, otrzymamy przecięcie w pośrodku, nie przy $19,5^\circ$ lecz koło 18° . W rzeczywistości istnieje mieszanina paratoluidyny + ortonitrofenolu topiąca się niżej $19,5^\circ$. Z tych też oznaczeń wypada, że utajone ciepło topliwości ortonitrofenolu powinno być równe ciepłu topliwości paratoluidyny. Petterson¹⁾ dla paratoluidyny, topiącej się w $28,4^\circ$ (?) zatem prawdopodobnie nieczystej,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie. 1881. 24, 129, 293.

otrzymał ciepło topliwości = 35,8 kaloryj, Battelli¹⁾ zaś = 39,3 kaloryj. Eykmann²⁾ na podstawie badań kryoskopijnych otrzymuje dla paratolidyny = 38,6 kaloryj. Prawie tej samej liczbie powinno odpowiadać ciepło topliwości ortonitrofenolu.

4. Mieszankiny tymolu i benzofenonu przedstawiają przykład ciał prawie izokryoeicznych. Tymol $C_{10}H_{14}O$, $M = 150$ topi się w 49° , benzofenon $C_{13}H_{10}O$, $M = 182$ topi się w $48,5^{\circ}$, mieszaniny ich jednak zachowują się o wiele inaczej, niż mieszaniny poprzednio badane. Wspólny punkt przecięcia musi tu leżeć dość nisko, poniżej nawet 0° , gdyż tu z tych dwóch ciał otrzymujemy szereg mieszanin płynnych. Oto otrzymane rezultaty:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t ^o topliwości
	$C_{13}H_{10}O$	$C_{10}H_{14}O$	$C_{13}H_{10}O$	$C_{10}H_{14}O$	
1	100	0	100	0	48,5 ^o
2	94,72	5,28	93,69	6,31	45,8
3	89,79	10,21	87,50	12,50	40,5
4	84,65	15,35	82,01	17,99	38,5
5	79,66	20,34	76,39	23,61	35 ^o
6	69,96	30,04	65,75	34,25	płyn
7	59,05	40,95	54,34	45,66	płyn
8	50,29	49,71	45,65	54,35	płyn
9	39,80	60,20	35,32	64,68	płyn
10	26,65	73,35	23,15	76,85	39,2 ^{o?}
11	20,22	79,78	17,02	82,98	41,2
12	15,68	84,32	13,27	86,73	44
13	12,53	87,47	10,58	89,42	45,7
14	7,57	92,43	6,27	93,73	47,4
15	0	100	0	100	49 ^o

Powyższe wyznaczenia nie są dość pewne, benzofenon i tymol bowiem nie posiadają stałych punktów topliwości. Sądząc jednak z biegu początku prostych można oczekiwać przecięcia ich mniej więcej w pośrodku skali procentowej, co dość dobrze odpowiada otrzymanym rezultatom. Przecięcie to powinno wypaść koło 0° , gdyż mieszanina 8 jest płynną i w 0° .

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie. 1889. III. 204.

²⁾ Ibidem p. 209.

5. Mieszanina mentolu i kamfory. Mentol $C_{10}H_{20}O$, $M=156$, topi się w 43° , kamfora $C_{10}H_{16}O$, $M=152$, topi się w 175° , przedstawiają zatem przykład ciał allokryocicznych. Dla tych dwu ciał zauważył p. Dobrzyński, iż dają one mieszaninę płynną. Podczas badania punktów topliwości mieszanin tych ciał, otrzymałem rezultaty:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	$C_{10}H_{20}O$	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{20}O$	$C_{10}H_{16}O$	
1	0	100	0	100	175°
2	4,00	96,00	3,89	96,11	163,5
3	7,54	92,46	7,36	92,64	155
4	11,74	88,26	11,46	88,54	142
5	23,72	76,28	23,27	76,73	108
6	30,22	69,78	29,65	70,35	96
7	45,45	54,55	44,92	55,08	48
8	49,82	50,18	49,15	50,85	36
9	50,13	49,87	49,46	50,54	34,5
10	54,14	45,86	53,46	46,54	19°
11	64,73	35,27	64,16	35,84	płyn
12	75,00	25,00	74,57	25,43	22,5
13	80,00	20,00	79,65	20,35	28,7
14	86,55	13,45	86,29	13,71	34,5
15	91,93	8,07	91,75	8,25	36,3°
16	94,93	5,07	94,54	5,46	39,6
17	100,00	0	100,00	0	43

Przedstawiając te rezultaty graficznie, otrzymuje się dwie proste, które powinnyby się przeciąć koło 60% mentolu i 40 procent kamfory, co się zgadza istotnie, gdyż mieszanina 11 jest płynną. Dla kamfory na wartość Γ otrzymują się dość stałe, dla mentolu zaś na Γ' otrzymuje się wartości bardzo zmienne, od 218° do 541° , co wymaga pod tym względem jeszcze dalszego badania.

6. Mieszaniny kwasu chlorooctowego i kamfory. Kwas chlorooctowy $C_2H_3ClO_2$, $M=94,5$ topi się w 63° , kamfora $C_{10}H_{16}O$, $M=152$ topi się w 175° . Mieszaniny obu tych ciał dają rezultaty następujące:

	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	C ₂ H ₃ ClO ₂	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₂ H ₃ ClO ₂	C ₁₀ H ₁₆ O	
1	0,00	100	0,00	100	175°
2	14,97	85,03	22,03	77,97	106
3	19,97	80,03	28,62	71,38	75
4	24,97	75,03	34,87	65,13	40
5	30,02	69,98	40,87	59,13	płyn
6	39,89	60,11	51,58	48,42	"
7	47,38	52,62	59,15	40,85	"
8	50,60	49,40	62,20	37,80	"
9	55,74	44,26	66,93	33,07	"
10	59,83	40,17	70,57	29,43	23,1
11	64,75	35,25	74,78	25,22	27,5
12	72,64	27,36	81,01	18,99	33
13	75,00	25,00	82,86	17,14	35,5°
14	79,03	20,97	85,83	14,17	39,3
15	82,16	17,84	88,12	11,88	41
16	86,35	13,65	91,12	8,88	42,7
17	89,77	10,23	93,40	6,60	44,2
18	91,37	8,63	94,42	5,58	46
19	94,75	5,25	96,71	3,29	46,2
20	97,38	2,62	98,37	1,63	47,8
21	99,66	0,34	99,81	0,19	50,5
22	100,00	0,00	100	0	63°

Otrzymują się i w tym razie dwie proste, pomimo, że stosunek mieszanin płynnych zmienia się w dość obszernych granicach. Kwas chlorooctowy wskazuje tu anormalność, na którą już na innem miejscu zwróciłem uwagę¹⁾. Anormalność ta polega na tem, że kwas chlorooctowy występuje w mieszaninach z punktem topliwości 52°, a nie 63°, które to zjawisko już poprzednio obserwowano i ostatecznie wytłumaczono przez przyjęcie dla tego kwasu istnienia dwu odrębnych odmian izomerycznych.

7. Mieszaniny mentolu i chloralhydratu przedstawiają przykład jeszcze bardziej interesujący, raz, że granice płynności mieszanin są o wiele obszerniejsze, niż w poprzedniej tablicy, przez co otrzymuje się bardzo wiele mieszanin płynnych, nie krzepnących nawet w 0°, a powtóre, że tu dla mentolu na wartość Γ otrzymuje się liczby

¹⁾ Kosmos 1893, 50.

o wiele mniejsze i stałsze, niż w kombinacjach mentolu z kwasem chlorooctowym. Mentol $C_{10}H_{20}O$, $M = 156$ topi się w 43° , chloralhydrat $C_2Cl_3H_3O_2$, $M = 165,5$ topi się w $56,5^\circ$; mieszaniny obu tych ciał dają następujące rezultaty:

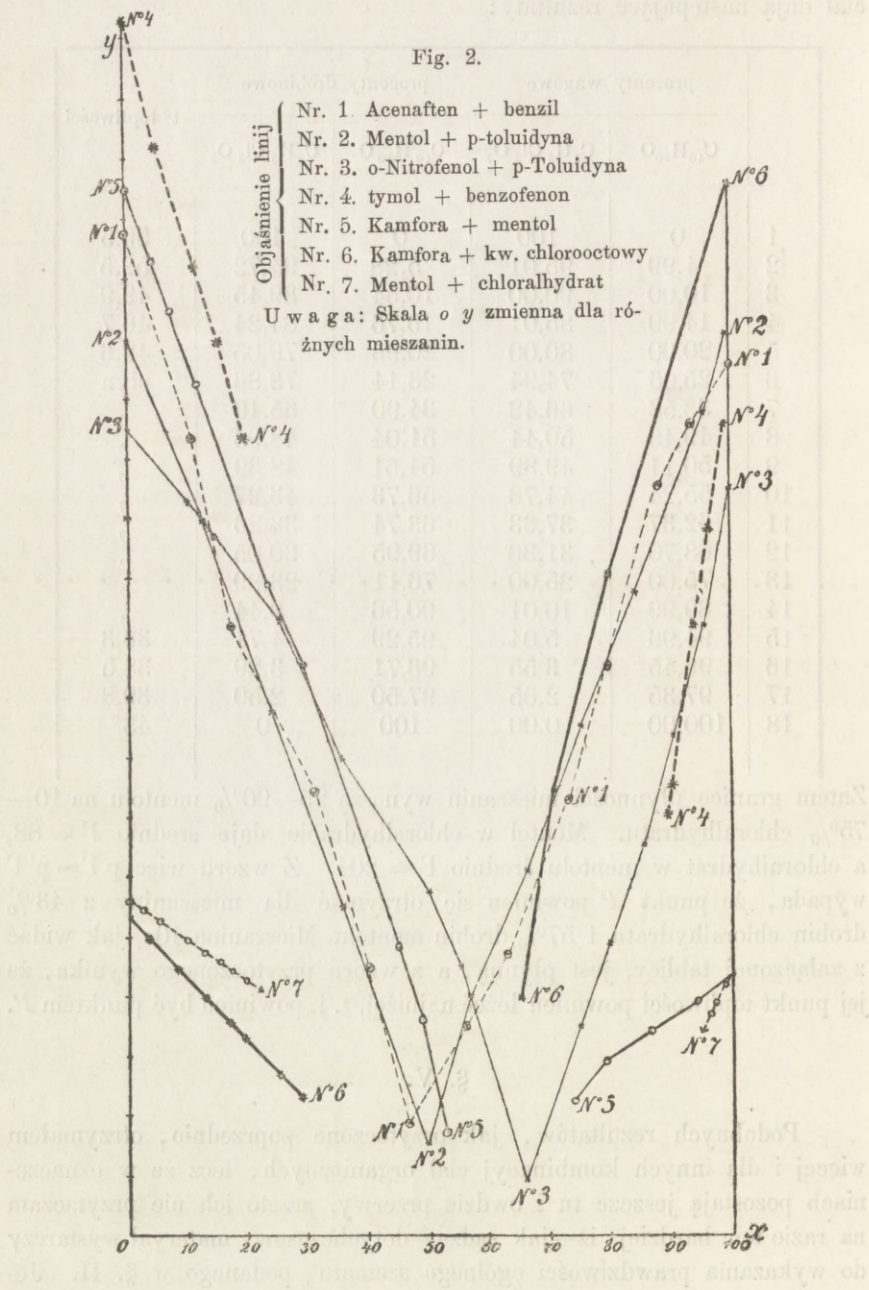
	procenty wagowe		procenty drobinowe		t° topliwości
	$C_{10}H_{20}O$	$C_2H_3Cl_3O_2$	$C_{10}H_{20}O$	$C_2H_3Cl_3O_2$	
1	0	100	0	100	56,5°
2	4,99	95,01	5,28	94,72	52,5
3	10,00	90,00	10,54	89,45	49,9
4	14,99	85,01	15,76	84,24	46,7
5	20,00	80,00	20,95	79,05	42,6
6	25,06	74,94	26,14	73,86	płyn
7	33,58	66,42	34,90	65,10	"
8	49,46	50,44	51,04	48,96	"
9	50,11	49,89	51,61	48,39	"
10	55,24	44,76	56,73	43,27	"
11	62,37	37,63	63,74	36,26	"
12	68,70	31,30	69,95	30,05	"
13	75,00	25,00	76,11	23,89	"
14	89,99	10,01	90,56	9,44	"
15	94,96	5,04	95,29	4,71	36,3
16	96,45	3,55	96,71	3,29	38,5
17	97,35	2,65	97,50	2,50	39,8
18	100,00	0,00	100	0	43°

Zatem granice płynności mieszanin wynoszą 25—90% mentolu na 10—75% chloralhydratu. Mentol w chloralhydracie daje średnio $\Gamma = 88$, a chloralhydrat w mentolu średnio $\Gamma = 204$. Z wzoru więc $p\Gamma = p'\Gamma'$ wypada, że punkt P powinien się otrzymać dla mieszaniny z 43% drobin chloralhydratu i 57% drobin mentolu. Mieszanina 10a, jak widać z załączonej tablicy, jest płynną, a z wzoru przytoczonego wynika, że jej punkt topliwości powinien leżeć najniżej, t. j. powinien być punktem P .

§. V.

Podobnych rezultatów, jak przytoczone poprzednio, otrzymałem więcej i dla innych kombinacji ciał organicznych, lecz że w oznaczeniach pozostają jeszcze tu i owdzie przerwy, przeto ich nie przytaczam na razie tem bardziej, iż—jak sędzę—dotychczasowy materiał wystarczy do wykazania prawdziwości ogólnego szematu, podanego w §. II. Je-

żeli weźmiemy na uwagę oznaczenia Miatli'ego i do nich dodamy moje, otrzymamy, że szemat ten stwierdza się na 10 systemach różnych ciał



organicznych, że powtarza się on na mieszaninach $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ i na aliazach $\text{Pb} + \text{Sn}$. Początki prostych dla metali zarysowują na większą skalę w ostatnich czasach wymienieni Heycock i Neville. Pominąwszy zatem wyjątki, które ostatecznie i tu zajść mogą, nie stoi nic na przeszkodzie, aby postawiony przezemnie szemat uważać istotnie za ogólny, pomimo, że w zestawieniu otrzymanych przezemnie rezultatów, dla niektórych systemów ciał nie wyznaczono punktu przecięcia P (Fig. 2).

Na podstawie tego ogólnego szematu można wytłumaczyć wiele zjawisk, które do dziś były niewytłumaczone i w myśl powyższego szematu należy też prowadzić dalsze badania nad punktami topliwości metali, mieszanin i t. d. W myśl też powyższego szematu należałoby stwierdzić dawniejsze wyznaczenia punktów topliwości mieszanin, dających w rezultacie nie proste, lecz linie krzywe.

Mam tu na myśli dawniejsze wyznaczenia punktów topliwości mieszanin wyższych kwasów tłuszczowych, wykonane przez Heintz'a. Wiadomem jest, że surowiec, stal, żelazo mają różną zawartość węgla i właśnie tem łatwiej są topliwe, im więcej, naturalnie do pewnych granic, węgla zawierają. Ostatnie pomiary temperatury topliwości tych ciał sprawdzają ten fakt zależności, co każe wnioskować, że powyższe ciała nie są niczem innym, jak tylko roztworami. Przez dodanie do żelaza niklu, chromu, wolframu, glinu i t. d., metal staje się łatwiej topliwym, li tylko na tej podstawie, że mamy tu do czynienia z roztworem, z prawem Blagden'a. Nawet przez dodanie do metali pewnych ciał, pod względem technicznym nie mających żadnej wartości, następuje polepszenie pierwotnego metalu, już to ze względu na jego lejsność, już to na wytrzymałość. Przemawiają zatem n. p. wyroby mitisowe, metal delta, brzozy krzemowe, fosforowe i t. d.

Nie ulega wątpliwości, że w bardzo wielu razach, czego dotąd nie przypuszczano, mamy do czynienia z roztworami. Przy stopieniu n. p. $\text{SiO}_2 \text{ K}_2 + \text{SiO}_2 \text{ Na}_2$ może następować tylko rozpuszczanie jednego ciała w drugim, może zachodzić obniżenie temperatury topliwości jednego składnika przez drugi w myśl postawionego szematu. Podczas stapiania n. p. w hutach szklanych związku: $x(\text{SiO}_2) \cdot x'(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot x''(\text{CaO}) \cdot x'''(\text{K}_2\text{O})$ ze związkiem $z(\text{SiO}_2) \cdot z'(\text{F}_2\text{O}_3) \cdot z''(\text{BaO}) \cdot z'''(\text{Na}_2\text{O})$ także nic innego nie będzie zachodzić, jak tylko proste rozpuszczanie się jednego ciała w drugim i obniżenie odpowiednie punktu topliwości. Jeżeli weźmiemy na uwagę n. p. $x(\text{SiO}_2) \cdot z(\text{K}_2\text{O})$ i $x'(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot z'(\text{K}_2\text{O})$ lub dalej $(\text{PbO})x$ i $(\text{SnO}_2)x'$, to podczas topienia ich następuje rozpuszczanie jednego ciała w drugim, a także obniżenie punktu topliwości jednego składnika przez drugi. Dziś wiele przypadków z dziedziny metalurgii, ceramiki,

przemysłu szklarskiego i t. p., których dawniej nie umiano wytłumaczyć, a przypisywano jakiemś odrębnemu stanowi fizycznemu danych ciał, da się z łatwością podciągnąć pod teorię roztworów i równie łatwo wytłumaczyć. Praktyka ceramiczna dziś już daje wiele dowodów prawdziwości powyższych przypuszczeń — pomimo to, zamierzam pod tym względem dalej rzecz badać.

