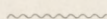


O świeceniu podczas krystalizacyi.

Napisał

Ernest Bandrowski.



Rzecz przedłożona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. d. 13 kwietnia 1896 r.



W poprzedniej rozprawie ¹⁾ udowodniłem, że przypuszczenie Rosego, jakoby przyczyną świecenia niektórych ciał podczas krystalizacyi było przejście odmiany bezpostaciowej w krystaliczną, nie ma żadnej podstawy, że wogóle bezpostaciowość i krystaliczność danego związku, jako też jego wielopostaciowość nie stoją w żadnym przyczynowym związku ze zjawiskiem krystalizacyi świetlnej. Badane przypadki świecenia arseniku i siarkanu potasowo sodowego dozwalały raczej przypuszczać, iż przyczyną zjawiska jest reakcyja chemiczna.

W niniejszej pracy przedkładam dalsze fakta odnoszące się do tej kwestyi. Rozszerzają one zakres zjawiska, udowadniają ponownie nieprawdziwość hipotezy Rosego, oraz odsłaniają nowe niejako strony zjawiska, przedtem nie zauważone.

Świecenie azotanu strontowego $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

O świeceniu azotanu strontowego znajdują się w literaturze dwie, dziś prawie wyszłe z obiegu wzmianki. Gmelin notuje w swoim Handbuch der theor. Chemie Bd. I str. 103, że Pfaff obserwował iskry podczas

¹⁾ Rozprawy Wydz. matem.-przyrod. Tom XXX.

Rozprawy Wydz. mat.-przyr. T. XXX.

krystalizacji azotanu strontowego w roztworze wodnym, że jednak tego doświadczenia nie zdołał powtórzyć. W r. 1836 podaje Stieren w *Pharmac. Centrblt.* na str. 400, że azotan strontowy świeci tylko podczas wydzielania się z roztworów kwaśnych (kw. azotowego), nigdy zaś z roztworu wodnego. Te wzmianki przytacza Rose ¹⁾ w swej rozprawie dodając, że „mit der salpetersauren Strontianerde habe ich in dieser Hinsicht keine Versuche angestellt“. Od tego czasu zaginęła w literaturze chemicznej wszelka wieść o świeceniu azotanu strontowego, co tem więcej może zadziwiać, że azotan strontowy należy do preparatów fabrycznie otrzymywanych, nie brakło więc sposobności do stwierdzenia tego spostrzeżenia.

Moje wielokrotne doświadczenia wykazały co następuje: 1) Azotan strontowy świeci podczas krystalizacji z roztworu wodnego miernie stężonego zupełnie tak samo, jak siarkan potasowo-sodowy. 2) Wśród tych samych objawów wydzielają się dalsze kryształki azotanu strontowego z ługu poksztaltnego, poprzednio podparowanego. 3) Tymi samymi kryształami azotanu strontowego można wywoływać dowolnie razy zjawisko świecenia. 4) Większe ilości kwasu azotowego znoszą świecenie w zupełności. 5) Podczas świecenia azotanu strontowego daje się zauważyć ten sam trzask i szmer, co podczas świecenia siarkanu potasowo-sodowego i arseniku.

Świecenie fluorku sodowego NaFl.

Berzelius zauważył przypadkiem, że podczas powolnego parowania wodnego roztworu fluorku sodowego pojawiają się iskry; atoli zjawiska tego nie umiał ponownie wywołać. Nie lepiej powiodło się Rosemu, który pisze: ¹⁾ „obgleich ich einmal dieselbe (t. j.: Lichterscheinung) bemerkt habe, so ist es mir jetzt noch nicht möglich, die Bedingungen anzugeben, unter welchen dieselbe sich bestimmt zeigen muss“. W ten sposób zajmujące spostrzeżenie Berzeliusa znikło z widnokregu naukowego pomimo, że nie łatwiejszego, jak powtórzyć proste doświadczenie Berzeliusa, aby się przekonać o prawdziwości jego spostrzeżenia.

Stężony roztwór wodny fluorku sodowego świeci podczas bardzo powolnego parowania, najlepiej na dużej łaźni wodnej podgrzewanej płomykiem lampki Bunsena, długim na jeden cm. Najstósowniejsza temperatura roztworu wynosi, jak to liczne próby wykazały, 45—50°. Świecenie zaczyna się z chwilą wydzielania się pierwszych kryształków,

¹⁾ Pog. An. 52 str. 585.

dochodzi wkrótce do maximum, poczem zmniejsza się i kończy wraz z wyparowaniem roztworu pojedynczemi, coraz rzadziej pojawiającemi się iskrami.

Zjawisko świecenia można wywoływać z jedną i tą samą ilością fluorku sodowego dowolnie często, można je przerywać, silniej podgrzewając roztwór lub go oziębiając, można je spotęgować, a nawet, — gdy niema wywołać — dmuchając silnie na powierzchnię roztworu. Zauważyłem również, że roztwory fluorku sodowego, parując zwolna w powietrzu w zwyczajnej temperaturze, rozświecają się od czasu od czasu do czasu pojedynczemi iskrami.

Szczególniejsze zjawisko można zauważyć, gdy po odparowaniu roztworu naleje się na wilgotne jeszcze, ale już nie świecące kryształy nieco zimnej wody. Kryształki roziskrzają się nagle, wyrzucając z siebie niezliczone, jakby utajone iskry. To zjawisko trwa niekiedy kilka godzin i pojawia się ponownie po dolaniu nowych ilości wody. Czy mamy przed sobą przypadek t. zw. *lyoluminescencji* t. j. *luminescencji* podczas i wskutek rozpuszczania? Przypadków tego rodzaju nie znano dotychczas; dopiero Wiedemann i Schmidt w niedawno ogłoszonej rozprawie¹⁾ przytaczają *lyoluminescencję* brunatnej soli kuchennej, wytwarzającej się pod wpływem promieni katodowych. Przyczyna tego zjawiska nie jest wiadoma, w każdym razie jednak świecenie fluorku sodowego pod wpływem wody nie jest zjawiskiem analogicznym. Skłaniam się raczej ku przypuszczeniu, że jest to zjawisko takie samo, jak świecenie wielu ciał podczas tarcia, pocierania pręcikiem szklanym, uderzania, zmiany w temperaturze i t. d.

Doświadczenia z wynikiem ujemnym.

Pragnąc nagromadzić jak najwięcej faktów świecenia ciał podczas krystalizacji, badałem rozliczne ciała w rozmaity sposób i w najrozmaitszych warunkach. Przyznać atoli muszę, że wynik tych nie trudnych wprawdzie, ale bardzo mozolnych doświadczeń jest dotychczas ujemny. Przytaczam je pokrótce nietylko dla całości rzeczy, ale także dlatego, iż w nich może się znaleźć wskazówka dalszego postępowania. Nasamprzód wspomnę o moich doświadczeniach z chromianami potasowców, które według Rosego należą do ciał świecących.

Pierwotną hipotezę swoją, o której w poprzedniej rozprawie niejednokrotnie wspominałem, uzupełnił Rose później nową, streszczającą

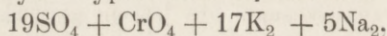
¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. Bd. XVIII str. 529 i Wiedemanus Annal. 54, 604.

się w tem, że wszystkie ciała równowielopostaciowe, jeżeli tylko istnieją w odmianie także bezpostaciowej, mogą i powinny świecić podczas krystalizacji. Tę tezę dowodzi on za pomocą licznych doświadczeń z chromianami i selenianami potasowców, równopostaciowymi z odpowiednimi siarkanami, doświadczeń, uwieńczonych prawie zawsze dodatnim wynikiem. Ciała owe, względnie ich sole złożone, świeciły Rosemu podczas krystalizacji z rozczywnów wodnych w tych samych warunkach i zupełnie tak samo, jak siarkan potasowo sodowy, lub arsenik. Rozpatrzymy kolejno te ujemne doświadczenia.

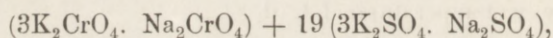
1. Równe ilości chromianu potasowego i siarkanu sodowego stapia Rose nad dmuchawką, następnie oziębia szybko, w końcu rozpuszcza bezpostaciowy stop w gorącej wodzie aż do nasycenia. Podczas krystalizacji pojawiają się iskry bardzo obfite o tem samym natężeniu, co podczas krystalizacji siarkanu potasowo-sodowego. Wydzielone kryształy wyglądają jak kryształy owego siarkanu złożonego; niektóre mają skład:

$$\%SO_4 = 54.7, \quad \%CrO_4 = 3.6, \quad \%K_2 = 37.8, \quad Na_2 = 6.8;$$

inne zawierają znacznie więcej SO_4 , bo do $\%57.6$. Liczby te dowodzą przedewszystkiem, że wydzielone w tym przypadku kryształy miały skład zmieniony, nie były przeto jednolitymi ciałami, zawierały przedewszystkiem siarkany, a tylko mało chromianów. Z powyższych bowiem liczb odsetkowych wyprowadza się stosunek drobinowy:



który odpowiada wzorowi:



z czego wynika, że owe kryształy zawierały w 100 częściach 94.5% siarkanów, a tylko 5.5% chromianów. Wobec tego niepodobna zjawisko świecenia odnosić w tym przypadku do chromianów; pochodzi ono od siarkanów i to od siarkanu potasowo-sodowego $2K_2SO_4. Na_2SO_4$, jedyne w ogólności siarkanu potasowo-sodowego istniejącego lub wydzielającego się w tych warunkach z rozczywnu wodnego. Gdy jednakże analizy Rosego wskazują na siarkan wzoru $3K_2SO_4. Na_2SO_4$, który według moich badań wcale nie istnieje, przeto nasuwała się wątpliwość, czy w ogólności rzecz ma się tak, jak Rose opisuje i dlatego wykonałem następujące doświadczenie: a) Równe ilości chromianu potasowego i siarkanu sodowego gotowałem przez dłuższy czas z wodą, a po odgotowaniu aż do krystalizacji, pozostawiłem w spokoju. Doświadczenie to powtarzałem kilkakrotnie, zawsze z tym samym skutkiem. Świecenia nie było żadnego; wydzielone kryształy zawierały:

$$\%SO_4 = 57.33, \quad \%CrO_4 = 2.52.$$

Z liczb tych nie można wyprowadzić wzoru chemicznego, w czem leży dowód, że kryształy owe nie są jednolitym związkiem chemicznym, tylko mieszaniną, której skład zmienia się stosownie do warunków krystalizacji, a więc większego lub mniejszego stężenia roztworu. Mógł zatem Rose natrafić przypadkowo na warunki, które sprzyjały wytworzeniu się siarkanu potasowo-sodowego $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ w prze-ważnej części i wtedy mógł zauważyć jego świecenie, nigdy zaś w tych warunkach świecenie chromianów.

2. Rose przytacza jednak liczne doświadczenia, w których świeciły istotnie chromiany, a mianowicie chromian potasowo-sodowy wzoru $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$. I tak stapia on 2 części dwuchromianu potasowego z jedną częścią węglanu sodowego, rozpuszcza stop w gorącej wodzie aż do nasycenia i powolnie oziębia. Wydzielające się kryształy silnie świecą i mają skład:

$$\%CrO_4 = 63.1, \quad \%K_2 = 30.19, \quad \%Na_2 = 6.24,$$

a więc skład odpowiadający wzorowi $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$. To doświadczenie powtarzałem w rozmaity sposób bardzo często. Wynik był zawsze ujemny. Kryształy nie świeciły nigdy, jakkolwiek zawsze miały skład objęty wzorem $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$. Przytaczam nadto następujący szereg doświadczeń:

Czyste chemicznie chromiany: potasowy K_2CrO_4 i sodowy Na_2CrO_4 w stosunkach:

3 K_2CrO_4	:	1	Na_2CrO_4 ,
3 "	:	1.5	" ,
3 "	:	2	" ,
3 "	:	2.5	" ,
3 "	:	3	" ,

gotowałem w roztworach wodnych aż do krystalizacji. Wydzielające się kryształy nie świeciły nigdy, zawierały zaś zawsze tę samą ilość $\%CrO_4$ (62.3, 62.4, 62.5, 62.5, 61.8) zgodną z wzorem $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$; ten bowiem wymaga 62.3% CrO_4 .

Stąd wnoszę, że chromiany potasowy i sodowy podobnie, jak siarkany, tworzą sól złożoną, która wytwarza się już w roztworach wodnych i ma zawsze wzór $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4$, nigdy atoli podczas krystalizacji nie świeci, nadto że chromiany potasowe nie należą do ciał świecących podczas wydzielania się z roztworów. Tem samym upada hipoteza dodatkowa Rosego o świeceniu ciał równo-postaciowych. Na jakiej podstawie opiera się obserwacja Rosego, wręcz odmienna od mojej, nie umiem wytłomaczyć.

3. Rose obserwował także zjawisko świecenia podczas krystalizacji stopu jednakowej liczby drobin selenianu potasowego i siarkanu sodowego. Wydzielone kryształy zawierały:

$$\%SO_4 = 53.80, \%SeO_4 = 5.44, \%K_2 = 34.34, \%Na_2 = 7.06,$$

t. zn. składały się przeważnie z siarkanu potasowo-sodowego i mogły z tego powodu świecić a nie z powodu selenianów. — Doświadczeń osobnych nie przedsięwziąłem z powodu kosztowności preparatów selenowych.

4. Dalsze obserwacje wykonywałem równolegle w trojaki sposób a to: 1) podczas swobodnej krystalizacji wskutek a) oziębiania, b) bardzo powolnego parowania rozczywnów wodnych i 2) podczas wydzielania się ciał rozpuszczonych przez dodanie odpowiednich odczynników, o ile się to dało. Odczynnikami takimi były najczęściej stężone kwasy. — Oto wyniki:

Nie świecą w żadnym przypadku: LiFl, LiCl, LiBr, LiJ, NaBr, NaJ, KFl, KJ, NH_4Cl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, K_2SeO_4 (według Rosego), Ag_2SO_4 , $KHSO_4$, $NaNO_3$, KNO_3 , $(NH_4)NO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $PbCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2 , — i $KClO_3$.

Badałem także raptowną krystalizację niektórych ciał z rozczywnów przesyconych, a to w celu przekonania się, czy przypadkiem sam akt szybkiej krystalizacji nie jest przyczyną świecenia. Wielokrotne próby uskutecznione z siarkanem sodowym $Na_2SO_4 + 10H_2O$, azotanem wapniowym $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$, bromkiem sodowym $NaBr + 2H_2O$ i octanem sodowym $Na(C_2H_3O_2) + 3H_2O$ dały zawsze wynik ujemny.

Wypada mi w końcu wspomnieć o doświadczeniach z jodkiem rtęciowym. Sól ta istnieje w dwu odmianach krystalicznych: czerwonej i żółtej, przechodzących w siebie wzajemnie; odmiana czerwona staje się żółtą podczas ogrzewania, a żółta czerwoną podczas oziębiania, pocierania i t. d.; w ostatnim przypadku wydziela się ciepło. Zdawało mi się przeto, że jeżeli w myśl Rosego nie tylko ciepło ale i światło może być przejawem tych zmian energii, jakie się uskuteczniają podczas wzajemnej przemiany równokształtnych odmian jednego i tego samego ciała, mogłoby lub powinnyby się pojawić światło podczas przekształcania się odmian jodku rtęciowego, zwłaszcza odmiany żółtej na czerwoną. Wynik atoli wielu doświadczeń był zawsze ujemny.

Przegląd i zestawienie dotychczasowych wyników.

Dotychczas znamy 7 ciał, świecących w rozmaitych warunkach podczas krystalizacji a mianowicie:

Fluorek sodowy NaFl,
 Chlorek sodowy NaCl,
 Chlorek potasowy KCl,
 Bromek potasowy KBr,
 Bezwodnik arsenawy As_2O_3 ,
 Siarkan potasowo-sodowy $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$,
 Azotan strontowy $Sr(NO_3)_2$.

Stosownie do warunków świecenia można te ciała zestawić w następujących trzech gromadach:

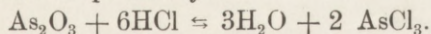
I Gromada: Chlorek sodowy, chlorek i bromek potasowy świecą tylko podczas wydzielania się z roczynów wodnych po dodaniu wysoku lub kwasu solnego, względnie bromo-wodorowego.

II Gromada: Bezwodnik arsenawy świeci tylko podczas krystalizacji z roczynów zakwaszonych, najlepiej z rozcieńczonego kwasu solnego.

III Gromada: a) Siarkan potasowo-sodowy i azotan strontowy świecą tylko podczas powolnej krystalizacji z roczynów wodnych wskutek oziębiania; b) fluorek sodowy świeci tylko podczas powolnego parowania roczynu wodnego.

Z porównania tych trzech gromad wynika przedewszystkiem, że warunki świecenia są różne i właściwe dla pojedynczych ciał. Związki, które świecą podczas swobodnej krystalizacji wskutek oziębiania, nie świecą podczas takiejże krystalizacji wskutek parowania; arsenik znowu świeci tylko w roczynach kwaśnych, podczas gdy dla innych ciał środowisko krystalizacji musi być obojętne.

Świecenie arseniku w roczynach kwaśnych i zachowanie się arseniku względem kwasów z jednej a soli arsenawych względem wody z drugiej strony pozwalały wysnuć z pewnem prawdopodobieństwem wniosek, że reakcyja chemiczna jako taka może być powodem zjawiska świecenia; u arseniku n. p. reakcyja:



Ale doświadczenia z azotanem strontowym, fluorkiem sodowym, a do pewnego stopnia z siarkanem potasowo-sodowym, w których o właściwych reakcyjach chemicznych niema mowy, przypuszczeniu powyższemu albo zupełnie przeczą, albo też ograniczają je do pewnych specjalnych przypadków.

Możnaby tu wprawdzie przypuścić, jak to czyni Prof. Dr. Kreutz ¹⁾, że tą reakcyją chemiczną, powodującą zjawisko jest łączenie się z wodą, wytwarzanie wodników, a to także z uwagi, że wszystkie owe przy-

¹⁾ Kreutz, Bulletin internat. der Akad. d. Wiss. in Krakau 1896, März,

padki świecenia odbywają się jak dotąd tylko w roztynach wodnych i że niektóre ze związków świecących n. p. chlorek potasowy, sodowy azotan strontowy i t. d. mogą i wytwarzają wodniki (choć w innych warunkach, niż w warunkach omawianych doświadczeń) — to przecież faktem jest, że arsenik, fluorek sodowy, azotan strontowy wydzielają się podczas świecenia w stanie bezwodnym, a bromek sodowy, który po dodaniu wysoku opada z roztynu wodnego w postaci wodnika $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, nie świeci, i właśnie może z tego powodu.

Uwagi godną rzeczą jest natomiast wygląd zewnętrzny wydzielonych kryształów a nareszcie forma krystalizacji. Kryształy świecące są w roztynie zupełnie przezroczyste, najczęściej dobrze wykształcone i mają wejrzenie szkliste. Te cechy powtarzały się stale i tak często, że intuicyjnie niejako odgadywałem z wyglądu pierwszych kryształków że dane ciało świecić nie będzie. Ważniejszym wydaje się fakt, iż wszystkie ciała świecące, z wyjątkiem siarkanu potasowo-sodowego, którego forma krystalizacyjna nie jest dotąd znana, krystalizują się w układzie równoosiowym. Czy na tej podstawie można przypuszczać pewną przyczynową zależność między zjawiskiem świecenia a formą krystalizacji a więc sposobem grupowania się cząstek, trudno orzekać, tem więcej, że pomiędzy ciałami, które nie świecą podczas krystalizacji, znajdują się także należące do układu równoosiowego n. p. azotan barowy i ołowiawy, równokształtne z azotanem strontowym, fluorek potasowy i t. d. W każdym jednak razie jest to wskazówka do podjęcia nowych pod tym względem badań, jakkolwiek ciągle jeszcze nie mogą się pozbyć przypuszczenia, że przyczyna świecenia tkwi wewnątrz niejako roztynu i pozostaje w pewnym związku ze zmianami, jakich ciała doznają podczas rozpuszczania, a następnie podczas wydzielania się z roztynów ¹⁾.

¹⁾ Bandrowski, *Bullet. intern. d. Akad. d. Wiss in Krakau* 1894 Octob.

