

O świeceniu podczas krystalizacyi.

Przez

E. Bandrowskiego.

Rzecz przedłożona na posiedzeniu wydz. mat.-przyr. d. 4 marca 1895.



W literaturze chemicznej zapisane są od dawna przypadki świecenia ciał podczas krystalizacyi. Zebrał je wszystkie Henryk Rose w swych rozprawach p. t. *Über die Lichterscheinungen bei der Kristallisation*, pomieszczonych w *Annalen Poggendorffa* tomie 35 str. 481—485 i tomie 52 str. 443—464, oraz 585—600, a niektóre, jak świecenie bezwodnika arsenawego podczas krystalizacyi z kwasu solnego i siarkanu potasowego z roztworu wodnego, starał się Rose dokładniej zbadać i wyjaśnić. Wnioski wyprowadzone na podstawie tych badań utrzymują się dotąd — a więc po przeszło 60 latach — bez zmiany, tak dalece, że przeszły nawet do literatury podręcznej. Wnioski te są według Rosego następujące: 1) ciało musi istnieć co najmniej w dwu odmianach, z których jedna jest bezpostaciową; 2) ciało takie świeci tylko wtedy, gdy jego odmiana bezpostaciowa wydziela się z roztworów w postaci krystalicznej; 3) zjawisko świecenia jest przeto przejawem zmian molekularnych.

Wniosek drugi, w dzisiejszym stanie nauki nie ma żadnej podstawy; nie podobna bowiem przypuszczać, aby w roztworach mogły istnieć różne odmiany tego samego ciała. Tem samem inne wnioski Rosego tracą również grunt naukowy, co zresztą wykazują także moje doświadczenia nad świeceniem chlorków potasowego i sodowego podczas wydzielania z roztworów wodnych za pomocą kwasu solnego lub wyssoku.

Wobec tego zachodzi potrzeba powtórzenia doświadczeń i badań Rosego; one to tworzą treść niniejszej rozprawy.

Świecenie bezwodnika arsenawego.

Rose, opisując dokładnie zjawisko krystalizacji świetlnej bezwodnika arsenawego, mówi: „das starke Leuchten bei der Kristallbildung der arsenichten Säure habe ich nur wahrnehmen können, wenn ich glasartige Säure auf die oben erwähnte Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelte (t. zn. rozpuszczał w kwasie solnym). Behandelte ich sowohl die porcellanartige Säure, als auch die pulverförmige arsenichte Säure, welche durch Rösten der arsenikalischen Erze mittelst Sublimation gewonnen wird und unter dem Namen Giftmehl im Handel bekannt ist, mit Chlorwasserstoffsäure, so konnte ich beim langsamsten Erkalten entweder kein oder beim Schütteln des Kolbens nur ein sehr schwaches Leuchten bemerken, im letztern Falle wahrscheinlich, weil die porcellanartige Säure noch glasartige Säure enthielt. Aber immer war dies schwache Leuchten gar nicht mit dem starken zu vergleichen, das sich zeigte, wenn glasartige Säure angewandt wurde. Das Leuchten beim Ausschessen der Kristalle der arsenichten Säure scheint also dadurch zu entstehen, dass aus der Auflösung der glasartigen Säure dieselbe beim Kristallisiren sich in porcellanartige verwandelt“.

A dalej: „wird die porcellanartige Säure mit Chlorwasserstoffsäure auf die oben angeführte Weise und im angegebenen Verhältnisse behandelt und haben sich unter Lichtentwicklung nach vollständigem Erkalten die Kristalle abgeschieden, so kann man noch einmal ein Leuchten, bisweilen sogar ein starkes, hervorbringen, wenn man das Ganze noch einmal bis zum Kochen erhitzt und langsam erkalten lässt. Doch ist dieses Leuchten weit schwächer, als das erste und entsteht wohl nur daher, dass in der chlorwasserstoffsäuren Auflösung noch glasartige Säure aufgelöst enthalten war, die durch Kristallisiren das schwächere Leuchten hervorbrachte“.

Moje doświadczenia wykazały natomiast, że:

a) bezwodnik arsenawy, w którejkolwiek odmianie rozpuszczony w kwasie solnym, świeci podczas krystalizacji i to zawsze z jednakową siłą;

b) że świecenie odbywa się tylko w roztworach kwaśnych, jak w kwasie solnym, siarkowym, bromowodorowym; niema go zaś nigdy podczas krystalizacji którejkolwiek odmiany z roztworu wodnego lub zasadowego;

c) że po wyświeceniu się danego roztworu i ponownem rozpuszczeniu wydzielonych kryształków pojawia się podczas oziębiania i kry-

stalizacyi zjawisko świecenia w tej samej sile, co pierwotnie. Można je przeto z jedną i tą samą ilością bezwodnika wywoływać dowolnie często.

Doświadczenia moje wykazują przeto: 1) że obserwacye Rosego były niedokładne; 2) że zjawisko świecenia nie jest wynikiem przejścia bezpostaciowej odmiany bezwodnika arsenawego na krystaliczną, ani też 3) wynikiem krystalizacyi, wtedy bowiem nie byłoby zrozumiałem, dlaczego bezwodnik arsenawy nie świeci podczas krystalizacyi z rozczywnów obojętnych lub zasadowych.

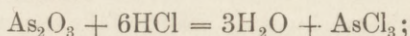
Wykluczwszy dawne przypuszczenia, pozostaje mi zapytać, jaką jest przyczyna zjawiska, czem tłumaczy się tak obfita przemiana energii.

Do rozjaśnienia tej kwestyi posłuży fakt stwierdzony przeze mnie, iż bezwodnik arsenawy świeci tylko podczas krystalizacyi z rozczywnów kwaśnych.

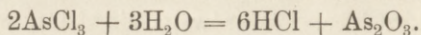
Pragnąc wykazać rolę kwasów w zjawisku, wykonałem następujący szereg doświadczeń: 15 gramów bezwodnika arsenawego rozpuściłem w 150 gramach wody, a stwierdziwszy ponownie, że rozczywn ten podczas oziębiania mimo obfitej krystalizacyi wcale nie świeci, dodawałem po kolei po 7·5 gr. kwasu solnego o c. wł. 1·12, coby odpowiadało około 1·5 gr. chlorowodoru, a stężywszy każdym razem rozczywn badany do ilości 150 gr. rozczywnika, obserwowałem krystalizacyą bezwodnika podczas oziębiania. Wyniki tych doświadczeń są następujące:

Doświadczenie.	Rozczywn 15 gr. As_2O_3 .		Chlorowodor.	Rodzaj świecenia.
	Woda	+ Kw. solny.		
1	150	—	—	nie świeci;
2	142·5	7·5	1·5	nie świeci;
3	135	15·0	3	nie świeci;
4	127·5	22·5	4·5	świeci słabo dopiero po oziębieniu i silnem wstrząsaniu;
5	120	30	6	jak w dośw. 4, tylko nieco silniej;
6	112·5	37·5	7·5	jak w dośw. 5, tylko nieco silniej;
7	105	45	9	świeci już w 50° i wcale silnie;
8	97·5	52·5	10·5	świeci dobrze już w 60° ;
9	90	60	12	świeci bardzo dobrze już w 70° — 60° ;
10	82·5	67·5	13·5	jak w dośw. 9;
11	75	75	15	świeci silnie;
12	67·5	82·5	16·5	świeci bardzo silnie;
13	60	90	18	świeci bardzo silnie;
14	52·5	97·5	19·5	świeci bardzo dobrze w 60° ;
15	45	105	21	jak w dośw. 14;
16	30	120	24	świeci znacznie słabiej i dopiero w 40° — 30° ; kryształków wydziela się mało;
17	25	135	25·5	świeci słabo dopiero w 30° ; kryształków wydziela się znowu mniej;
18	—	150	27	nie świeci; wydzieliło się zaledwie kilka kryształków.

Czegoż dowodzi ten szereg doświadczeń? Oto, że bezwodnik arsenawy świeci tylko w roztworach kwaśnych o pewnym stężeniu; że zbyt rozcieńczone lub zbyt stężone roztwory nie sprzyjają zjawisku, do którego wywołania potrzebne są kwas i woda w pewnym stosunku. Na tej podstawie wyprowadzam wniosek, że zjawisko świecenia towarzyszy a raczej wynika z reakcyi chemicznych między bezwodnikiem arsenawym a chlorowodorem z jednej — a wodą z drugiej strony. Pierwszą może być tylko wytworzenie się soli arsenawej, w tym przypadku chlorku arsenawego według równania:



drugą zaś rozkład soli arsenawej, względnie chlorku arsenawego pod wpływem wody na chlorowódor i bezwodnik arsenawy:



Ta ostatnia reakcyja mogłaby dać powód do przemian energii chemicznych na energią świetlną — w odpowiednich warunkach temperatury i stężenia roztworu.

Wnioski powyższe wydają mi się zupełnie słuszne także z powodu, że: 1) wiadomem jest, że podczas gotowania roztworów bezwodnika arsenawego z kwasem solnym ulatnia się chlorek arsenawy, a więc widocznie w roztworach tych się wytwarza, a 2) że chlorek arsenawy nie tylko rozkłada się podczas ogrzewania z wodą, ale że z jego roztworów wodnych wydziela się podczas oziębiania bezwodnik arsenawy, świecąc równocześnie z całą siłą. Wreszcie pewne — może przypadkowe — uzasadnienie powyższego przypuszczenia dostrzegam w powyższych 17 doświadczeniach, a mianowicie w doświadczeniach wykazujących najlepsze warunki świecenia; są to doświadczenia, w których stężenie blizkiem jest (nr. 11 i 13) lub zgadza się w zupełności (nr. 12) z ilością chlorowodoru, potrzebną do zupełnego przekształcenia 15 gr. bezwodnika arsenawego na chlorek arsenawy, t. j. z 16·5 gr. chlorowodoru.

Zjawisko świecenia przedstawia się w sposób następujący. Rozczyn bezwodnika arsenawego w 10—12% -ym kwasie solnym zaczyna świecić dopiero wtedy, gdy już pewna część kryształków osadziła się na ścianach naczynia. Z początku pojawiają się iskry dość rzadko, później w miarę oziębiania się roztworu coraz częściej, a w końcu odnosi się wrażenie, jakoby roztwór gotował się iskrami, mianowicie, gdy go wprawimy w ruch lub ochładzamy zimną wodą, a więc gdy powodujemy szybsze wydzielenie się kryształków. Całe naczynie rozświetla się silnym światłem, przy którym można odczytać dogodnie godzinę na zegarku. Iskry są wogólności slinę, ostre i krótkie i czynią w zupełności wraże-

nie iskier elektrycznych, tem więcej, że powodują właściwy szmer, trzask, przypominający małe wyładowania elektryczne. Szmeru tego nigdy nie zauważyłem podczas ciemnej krystalizacyi bezwodnika arsenawego np. z roztworu wodnego lub amoniakalnego.

Świecenie siarkanu potasowego.

Badania Rosego nad świeceniem siarkanu potasowego — bardzo obszerne i pod względem wykonania rozmaite — są zajmujące przede wszystkim z tego powodu, iż dowodzą, jak mylnie można badać i do jak mylnych dojść wniosków, gdy się narzuci niejako daną hipotezę rzeczywistym faktom. Rose stwierdza przede wszystkim, że czysty siarkan potasowy nie świeci podczas krystalizacyi — ale zaraz dodaje, że „dieser negative Erfolg konnte und musste erwartet werden aus den Resultaten, welche ich bei der arsenichten Säure erhalten hatte“, t. zn. z powodu, iż jest ciałem krystalicznym. I dlatego pisze dalej: „Ich suchte deshalb das schwefelsaure Kali in einem geschmolzenen, amorphen, glasartigen Zustand zu erhalten, indem ich es mit mehreren Salzen mengte. Das schwefelsaure Kali wird auffallend leicht schmelzbarer, wenn es mit Natronsalzen, namentlich mit schwefelsaurem Natron, gemengt wird Gleiche Atomgewichte beider Salze, also ungefähr 11. Gewichtsteile des schwefelsauren Kalis und 9 vom schwefelsaurem Natron geben ein leichtschmelzbares Gemenge. Die im Platintiegel geschmolzene Masse ist glasartig Man könnte sie für krystallinisch halten, aber sie ist es nicht Die Bruchstücke haben vollständigen glasigen Bruch. Durch das Mikroskop kann man sich vollständig überzeugen, dass die geschmolzene Masse nur glasartig, nicht krystallinisch ist“.

Otóż tę, po stopieniu, jak twierdzi, bezpostaciową masę, rozpuszczał Rose w wodzie gorącej i zauważył, że ze stężonego roztworu „die Bildung von jedem Kristalle ist mit einem starken Lichtfunken begleitet. Werden die erhaltenen Kristalle noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise behandelt, so bemerkt man bei der Kristallbildung nie eine Lichterscheinung“.

Doświadczenie powyższe powtarzałem jak najściślej według przepisu 5 razy i zawsze z jednakowym skutkiem, t. j.: 1) że po stopieniu mieszaniny 11 części siarkanu potasowego z 9 częściami siarkanu sodowego otrzymywałem masę — jak się było można spodziewać — zawsze krystaliczną, o strukturze krystalicznej, dostrzegalnej już gołym okiem; 2) że masa ta po rozpuszczeniu na gorąco w ilości wody, potrzebnej do otrzymania roztworu zupełnie nasyconego — a tak przypisuje Rose —

nigdy podczas krystalizacji nie świeciła. Rose podaje wprawdzie, że „die Lichterscheinung bei der Kristallisation des schwefelsauren Kalis kann aber in vielen Fällen nicht mit der Bestimmtheit hervorgebracht werden, wie die bei der Kristallisation der arsenichten Säure“, ale tłumaczy ten nowy szczegół, który w pierwszej linii dowodził, że zjawisko samo niedostatecznie jest zbadane — rozmaitemi mniej lub więcej szczęśliwymi przypuszczeniami. Nie brak oczywiście tu i owdzie słusznych spostrzeżeń; i tak np. zauważył on, że wydzielone podczas świecenia kryształki barwią płomień na żółto, że przeto zawierają siarkan sodowy, co go skłoniło do analizowania kryształów. Pokazało się, że odpowiadają one wzorowi $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$, chociaż znowu w innych przypadkach mają skład inny, a w każdym razie: „krystallisirte das Salz ohne Lichtentwicklung, so war der Schwefelsäuregehalt in demselben bedeutend grösser, es enthielt also mehr schwefelsaures Natron“.

Na tej uwadze — jak się pokaże — w części tylko usprawiedliwionej oparłem doświadczenia, które poniżej opisuję, zarzucając w zupełności ową fatalną teorię bezpostaciowości ciał świecących podczas krystalizacji tem więcej, że i w pracy Rosego znajduje się następujący ustęp: „Wenn schwefelsaures Kali und wasserhaltiges schwefelsaures Natron nicht zusammengeschmolzen, sondern mit Wasser längere Zeit gekocht werden und man darauf die filtrirte heisse Auflösung langsam erkalten lässt, so entsteht bisweilen eine schwache Lichterscheinung bei der Krystallisation“, tylko że „es sind indessen nur wenige Lichtfunken, die sich zeigen und die Lichterscheinung ist nicht mit der zu vergleichen, welche durch Krystallisation der Auflösung des geschmolzenen Salzes entsteht“.

Nasamprzód przekonałem się, iż, zgodnie z spostrzeżeniem Rosego, siarkan potasowy czysty nigdy nie świeci podczas krystalizacji z roztworu wodnego. Widocznie przeto jest do tego potrzebny siarkan sodowy.

Następnie starałem się znaleźć odpowiedź na pytanie, w jakim stosunku siarkan sodowy jest potrzebny i jaką jest jego rola w całym zjawisku.

W tym celu wykonałem cały szereg doświadczeń, rozpuszczając siarkan potasowy i sodowy w stosunkach:

I	1	gr. K_2SO_4	+	1	gr. Na_2SO_4
II	3·5	„	+	1	„
III	3	„	+	1	„
IV	2·5	„	+	1	„
V	2	„	+	1	„
VI	1·5	„	+	1	„
VII	1	„	+	1	„

i to w ten sposób, iż zacząłem od krystalizacji roztworu mieszaniny I, poczem rozpuszczałem ją ponownie, dodając siarkanu sodowego w ilości potrzebnej dla stosunku II, później dla stosunku III, następnie dla stosunków IV, V, VI i VII. Równolegle rozpuszczałem mieszaninę siarkanów według odrębnych stosunków oddzielnie, a w wydzielonych kryształach oznaczałem ilość SO_4 . Ten równoległy szereg doświadczeń uzupełniał przeto i kontrolował pierwszy szereg prób. Każdym razem wreszcie utrzymywałem jednakże stężenie roztworu, gotując go do chwili wydzielania się pierwszych kryształków. Wyniki tych doświadczeń są:

Stosunek		Szereg I.	Szereg II.	$\text{SO}_4\%$
$4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$		nie świeci	nie świeci	55·27%
3·5	" + Na_4SO_4	"	"	54·75 "
3	" + "	"	"	56·03 "
2·5	" + "	"	"	55·61 "
2	" + "	świeci	świeci	58·40 "
1·5	" + "	świeci	świeci	58·62 "
1	" + "	nie świeci	nie świeci	58·15, 58·26, 58·4

Jakież zatem wyniki są tych doświadczeń? Oto następujące:

1) W warunkach stężenia wyżej opisanych wydziela się z roztworu mieszaniny, sporządzonej według stosunków I — IV, czysty prawie siarkan potasowy, który wymaga 55·10% SO_4 ; z roztworów zaś mieszaniny w stosunku V i VI i VII kryształły, zawierające przeciętnie 58·5% SO_4 , co odpowiada wzorowi $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 2) Świecenie pojawia się tylko w doświadczeniu V i VI.

Wyniki te wskazują przeto dwa korzystne stosunki w składzie mieszaniny obu siarkanów, względnie ich roztworów, t. j. stosunek $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ i $1·5\text{K}_2\text{SO}_4 + 1\text{Na}_2\text{SO}_4$ (względnie $3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$).

Teraz zwróciłem się do dokładniejszego zbadania ostatnich trzech stosunków, wykonywając następujące doświadczenia:

Stosunek V, t. j. $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. a) Dwieście gr. siarkanu potasowego i 81·5 gr. siarkanu sodowego rozpuściłem w gorącej wodzie, roztwór stężałem aż do poczynającej się krystalizacji, a następnie pozostawiałem w ciemnym pokoju aż do zupełnego ostygnięcia. W temp. mniej więcej $80^\circ - 60^\circ$ zaczęły się pojawiać pierwsze iskry, które mnożyły się coraz więcej, w końcu po ostygnięciu roztworu zanikły. — Kryształki zawierały 58·6% SO_4 , zgodnie z wzorem $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$;

b) po wyświeceniu się roztworu rozpuszczono wydzielone kryształki ponownie w ługu poksztalnym. Roztwór świecił podczas oziębiania jak pierwiej; kryształki zawierały 58·7% SO_4 , zachowały przeto skład ten sam;

c) teraz odsączyłem wydzieloną sól, a ług poksztalny odparowałem aż do poczynającej się krystalizacji. — Podczas oziębiania pojawiło się

znowu świecenie, a wydzielone kryształy miały znowu skład $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$, zawierały bowiem 58·75% SO_4 . —

Stosunek VI. $1·5K_2SO_4 + 1Na_2SO_4$. a) Dwieście gr. siarkanu potasowego i 108·7 gr. siarkanu sodowego rozpuściłem w gorącej wodzie; roztwór stężony, do poczynającej się krystalizacji, pozostawał w ciemnym pokoju aż do ochłodzenia. Podczas oziębiania pojawiały się silne i obfite iskry. Kryształy zawierały 58·31% SO_4 , zgodnie z wzorem $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$; —

b) po wyświeceniu się kryształów rozpuszczałem je ponownie w ługu poksztalnym. Podczas oziębiania powtórzyło się zjawisko świecenia z tą samą, co pierwotnie siłą. Kryształki wydzielone miały znowu skład odpowiadający wzorowi $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$, zawierały bowiem 58·78% SO_4 ; —

c) wydzielone kryształy odsączono, a ług poksztalny stężono aż do poczynającej się krystalizacji. Podczas oziębiania nie było żadnego świecenia; kryształki mają skład ten sam, gdyż wykazują 58·80% SO_4 . —

Stosunek VII. $K_2SO_4 + Na_2SO_4$. 1) Stężony roztwór 200 gr. siarkanu potasowego i 163 gr. siarkanu sodowego nie świecił nigdy — wbrew twierdzeniom Rosego — podczas krystalizacji, chociaż kryształy zawierały zawsze (w czterech po sobie następujących doświadczeniach) 58·4, 58·6, 58·3, 58·5% SO_4 , t. j. ilość odpowiadającą wzorowi $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

2) Z rozcieńczonego roztworu powyższej mieszaniny wydzielają się owe kryształki, świecąc począwszy od 40°—30° (Znaleziono 58·6% SO_4).

~~~~~

Wyniki powyższych doświadczeń są przeto następujące:

1) Zawsze wydziela się sól złożona wzoru  $2K_2SO_4·Na_2SO_4$ , co wskazuje, że w warunkach powyższych doświadczeń tylko taka sól istnieje.

2) Zachodzi pewien związek między świeceniem a powyższą solą złożoną, gdy ani siarkan sodowy lub potasowy, ani też jakakolwiek inna sól złożona nie świeci podczas krystalizacji.

3) Zjawisko świecenia zależy także od roztworu. Jeżeli sól  $2K_2SO_4·Na_2SO_4$  krystalizuje się z własnego roztworu, świeci zawsze i bardzo silnie (Dośw. V. a, b, c); jeżeli natomiast wydziela się z roztworu siarkanu sodowego — to świeci tylko wówczas, gdy roztwór ten jest rozcieńczony (Dośw.: VI. 1, 2 i VII. 2). Można zatem twierdzić, że zjawisko zależy od jakości roztworu. —

Doświadczenia powyższe wyjaśniają, dlaczego Rose mógł niekiedy obserwować świecenie kryształów, wydzielających się z roztworów mie-



szaniny 11 części siarkanu potasowego na 9 części siarkanu sodowego. Rose używał w regule rozczyńców bardzo stężonych — i wtedy niezawodnie nie dostrzegał światła, pojawiało się ono w rozczyńcach przypadkowo nieco więcej rozcieńczonych.

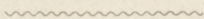
W podobny sposób można tłumaczyć spostrzeżenia świecenia siarkanu potasowego i sodowego w stosunku  $3K_2SO_4 : Na_2SO_4$ , zanotowane w literaturze chemicznej. Rozczyńcy takie mogły świecić tylko w stanie bardzo stężonym; nasamprzód musiałyby one wydzielać nadmiar siarkanu potasowego, a potem sól świecącą  $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ . W istocie udało mi się — ale tylko raz jeden — wywołać w tych warunkach świecenie.

Rose podaje wreszcie, iż sól  $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$  wytwarza się także podczas stapienia 2 części siarkanu potasowego z 1 częścią chlorku sodowego, 8 części siarkanu potasowego i 3 części węgla sodowego, i że stopione te mieszaniny świecą podczas krystalizacyi. — Spostrzeżenie to jest zupełnie prawdziwe z tym jedynie dodatkiem, że niepotrzeba powyższych soli stapać; wystarczy gotować je przez kilka godzin w rozczyńcu wodnym. I tak np. z rozczyńcy 2 części siarkanu potasowego i 1 części chlorku sodowego wydzielają się kryształy silnie świecące, zupełnie tak samo, jak z rozczyńcy stopionej poprzednio mieszaniny. W obu razach kryształy mają wzór  $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$  — zawierały bowiem 58·6% i 58·7%  $SO_4$ . —

Zjawisko świecenia siarkanu potasowo-sodowego można wywołać z niechybną pewnością, jak świecenie bezwodnika arsenawego — oziębiając stężony rozczyńcy 2 drobin siarkanu potasowego i 1 drob. sodowego. Stosownie do stężenia rozczyńcy pojawiają się iskry albo w wyższej (80°) albo w niższej temperaturze (30° — 40°) — ale zawsze dopiero wtedy, gdy już pewna część kryształów osadziła się na ścianach naczynia. Z początku iskry są rzadkie, później coraz częstsze, wreszcie pryskają nieustannie wśród całego rozczyńcy, wywołując znowu ów charakterystyczny szmer czy trzask, którego nie zauważyłem nigdy podczas krystalizacyi ciemnej. Iskry są białe z odcieniem zielonym, więcej smugowe, niż iskry bezwodnika arsenawego, które są ostrzejsze.

W ogólności zatem przedstawia się świecenie siarkanu potasowo-sodowego zupełnie tak samo, jak świecenie bezwodnika arsenawego. Ale jak tam — tak i tutaj — niewiadomą jest przyczyna zjawiska. Nasuwają się oczywiście rozmaite przypuszczenia, a przedewszystkiem dwa: pierwsze, jakoby to światło było skutkiem krystalizacyi — drugie, przemian energii chemicznej? To ostatnie wydaje mi się prawdopodobniejsze, wobec tego, że ani siarkan potasowy ani sodowy same nie świecą. — Przypuszczam, że w dalszych mych poszukiwaniach uda mi się czy pierwsze, czy drugie przypuszczenie dokładniej eksperymentalnie uzasadnić.

Przedtem jednakże będę się starał teren zjawiska rozszerzyć — bo zdaje mi się, że nie może ono ograniczać się do kilku przypadków — ale będzie ogólniejszem. Wtedy też z porównania ich może wypadną wskazówki, wyjaśniające zjawisko.



Pozwalam sobie wreszcie porównać świecenie opisane w niniejszej rozprawie z świeceniem soli kuchennej, chlorku potasowego, a w końcu bromku potasowego, podanych do wiadomości na posiedzeniu Akademii w dniu 1-go października 1894, ogłoszonych następnie w Zeitschrift für physikalische Chemie tom XV. str. 323. Otóż wygląd zjawisk w obu razach wydaje się odmienny. Świecenie podczas wydzielania się powyższych chlorków lub bromku potasowego, (który świeci tak samo jak chlorki — podczas wydzielania się z roczynów wodnych za pomocą kwasu bromowodorowego) — przypomina światło fosforescencyjne, jednolite w całym roztworze, a wyjątkowo tylko, w razie silnego wstrząśnienia i utrafienia odpowiednich warunków stężenia, pojawiają się na tle tej fosforescencji iskry — podczas gdy u arszeniku lub siarkanu sodowo-potasowego ma się jedynie z iskrami i to silnemi do czynienia. — Czy ta różnica płynie z innych przyczyn, czy ma się w obu razach z tem samym, czy różnem zjawiskiem do czynienia — także nie jest mi wiadome. —

