

niż ilość obliczona na Br' według prawa Faradaya. Trudno przypisać to zjawisko działaniu chemicznemu, gdyż doświadczenia wyżej przytoczone wykazały, że elektroda srebrna w preparacie o składzie $IBr+10\% Br$ przybierała na wadze tę samą mniej więcej ilość co elektroda traktowana w zwykłym bromku jodu. Ilość ta wynosi kilka miligramów.

Przeciw chemicznemu oddziaływaniu przemawia również rodzaj osadu utworzonego elektrolitycznie. Osad miał postać charakterystyczną, występował w formie blaszki elastycznej, która w całości dawała się oderwać od elektrody. Osad utworzony drogą chemicznego oddziaływania przylegał silnie do elektrody i tworzył warstwę powierzchniową, bardzo cienką. Zresztą z doświadczeń wyżej opisanych wynika, że elektroda trzymana godzinę w stopionym bromku jodu stawała się bardzo oporną na dalsze działanie chemiczne.

Na katodzie tworzył się osad w postaci nieregularnie rozmieszanej warstwy proszkowatej, bardzo delikatnej. Osad miał kolor jasno-żółty i łatwo odpadał od elektrody. Przypuszczenia co do osadzania się jodu na katodzie trudno rozstrzygnąć tą metodą. Jod, gdyby nawet osadzał się na katodzie, byłby w ciągu elektrolizy wyparty przez brom. Przypuszczając tę zamianę i wtedy jednak katoda powinna wykazać całkowitą wydajność obliczoną według prawa Faradaya na 1 Br' . Tymczasem wydajność ta (tablica 3) jest znacznie mniejsza, a przytem nieregularna. Wprawdzie strata na katodzie mogła pochodzić częściowo z tego, że przy wyjmowaniu elektrody część osadu lekko siedzącego mogła odpaść, to jednak strata nie mogła być przez to tak znaczna. Raczej należy przypuścić działanie wtórnych procesów podczas elektrolizy, jak np. to, że jod jako chemicznie mniej aktywny nie zdążył zaatakować srebra; jak również dążność wydzielonego jodu do rozpuszczania się w pozostałej masie. Zjawisko to opisane przez R. Lorenza („Die Elektrolyse geschmolzener Salze”, Halle 1905), jako t. z. „Metallnebel”, występuje przy elektrolizie soli stopionych i znacznie przyczynia się do zmniejszenia wydajności.

(d. n.)

Jacobus Henricus Van't Hoff i jego prace.

Wspomnienie pośmiertne.

Skreślił Jan Zawidzki.

(Dalszy ciąg).

W lipcu tegoż roku wygłosił on wstępna mowę w Akademii, w której naszkicował program swych przyszłych prac nad złożami solne-

mi w Stassfurcie. Genezę oraz przebieg tych badań przedstawił on, kilkanaście lat później, w następujących słowach:¹⁾

„Przeniesienie się do Berlina (1896) zerwało wątek dawnych moich prac i oto stanąłem w stolicy niemieckiej przed nowym początkiem. Pierwszą mą myślą było, że Bóg mi dopomoże cokolwiek; przenieśliem się przecie z całą mą rodziną i chudobą z jednej ojczyzny do drugiej. W oczekiwaniu tej pomocy, napawałem się urokiem nowego otoczenia. Nie długo wszakże trwało owo wyczekiwanie, nadspodziewanie bowiem stanął przedemną dawny mój uczeń Meyerhoffer, docent wszechnicy Wiedeńskiej.

„Meyerhoffer wyraził się na krótko przedtem (w r. 1895), w jednej ze swych rozpraw przedstawionych Wiedeńskiej Akademii nauk, w tym samym duchu, co i nasz jubilat van Bemmelen w swem przemówieniu rektorskiem (van Bemmelen zaznaczał, iż prace Van't Hoffa oraz Bakhuis-Roozebooma otwierają nowe drogi badaniom doświadczalnym, któremi będzie można dojść do poznania sposobów powstawania minerałów przyrodzonych z ich substancji macierzystych). Zachęcałem go by wytrwał w tym kierunku badań. On zaś zaproponował mi swoje współpracownictwo w tym względzie, okazując gotowość stworzenia odpowiedniego laboratorium. Niebawem też urządził kompletną pracownię w Wilmerdorfie pod Berlinem. Sąsiadujące z nią ubikacye zarezerwowałem dla siebie, ekwipując je środkami, dostarczonymi przez rząd pruski.

„Z prac na nowo podjętych przypadły mi w udziale złoża solne. Wzrastające wszakże zainteresowanie się nimi oraz rozszerzający się zakres ich, usunął wszelkie inne badania na plan drugi... Niebawem poczęli się do nas zgłaszać współpracownicy, nieliczni, lecz doborowi. Miałem zupełny spokój w swym wydziale, naradzając się tylko stale z Meyerhofferem. To wzajemne obcowanie zacieśniło między nami węzły przyjaźni, niczem nie zamaćone, aczkolwiek horyzont prac naszych zacieśniały potęgujące się wciąż trudności eksperymentalne, które kazały powątpiewać byśmy zdołali dokonać w ciągu lat kilku czegoś, coby mogło oddziaływać na zewnątrz. Początkowo wszystko szło nad wyraz pomyślnie, a wykrycie warunków rozpadania się karnalitu otwierało nawet pewne widoki zastosowań technicznych, potężnie działających na mego sangwinistycznego spółnika. Jednakże przewidywania nasze nie sprawdziły się, a kilkakrotny pobyt w salinach Nowo-Stassfurckich, w towarzystwie dyrektora Prechta, przekonał mnie naocznie, iż musimy się jeszcze wielu rzeczy nauczyć od geologii i mineralogii. Przemawiałem przeto do serca memu młodemu przyjacielowi, by życia swego nie wiązał zbyt ściśle z mojem, które nie potrzebuje już szczególnych zadośćuczynień. On wszakże odrzucił nawet zaszczytne propozycye, jakie mu w tym czasie czyniono.

¹⁾ w Gedenkboek, aangeboden aan J. M. van Bemmelen, Helder 1910, str. 380.

„Dopiero w r. 1901 doszliśmy do pewnego zaokrąglenia naszych badań, zapanowawszy całkowicie nad warunkami krystalizacji w temperaturze 25° mieszanin chlorków i siarczanów potasu, sodu oraz magnezu, nasyconych solą kuchenną. Największe trudności sprawił nam kiezeryt, $MgSO_4 \cdot H_2O$, a to z następujących względów: Kierunek prac R o o z e b o o m a, dla którego punkty przemiany stanowiły podziały całości, zbiegł się z moim własnym kierunkiem, którego były one punktami wyjścia. Otóż główną trudność w badaniu złoża solnych stanowiły swoiste opóźnienia krystalizacji, skutkiem których taki np. prosty związek jak kiezeryt, tworzy się wprawdzie w warunkach geologicznych, natomiast nie daje się otrzymać środkami laboratoryjnymi. Uszedł też uwadze U s i g l i o, który odparowywał wodę morską, zaś własne moje badania powstrzymał na lat kilka. Wykrycie związku zachodzącego pomiędzy owymi opóźnieniami krystalizacji, a wartościowością odnośnych jonów oraz ilością cząsteczek wody krystalicznej, aczkolwiek nie usunęło tych trudności, jednakże dostarczyło nam wskazówek co do ich zakresu występowania. Dopiero wówczas moglibyśmy wystąpić z wynikami badań naszych przed kompetentnem forum specjalistów górniczych oraz przemysłowców stassfurckich. Przy tej okazji pozyskaliśmy cenną pomoc ze strony pana dyrektora K u b i e r s c h k i e g o z Aschersleben, który na krótko przedtem ochrzcił moim imieniem odkryty przezeń minerał składu $Na_6Mg(SO_4)_4$.

„Z tą chwilą badania nasze poczęły się pomyślniej rozwijać; z pomocą wyznaczonych 22 punktów przemiany można było rozjaśnić widnokrąg aż do temperatury 83°, temperatury granicznej, która najprawdopodobniej nie została przekroczona podczas tworzenia się naturalnych złoża solnych. Teraz dopiero można się było odważyć na przepowiednie geologiczno-mineralogiczne, wskazując temperatury, w których poczynają wykrykrylowywać dane minerały solne, a ztąd czynić wnioski względem stosunków termicznych, warunkujących ich występowanie w przyrodzie. Najwyższą okazała się temperatura 46°, odpowiadająca tworzeniu się Van't Hoffitu, odkrytego przez K u b i e r s c h k i e g o. Następnie z otrzymanych zestawień schematycznych można było ściśle wyznaczyć warunki współistnienia różnych minerałów oraz podać temperatury, odpowiadające t. zw. paragenezie; okazało się, iż najwyższa temperatura graniczna 72° odpowiada występowaniu t. zw. soli twardej ($NaCl$, HCl i kiezeryt).

„Później przyszła kolej na sole wapniowe, które okazały opóźnienia krystalizacji tak trudne do pokonania, że proste na pozór zagadnienie oznaczenia temperatury przemiany gipsu na anhydryt, pomimo znakomitej pomocy ze strony A r m s t r o n g a i W e i g e r t a, zajęło nam wprost śmieszoną ilość pracy i czasu. To samo powtórzyło się z boranami, których lepiej było całkiem nie ruszać. Niestety, nadspodziewane otrzymanie P i n n o i t u (w r. 1907 z B r u n i m) oraz kaliborytu, zwabiło nas w tę dziedzinę, a wykończenie seryi badań nad solami kwasów HCl , H_2SO_4 , H_3BO_3

aż do H_4SiO_4 , nad którymi to ostatniemi pracują obecnie w Washingtonie, zatrudniło aż dotąd. W tem stadium prac naszych ubyla mi nadzwyczaj cenna pomoc ze strony Meyerhoffa, który skutkiem cierpienia sercowego... był zmuszony porzucić zajęcia laboratoryjne...⁷

Na szczęście udało się Van't Hoffowi zorganizować z pomocą dyrektora Prechta oraz prof. Rinnego instytucję naukową, która, dzięki materialnemu poparciu ze strony syndykatu producentów soli potasowych, wzięła na siebie zadanie doprowadzenia do końca pomienionych badań doświadczalnych nad powstawaniem złoży soli morskich.

Taką była historia klasycznych badań Van't Hoffa nad złożami soli Stassfurckich, które zajęły mu przeszło dziesięć lat usilnej pracy przy współudziale trzydziestu współpracowników. Wyniki tych badań wyłożył on w 52 rozprawach, drukowanych w sprawozdaniach Berlińskiej Akademii nauk oraz w specjalnem dziele dwutomowem „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905—1908”.

Zasadniczą treść tych badań przedstawił on zwięźle w odczycie, wygłoszonym w r. 1903 na V-ym Zjeździe międzynarodowym chemii stosowanej, z którego przytaczamy kilka ustępów początkowych:

„Z teoretycznych badań chemii fizycznej wyłonił się nowy sposób traktowania związków chemicznych, polegający na tem, że dla danego związku podaje się nie tylko sposoby jego otrzymywania oraz własności, lecz nadto określa się dokładnie granice temperatury, ciśnienia oraz składu roztworów lub stopów, wyznaczających zakres jego istnienia, t. j. jego powstawania oraz rozkładu.

„Ten sposób traktowania można stosować w różnych dziedzinach chemii; co do mnie, ograniczyłem się do jego zastosowań względem naturalnych złoży solnych, zwłaszcza względem soli występujących w okolicach Stassfurtu, bowiem w przypadku tym mamy do czynienia z substancjami, doniosłemi zarówno z punktu widzenia technicznego, jak mineralogicznego oraz geologicznego.

„Z zagadnień poruszonych w trakcie tych badań, wspomnę tylko o niektórych,—ogólniejszych, wiążących się z następującemi pytaniami konkretnemi:

„Jakie prawa rządzą procesami krystalizacji roztworów, zawierających większą liczbę substancji? W jakiej postaci, w jakim porządku oraz ilości wydzielają się składowe ich substancje? Jaki wpływ wywiera na te procesy skład roztworu, jego temperatura, czas oraz ciśnienie?

„W przypadku specjalnym, wynikającym z ograniczenia się wyłącznie tylko do złoży Stassfurckich, chodziło o roztwory wodne, składem swym odpowiadające wodzie morskiej, które to roztwory wyschły w odległych czasach geologicznych, wydzielając zawarte w sobie substancje:

Cl, Na, Mg, K, H_2SO_4 , Ca, H_3BO_3 i t. d.
pod postacią trzydziestu kilku różnych minerałów...⁸

„Mogę tu naszkicować conajwyżej ogólny bieg odnośnych badań doświadczalnych.

„Przewodniemi były dla mnie trzy zasady:

„Pierwsza dotyczyła stosunków nasycenia.

„Druga przebiegu krystalizacji podczas stopniowego zagęszczania roztworów w danej temperaturze, przy jednoczesnem usuwaniu wydzielających się zeń składników.

„Trzecia wreszcie stopniowego upraszczania sposobu przedstawienia wyników badań, tak by w miarę komplikowania się wchodzących w grę czynników, jak liczby substancji, uwzględnienia wpływu temperatury, czasu i ciśnienia, — w miarę wzrastającej złożoności samego zagadnienia nie zatracać poglądu na całość.

„Stosunki nasycenia przedstawiają się nadzwyczaj prosto nawet w najzawilszych przypadkach. Z reguły faz Gibbsa daje się z góry przewidzieć, w jakich warunkach, wobec jakiej liczby faz stałych (Bodenkörper) winien dany roztwór wykazywać w stałej temperaturze skład niezmienny; w przypadku roztworu jednej tylko soli, konieczną jest obecność jednej tylko fazy stałej, w miarę zaś zwiększania się liczby soli, wzrasta liczba faz stałych o jedną na każdy nowoprzybywający składnik. Tego rodzaju roztwory zowiemy poprostu roztworami stałymi. Ilustracją ich może służyć kombinacja NaCl z KCl, której odpowiadają w temperaturze 25° następujące stałe roztwory:

- A) roztwór nasycony NaCl, zawierający na 1000 H₂O—111 NaCl
 B) „ „ KCl „ „ 1000 H₂O— 88 KCl
 C) „ „ NaCl i KCl „ „ 1000 H₂O— 89 NaCl+39KCl

„Niemniej prostą jest również zasada krystalizacji: podczas wykryszalizowywania jakiegokolwiek roztworu złożonego skład tego roztworu oddala się coraz bardziej od składu roztworu nasyconego względem wydzielającej się zeń substancji. Dla pomienionej kombinacji roztworów NaCl i KCl stosunki te przedstawiają się graficznie w sposób, uwidocziony na załączonej figurze 8.

„Przejdźmy teraz do pierwotnego naszego zadania, do rozpatrzenia stosunków zachodzących podczas krystalizacji związków:

chloru, sodu, magnezu, potasu, kwasu siarkowego, wapnia i kw. bornego.

„Wskazaniem będzie zadanie to rozbić: naprzód rozpatrzyć stosunki łatwo rozpuszczalnych związków chloru, sodu, magnezu, potasu i kwasu siarkowego, a dopiero następnie uwzględnić trudnorozpuszczalne połączenia wapnia, jak np. gips, oraz kwasu bornego, jak np. boracyt.

„Przystępując do pierwszej części tego zadania, pożądanem będzie rozpocząć nasz przegląd od siarczanów i chlorków magnezu oraz potasu. Dokładny obraz stosunków nasycenia temi solami w temperaturze 25° wymaga znajomości następujących trzech grup roztworów stałych:

1° nasyconych jedną solą

2° „ „ dwiema solami

3° „ „ trzema solami.

Stosunki dwóch pierwszych grup dają się przedstawić na płaszczyźnie; tak np. w przypadku mieszanin soli $MgSO_4$ i K_2SO_4 , tworzących związek podwójny $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, zwany schoenitem, będziemy mieli do czynienia z czterema roztworami stałymi, zawierającymi na 1000 części wody:

- | | | | |
|------|--|---|-----------------------------|
| 1) { | A) w roztw. nasyconym $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | : | 55 $MgSO_4$ |
| | B) „ „ „ K_2SO_4 | | 12 K_2SO_4 |
| 2) { | C) „ „ „ $MgSO_4 \cdot 7H_2O +$ schoenitem | : | 58,5 $MgSO_4 + 5,5 K_2SO_4$ |
| | D) „ „ „ $K_2SO_4 +$ schoenitem | | 22,0 $MgSO_4 + 16 K_2SO_4$ |

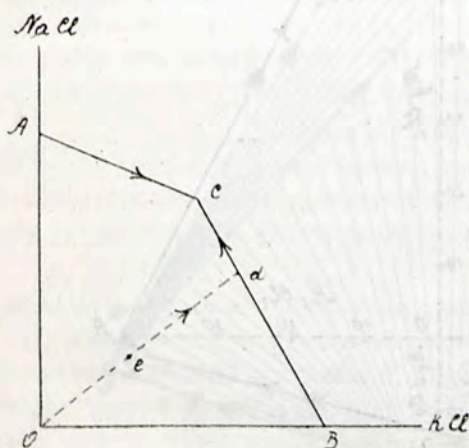


Fig. 8.

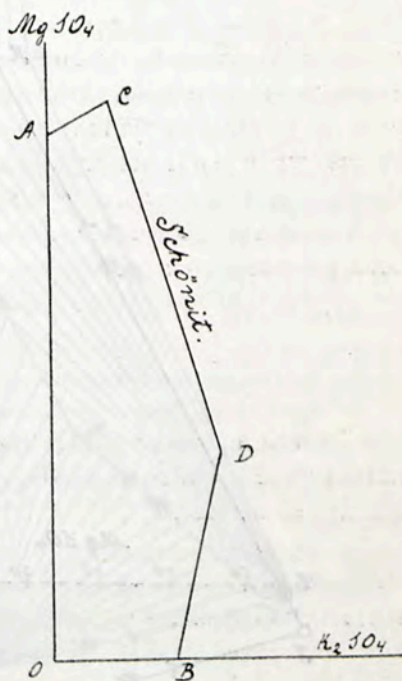


Fig. 9.

Graficznie stosunki te wyraża figura 9.

„Chcąc uwzględnić trzecią kategorię roztworów stałych nasyconych trzema solami, koniecznym jest wprowadzenie trzeciej osi współrzędnych. Otrzymamy wówczas model przestrzenny.

„W ten sposób osiągamy wprowadzić ogólny obraz stosunków krystalizacji, lecz niedość przejrzysty. Bardziej poglądowo uwidoczni pomienne stosunki rzut owego modelu na płaszczyznę poziomą, który przedsta-

wiają figury 10a i 10b. Każdy punkt figury 10b odpowiada roztworowi stałemu, przyczem roztwory nasycone tą samą solą tworzą płaszczyznę ograniczoną szeregiem prostych tak, iż każdej soli odpowiada pewne pole nasycenia. Tego rodzaju pól mamy siedem: z nich AEQPNML—odpowiada nasyceniu chlorkiem potasu, BFRG—chlorkiem magnezu, DKML—siarczanem potasu, CINPH—siedmiowodnym siarczanem magnezu ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$),

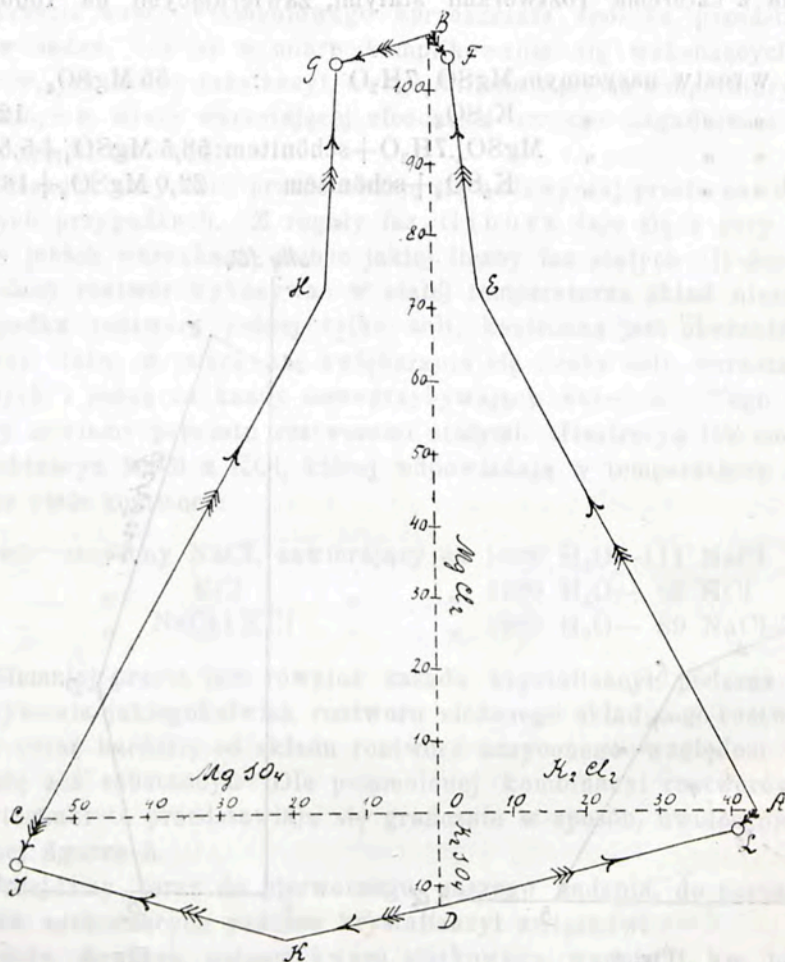


Fig. 10a.

PHGRQ — sześciowodnym siarczanem magnezu ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), wreszcie PFEQ—karnalitem ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), a INMK—schönitem ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Krawędzie tych pól odpowiadają nasyceniu dwiema solami, zaś naroża (M, N, P, Q, R) nasyceniu trzema solami.

„Przebieg krystalizacji podczas zagęszczania pomienionych roztworów wskazują linie pokrywające odnośne pola, a oddalające się od pun-

któw nasycenia pojedynczemi solami. Tak np. w polu nasycenia chlorkiem potasu rozchodzą się one z punktu A.

„Jeśli przeto zagęszczać roztwór zawierający gramocząsteczkę chloru magnezu oraz gramocząsteczkę siarczanu potasu, to naprzód skład tego roztworu będzie się póty oddalał od początku spólrzędnych O, póki nie osiągniemy pola nasycenia siarczanem potasu (DKML). Z tą chwilą po-

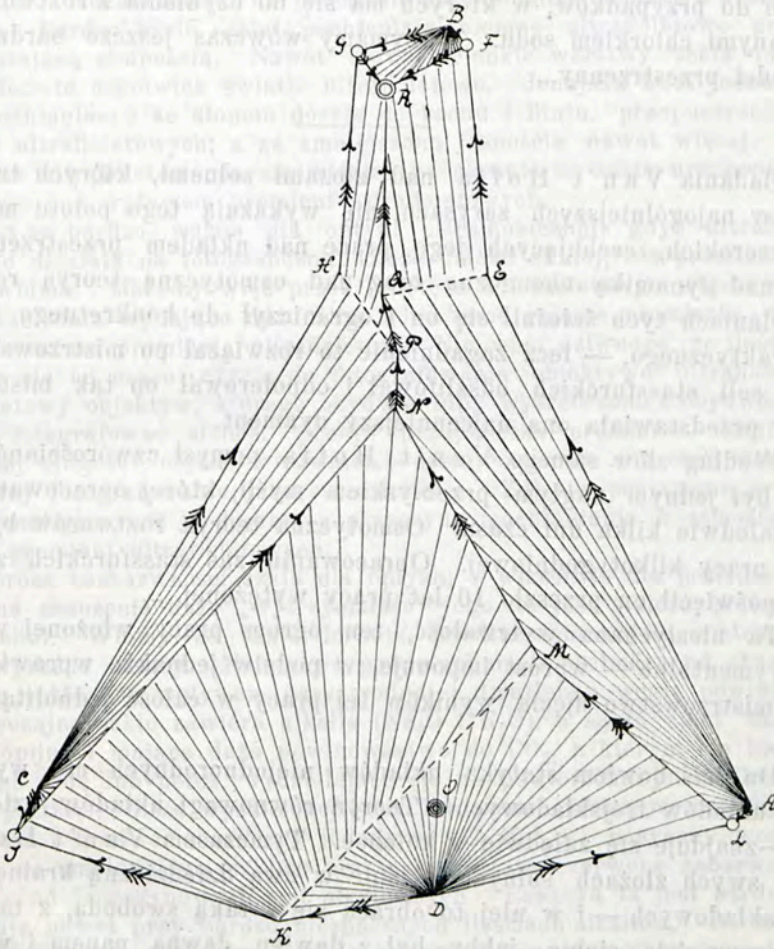


Fig. 10b.

cznie się wydzielać z roztworu siarczan potasu i proces ten póty będzie trwał, póki nie zostanie osiągnięta krawędź KM, odpowiadająca wydzielaniu się schönitu. Jeśli usuwać wydzielające się sole, to dalsza krystalizacja (połączona z wydzielaniem schönitu) będzie przebiegała wzdłuż pola schönitowego w kierunku pokrywających go linii. Wreszcie zostanie osiągnięta droga krystalizacyjna MN, znamionująca się wydzielaniem chlor-

ku potasowego. Przy dalszem zagęszczaniu będziemy się posuwali wzdłuż tej drogi, to znaczy, że z roztworu póty będzie się wydzielał schönit wraz z chlorkiem potasowym, póki nie dotrzemy do punktu N, w którym wystąpi, jako trzecia faza stała, siedmiowodny siarczan magnezu it.d. it.d....

„Chcąc przejść do stosunków krystalizacji naturalnych złoży solnych, należy wprowadzić jako nowy składnik chlorek sodu. Wywołana tym składnikiem komplikacja znakomicie się uprości, jeśli ograniczyć się wyłącznie do przypadków, w których ma się do czynienia z roztworami stale nasycanymi chlorkiem sodu. Otrzymamy wówczas jeszcze bardziej złożony model przestrzenny....

Badania Van't Hoffa nad złożami solnymi, których treść podaliśmy w najogólniejszych zarysach, nie wykazują tego polotu myśli, tych idei szerokich, cechujących jego prace nad układem przestrzennym atomów, nad dynamiką chemiczną oraz nad osmotyczną teorią roztworów. W badaniach tych ścieśnił się on i ograniczył do konkretnego zagadnienia praktycznego, — lecz zagadnienie to rozwiązał po mistrzowsku. Ową bryłą soli stassfurckich odszlifował i odpolerował on tak misternie, jak gdyby przedstawiała ona najcenniejszy dyament.

Według słów samego Van't Hoffa pomysł czworościanów węglowych był jednym nagłym przeblyskiem myśli, której opracowanie zajęło nam zaledwie kilka dni czasu. Osmotyczna teoria roztworów była rezultatem pracy kilkotygodniowej. Opracowaniu zaś stassfurckich złoży solnych poświęcił on przeszło 10 lat pracy wyteżonej.

Ta niesłychana wytrwałość, ten ogrom pracy włożonej w badania eksperymentalne — wprost imponuje, w podziw jednakże wprawia nas dopiero mistrzostwo ujęcia wyników tej pracy w całość jednolitą i przejrzystą.

Do dziś bowiem statyka układów niejednorodnych nie wyszła poza obręb układów trójskładowych. Teoria równowagi układów czteroskładowych—znajduje się zaledwie w kolebce. Tymczasem Van't Hoff wkacza w swych złożach solnych właśnie w ową dziedziczną krainę układów czteroskładowych — i w niej to obraca się z taką swobodą, z taką precyzją i pewnością siebie, jakby był z dawien dawna panem i władcą tej krainy nieznannej.

(d. n.)