

sza temperatura topienia, b) im dłuższy czas topienia i c) im większa ilość ołowiu była użyta do topienia.

4) O ile przy srebrze współczynnik K odróżnia się swą stałością (przeciętnie $K=1,763$), o tyle przy złocie podlega znacznym wahaniom (przeciętnie $K=0,286$).

Stan. Bliziński.

Laboratorium kopalni Błahodatnych (Ural).

Jacobus Henricus Van't Hoff i jego prace.

Wspomnienie pośmiertne.

Skreślił **Jan Zawidzki.**

(Dalszy ciąg).

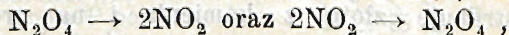
„Dopiero usunąwszy owe czynniki zakłócające, mogłem przystąpić do zastosowań samej zasady, ustanawiającej związek przyczynowy między przebiegiem przemian, a liczbą cząsteczek. Mogłem z pomiarów przeprowadzonych nad przebiegiem dowolnej reakcyi czynić wnioski co do liczby cząsteczek, przyjmujących w niej udział. Metody, zastosowane do tego celu pozwoliły zagadnienie to rozwiązać w całej jego rozciągłości.

„W dalszym ciągu zająłem się sprawą wpływu temperatury na szybkość przebiegu reakcyi chemicznych...

„Punkt wyjścia stanowiły tym razem wyłącznie dane doświadczalne, bez jakichkolwiek idei z góry podjętych. W tym celu reakcyje, któremi się posiłkowałem w mych badaniach nad szybkością przemian, były przestudowane w dwu różnych temperaturach.

„Że jednak rozwiązywanie drogą wyłącznie doświadczalną zagadnień konkretnych, nie wiążących się z jakąkolwiek ogólniejszą ideą przewodnią, postępuje zbyt powoli, przeto zwróciłem się o pomoc do zasad termodynamiki, czyniąc z nich stosowny użytek...”

Uczył to Van't Hoff w sposób następujący: jeśli oznaczyć przez k_1 i k_{11} spółczynniki dwu przeciwnych sobie reakcyi, np.:



to według zasad termodynamiki spółczynniki owe winny czynić zadość następującemu równaniu:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{11}}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \dots \dots (1)$$

w którym \ln —oznacza logarytm naturalny, —ciepło wywiązujące się podczas przemiany drugiego układu na pierwszy, zaś T —temperaturę bezwzględną.

Równanie to nie wyznacza wprawdzie zależności pomiędzy każdym z poszczególnych współczynników szybkości reakcyi a temperaturą, wskazuje jednak, że zależność ta winna się wyrażać równaniem ogólnego kształtu:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B, \dots \dots \dots (2)$$

w którym A i B oznaczają pewne wielkości stałe. Otóż ostatnie to równanie poddał Van't Hoff sprawdzeniu eksperymentalnemu i wykazał jego zgodność z wynikami pomiarów.

W dalszym ciągu nawiązał on do tego równania rozważania nad procesami równowagi chemicznej, których istota przedstawia się jak następuje: jeśli oznaczyć przez C_1 i C_2 stężenia dwóch przeciwnych sobie układów w stanie wzajemnej ich równowagi, zaś przez n_1 i n_2 liczbę cząsteczek przyjmujących udział w reakcyi, to dany stan równowagi będzie określony równaniem:

$$\frac{C_2^{n_2}}{C_1^{n_1}} = \frac{k_1}{k_2} = K, \dots \dots \dots (3)$$

w którym K — oznacza t. zw. stałą równowagi. Mając to na względzie, oraz zważywszy, że $\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{\ln k_1}{\ln k_2}$, można równanie (1) wyrzucić w postaci:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \dots \dots \dots (4)$$

wzprowadzonej już dawniej przez Horstmann'a.

To ostatnie równanie prowadzi do następujących wniosków konkretnych: dla $q=0$, K przedstawia wielkość stałą niezależną od temperatury; zaś dla $q \neq 0$ zmienia się wraz z temperaturą. Mianowicie ze wzrastającą temperaturą równowaga układu przesuwa się na korzyść tej reakcyi, która jest połączona z pochłanianiem ciepła.

Słuszność tych wywodów sprawdził Van't Hoff na przykładzie układu N_2O_4 na $2NO_2$, wyrachowując z zaobserwowanych przesunięć równowagi ciepło pomienionej reakcyi. Do tego celu zastosował on formę całkową powyższego równania:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (5)$$

W następujących wywodach zajmuje się on podziałem stanów równowagi na trzy różne kategorie, na równowagę układów jednorodnych, niejednorodnych oraz skondensowanych t. j. takich w których nie występuje faza gazowa.

W przypadku stanów równowagi niejednorodnej mamy do czynienia z substancjami zmiennego stężenia, występującymi w stanie gazowym lub stanie roztworu, oraz z substancjami stałymi i ciekłymi o stężeniu nie-

zmiennem. Już Guldberg i Waage przyjmowali masę czynną substancji stałych i ciekłych, czyli ich stężenie, za wielkość stałą. Van't Hoff czyni wprawdzie toż samo założenie, zaznacza jednak wyraźnie, że substancje stałe i ciekłe wykazują zawsze pewną, określoną prężność pary, aczkolwiek nie, aż całkiem minimalną. Zastrzeżenie to stanowiło wielki postęp, bowiem umożliwiło ono termodynamiczne traktowanie stanów równowagi niejednorodnej. Przedewszystkiem zaś pozwoliło wyprowadzić zależność wpływu temperatury na stałą równowagi od charakteru oraz wielkości ciepła reakcyi.

Najobszerniej potraktował Van't Hoff stany równowagi układów skondensowanych, w których ani jedna z substancji reagujących nie występuje ze zmiennem stężeniem. Równowaga układów tej kategorii nie zmienia się wraz z temperaturą w sposób ciągły; przeciwnie, jest ona związana z pewnymi tylko, ściśle wyznaczonymi temperaturami, zwanymi temperaturami przemiany lub też punktami przemiany. Powyżej tych temperatur może istnieć jeden tylko układ, poniżej zaś tylko przeciwny mu układ. Współistnienie zaś obu układów jest możliwem wyłącznie tylko w temperaturze przemiany, przyczem w tych warunkach równowaga obu układów nie zależy od ich stosunku ilościowego.

Konieczność takiego stanu rzeczy wyprowadza Van't Hoff z uprzedniego założenia, że każdej substancji stałej lub ciekłej odpowiada charakterystyczna dla niej prężność pary, zależna wyłącznie tylko od temperatury. A że owa zależność funkcyjonalna jest różną dla różnych substancji, więc też w dowolnej temperaturze prężność pary jednego układu będzie na ogół większą lub mniejszą od prężności drugiego układu. W tych zaś warunkach równowaga obu układów jest niemożliwą, bowiem układ o większej prężności pary póty będzie się samorzutnie zamieniał na układ z mniejszą prężnością, póki przemiana ta całkowicie się nie dokona.

Wraz ze zmianą temperatury będzie się zmieniał również stosunek prężności obu układów, póki w pewnej, ściśle określonej temperaturze, nie stanie się on równym 1. Wówczas wytworzy się równowaga pomiędzy obu układami w stanie gazowym, a tem samem i w stanie stałym. Nastąpi to w punkcie przemiany.

Pomienione stosunki zilustrował Van't Hoff na konkretnym przykładzie przemiany siarki rombowej na monokliniczną, zbadanym dokładnie przez Reichera w jego pracowni. Dla przykładu tego wyprowadził on następującą zależność termodynamiczną:

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q_m - q_r}{T_{mf}^2} : \frac{q_r - q_m}{T_{rm}^2} \dots (6)$$

pomiędzy temperaturą przemiany (T_{rm}) i topnienia (T_{rf} , T_{mf}), a ciepłem przemiany ($q_r - q_m$) oraz ciepłem topnienia ($q_m - q_r$) obu alotropowych odmian siarki, przyczem wykazał zgodność tej zależności z danymi doświadczalnemi.

Jako ogólny wynik tych rozważań nad wpływem temperatury na równowagę chemiczną postawił on t. zw. „zasadę równowagi ruchomej”, która orzekła, iż wszelka równowaga pomiędzy różnymi stanami materii zostaje w stałej objętości przesuniętą skutkiem obniżenia temperatury na korzyść tego układu, którego powstawaniu towarzyszy wydzielanie się ciepła.

Wykazawszy słuszność tej zasady na całym szeregu przykładów konkretnych, zaznacza on, iż zasada ta pozwala z góry przewidzieć przebieg każdego procesu samorzutnego. Mianowicie w temperaturach niskich winny przeważać na ogół reakcje egzotermiczne, — zaś w temperaturach wysokich reakcje endotermiczne. A że temperatura powierzchni globu ziemskiego jest bliską zera bezwzględnego, przeto też w otaczającej nas przyrodzie zachodzą samorzutnie przeważnie procesy połączone z wydzielaniem ciepła, jak tego wymaga „prawo pracy maksymalnej”, głoszone przez Berthelota. Prawo to jest wszakże ściśłem tylko w pobliżu zera bezwzględnego; w większym odień oddaleniu jest ono przybliżonem, ustępując miejsca w temperaturach wysokich prawu odwrotnemu „pracy minimalnej”.

Zakończenie swych „Etudes” poświęcił Van't Hoff rozbirowi zagadnienia powinowactwa chemicznego, stawiając sobie za cel główny wyrażenie pracy powinowactwa chemicznego w jednostkach mechanicznych:

„Praca A powinowactwa chemicznego równa się ciepłu q danej przemiany, podzielonemu przez temperaturę P punktu przemiany oraz pomnożonemu przez różnicę tej temperatury z temperaturą T , w której zachodzi dana przemiana:

$$A = q \cdot \left(\frac{P - T}{P} \right) \dots \dots \dots (7)$$

Do tych wywodów nawiązał on rozważania, które go doprowadziły do odkrycia „ciśnienia osmotycznego”, a następnie do stworzenia „osmotycznej teorii roztworów”, ogłoszonej w klasycznej rozprawie „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous”, przedstawionej w r. 1886 Szwedzkiej Akademii Nauk.

Genezę oraz zasadniczą treść tych badań przełomowych skreślił Van't Hoff następującymi słowy w swym pięknym wykładzie wygłoszonym w r. 1894 w Niemieckim Towarzystwie Chemicznem: ¹⁾

„Już Mitscherlich zastanawiał się w swym podręczniku chemii (wydanie 4-te z r. 1844, str. 565) nad tem, z jaką siłą przyciąga sól glau-

¹⁾ Van't Hoff, Wie die Theorie der Lösungen entstand. Berichte d. deutschen Chem. Gesell. 1894, 27, 1.

berska swą wodę krystaliczną. Miarę tej siły upatrywał on w zmniejszeniu prężności pary wody krystalicznej:

„Jeśli bowiem wprowadzić do próżni barometrycznej w temperaturze 9° sól glauberską, to poziom rtęci obniży się o 5,45 mm; sama natomiast woda powoduje obniżenie równe 8,72 mm. Zatem powinowactwo siarczanu sodowego do jego wody krystalicznej wyraża się różnicą tych dwu obniżzeń, t. j. 3,27 mm, czyli ciśnieniem $\frac{1}{32}$ kg na cal kwadratowy (na $2,615 \text{ cm}^3$).

„Wielkość ta, $\frac{1}{200}$ ciśnienia atmosferycznego, wydała mi się niesłychanie małą. Miałem wrażenie, że nawet najłabsze siły chemiczne są bardzo wielkie, jak to zresztą wynikało z danych, przytoczonych przez Helmholtza w jego wykładzie Faradayowskim.

„Mimowoli nasunęło mi się tedy pytanie, czy w prostszych przypadkach nie dałoby się bezpośrednio zmierzyć owego przyciągania wody, zaś jako takie możliwie najprostsze przypadki przedstawiały mi się wodne roztwory.

„Wracając z laboratorium z pytaniem tym na ustach, spotkałem mego kolegę de Vriesa, wraz z jego żoną; zajmował się on wówczas doświadczeniami osmotycznymi i zapoznał mnie z pracami Pfeffera.

„Prawdopodobnie znanym będzie panom osmometr Pfeffera. Z pomocą cylinderka glinianego, którego ścianka wewnętrzna jest pokryta błoną z żelazocyanku miedzi, przenikliwą dla czystej wody, a nie przepuszczającą rozpuszczonego w niej cukru, — pozwala on mierzyć t. zw. ciśnienie osmotyczne; ciśnienie to wynosi dla jednoprocentowego roztworu cukru $\frac{2}{3}$ atmosfery.

„W porównaniu do ciśnienia Mitscherlichowskiego wydaje się ono niepomernie wielkiem; tem niemniej pomiędzy obu niemi zachodzi ścisły związek przyczynowy. Wyobraźmy sobie zamknięte naczynie, któ-

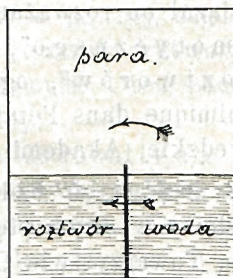


Fig. 1.

rego dolna część została przedzielona ścianką napółprzenikliwą na dwie komory; lewą z nich zajmuje roztwór — prawą czysta woda. W tych warunkach czysta woda będzie przenikała do roztworu dwiema drogami:

przez przestrzeń gazową pod ciśnieniem Mitscherlichowskim, zaś przez błonę pod ciśnieniem obserwowanem przez Pfeffera.

„Nawet liczbowo można wyrazić stosunek obu tych ciśnień. Siła ujawniona przez Mitscherlicha jest tak małą, gdyż działa na parę rozcieńczoną, siła zaś Pfeffera tak wielką, bowiem odnosi się ona do wody ciekłej—stężonej; wzajemny ich stosunek wyraża równanie:

$$\text{Pfeffer:Mitscherlich} - 1000: \frac{p}{760} \cdot 0,08956 \cdot \frac{18}{2} \left(1 + \frac{1}{273}t\right)$$

Przytem dla siły Pfefferowskiej otrzymujemy drogą rachunku, ze zmniejszenia prężności (z obniżen punktu krzepnięcia wody), następujące dane liczbowe (dla % roztworu cukru).

Temperatura	Ciśnienie osmotyczne	
	obserwowane	wyrachowane z obniżen temperatury krzepnięcia
6,8°	0,664 atmosf.	0,668 atmosf.
15,5°	0,684 „	0,689 „
22°	0,721 „	0,704 „
32°	0,716 „	0,728 „
36°	0,746 „	0,737 „

„Prawda, liczby te nie są ściśle proporcjonalne. Dokładny wzór na ich obliczenie otrzymaliśmy, biorąc za punkt wyjścia pracę, jaką może wykonać przyciąganie wody; takowa nie zależy od tego, czy przeprowadzimy wodę jako taką (ciekłą), czy też pod postacią pary. W ten sposób otrzymujemy następujący wyraz analityczny (dla 18 kg wody):

$$2T \cdot \ln \frac{p_w}{p_1} = \frac{1}{423} \cdot P \cdot v, \dots \dots \dots (8)$$

w którym oznaczają: ln — logarytm naturalny, p_w i p_1 — prężność czystej wody oraz roztworu, P—ciśnienie osmotyczne w kg na m², wreszcie v — objętość 18 kg wody, wyrażoną w m³.

„Wzór ten odtwarza bardzo dobrze wyniki pomiarów Pfeffera; również daje się on zastosować do obliczenia ciśnienia, w przypadku znanej prężności p_1 . Tą drogą można rozwiązać zagadnienie Mitscherlicha względem wody krystalicznej; przyciąganie bowiem wody przez sole będzie w tym przypadku równa przyciąganiu przez roztwór tejże samej prężności maksymalnej; otrzymamy w ten sposób następujące wartości:

Substancja	Temperatura	Ciśnienie
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	9°	600 atmosfer
Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	25°	510 „
Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	65°	245 „
Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	50°	1100 „
Na ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	—	1730 „

„Cyfry te mówią nam, iż chcąc za pomocą ciśnienia uniemożliwić siarczanowi sodu pobieranie wody (np. w aparacie Pfeffera), koniecznym i wystarczającym do tego celu będzie wywarcie ciśnienia 600 atmosfer w temp. 9°.

„Lecz przejdźmy od Mitscherlichowskiego zagadnienia powinowactwa do roztworów rozcieńczonych.

„Dotychczas zajmowałem panów kwestyami poruszonymi w mych „Etudes de dynamique”; obecnie przejdziemy do treści pracy ogłoszonej w „Archives Neerlandaises”. Przedewszystkiem chodziło o dowód równania:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2} \quad (9)$$

którem posiłkowałem się już w mych „Etudes”. O równaniu tem wspominał zresztą mimochodem, bowiem samo ono posiada znaczenie drugorzędne. Zasadniczej doniosłości był natomiast fakt, iż równanie to wprowadziłem dla rozcieńczanych układów gazowych za pomocą odwracalnych procesów kołowych. Otóż chciałem okazać stosowność tego równania również i dla roztworów rozcieńczonych.

Przyszła mi tedy myśl, iż z pomocą ścianek (błon) napółprzenikliwych dałoby się wykonać na roztworach rozcieńczonych wszystkie te procesy odwracalne, które tak znakomicie ułatwiły zastosowanie termodynamiki do gazów. Załączone rysunki uwidoczniają to w sposób nazbyt jasny:

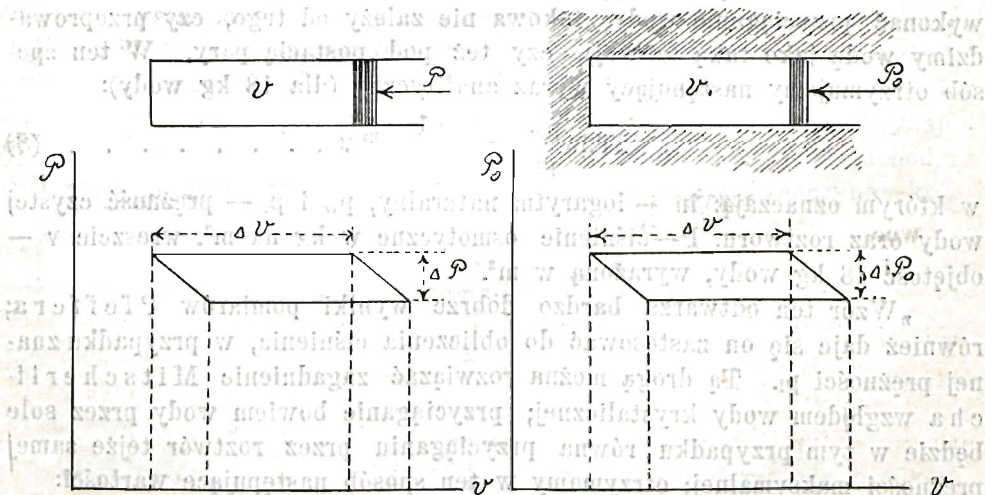


Fig. 5.

„Jak błyskawica, myśl ta rozjaśniła mi horyzont i poprowadziła mnie zaraz do wniosku, że ciśnienie osmotyczne roztworów rozcieńczonych winno się zmieniać z temperaturą w tenże sam sposób jak ciśnienie gazowe, t. j. według prawa Gay-Lussaca. Porównanie bezpośrednie okaże to

najprościej. Lewa strona załączonej figury wyraża znany proces kołowy, wykonany z gazem. Ciepło dostarczone układowi w temperaturze T , i odpowiadające w przypadku rozcieńczonych gazów pracy zewnętrznej $P \cdot \Delta V$, występuje przy obniżeniu temperatury o dT jako praca $V \cdot dP$. Na stronie prawej tejże figury mamy do czynienia z ciśnieniem osmotycznym P_0 , równym ciśnieniu gazowemu P ; ścianki wyobrażonego cylindra są napółprzenikliwe, a cały cylinder zanurzony w czystej wodzie. Dla roztworów rozcieńczonych zwiększenie objętości o ΔV i w tym przypadku odpowiada tylko pracy zewnętrznej $P \cdot \Delta V$. W takim razie temu samemu obniżeniu temperatury ΔT musi odpowiadać ta sama ilość pracy $V \cdot dP_0$. — ztąd $dP_0 = dP$. Nadmienić należy, iż powyższe procesy kołowe przedstawiają się bardzo prosto wówczas, gdy V jest wielkie, że ΔV nie powoduje widocznej zmiany ciśnienia. Wtedy ΔP jest tak małe w stosunku do ΔV , że można śmiało pominąć przebieg adiabaty.

„Wynik powyższy, stosowność prawa Gay-Lussaca do roztworów rozcieńczonych, zgodził się z danymi cyframi Pfeffera, aczkolwiek same te dane nie mogły stanowić dostatecznego dowodu jego słuszności. Rzut oka na przytoczoną uprzednio tablicę danych Pfeffera dla jednocentowego roztworu cukru uwidocznia jedno i drugie.

„W takim razie musi zachodzić również i druga zależność, której odkrycia był blizkim sam Pfeffer: ciśnienie osmotyczne roztworów rozcieńczonych winno być proporcjonalne do stężenia roztworu, innemi słowy obok prawa Gay-Lussaca winno się stosować do roztworów również i prawo Boyla. Wówczas jako matematyczny wyraz obu tych praw otrzymuje się znane równanie:

$$Pv = RT \quad (10)$$

z pomocą którego mogłem udowodnić promieniowy wzór termodynamiczny (9), a tem osiągnąć cel zamierzony.

„Gdy następnie przystąpiłem do obrachowania wielkości na R , okazała się rzecz nadspodziewana. Według Avogadry R przedstawia dla cząsteczkowych ilości gazów, wyrażonych w kilogramach, wielkość stałą równą 846, jeśli wyrazić P w kg na m^2 , zaś V metrach sześciennych. Otóż wprowadzając do pomienionego równania stanu wartości podane przez Pfeffera dla jednocentowego roztworu cukru, otrzymamy:

$$P = 0,664 \cdot 10333; \quad V = 34,2; \quad T = 297,8^\circ,$$

a ztąd $R = 840$.

„Sądziłem początkowo, że to tylko prosty przypadek; tem niemniej spróbowałem zdać sobie sprawę z tego, jakie znaczenie mogłaby mieć owa zgodność, przynajmniej dla roztworów cukru: zgodność obu wartości na R dla gazów i roztworów wyraża nieco innego jak to, że roztwór cukru wywiera ciśnienie osmotyczne równe ciśnieniu, któreby okazywał w stanie

gazowym w tejże temperaturze i przy temże samem stężeniu. Dowiodłoby to stosowalności prawa Avogadry przynajmniej względem roztworów cukru, zastępując w tych roztworach ciśnienie gazowe — ciśnieniem osmotycznym. (d. c. n.)

Szkło Jenajskie.

(Dalszy ciąg).

Przedewszystkiem miał na oku Schott jako drogowoskaz — optyczne własności. Jako możebny postęp uważał Schott przygotowanie kronu o wysokim γ , a więc kronu o mniejszem rozszczepieniu przy równym załamaniu światła niż szkła dawne. I rzeczywiście udało mu się otrzymać kron (próba № 510), złożony: $25\frac{1}{2}$ B₂O₃, 61 SiO₂, $13\frac{1}{2}$ K₂O, którego średnie załamania $n_D=1,4901$ i $\gamma=\frac{n_D-1}{n_F-n_C}=66,2$, — γ dla zwyczajnego sylikatowego kronu było tylko 60,5.

Ponieważ w poprzednich próbach odkryto wpływ baru na ściąganie się niebieskiego końca widma flintowego, postawiono sobie za zadanie otrzymać flint borokrzemianowy, by znieść widmo wtórne lunet. I tu rezultat był pomyslny; otrzymano stop flintu (próba № 624), złożony z 20 B₂O₃, 44 SiO₂, 8 Na₂O, 8 Al₂O₃ i 20 PbO. Flint ten borokrzemianowy wykazał:

względna niebieską dyspersję $\frac{n_G-n_F}{n_F-n_C}=0,577$, $n_D=1,540$ i $\gamma=51,3$

gdy flint krzemianowy

względna niebieską dyspersję $\frac{n_G-n_F}{n_F-n_C}=0,582$, $n_D=1,537$ i $\gamma=51,2$

Takie zmniejszenie cyfry względnej niebieskiej dyspersyi należy uważać optycznie za znaczny postęp.

Wypróbowano następnie wszystkie możebne zasady w stopach borokrzemianowych. Widzimy tu barytowe flinty i barytowokrzemianowe krony o wysokim średniem załamaniu światła przy małym rozcieńczeniu barw. I tak:

Nowy kron (próba 615) składu: 54 SiO₂, 25 K₂O, 11 ZnO, 10 BaO wykazał $n_D=1,533$ przy średniem rozszczepieniu $=0,0094$. — gdy kron ze zwyczajnych składników: Na₂O, K₂O:PbO przy tem samem rozszczepieniu miał $n_D=1,515$.

O nadzwyczaj dużem działaniu otrzymano szkła o wysokiej zawartości barytu. Próba szkła № 785 składu: $36\frac{1}{2}$ SiO₂, 8 K₂O, 44 BaO, 11 Al₂O₃($\frac{1}{3}$ As₂O₃) dała przy średniem rozszczepieniu $=0,0105$, $n_D=1,587$, gdy lekki flint ma $n_D=1,537$ przy tem samem rozszczepieniu. Również i ten rezultat ważny dla optyków.

Przy tych próbach Schott równocześnie zajął się otrzymywaniem szkieł termometrycznych. To była praca niełatwa dla pracowni, gdyż 2 do 5 kg masy, a nieraz i mniej musiały być dostateczną ilością, by piszczałą wydmuhać rurki w celu dalszego badania opóźnienia termicznego.

Tu pomocą było zadziwiające spostrzeżenie D-ra Wiebe (fizyka działu