

4. NOWA METODA

OZNACZANIA CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO.

(Badania Raoult'a, van't Hoff'a, Arrhenius'a i Planck'a.)

PRZEZ

H. SILBERSTEINA.

Do niedawna jedynie pewną podstawę do obliczania ciężaru cząsteczkowego pierwiastków, zarówno jak związków chemicznych, stanowiło oznaczenie gęstości ich pary. Metoda ta doznaje jednak znacznego ograniczenia przez to, że możemy jej używać tylko dla ciał, dających się przeprowadzić w stan lotny bez rozkładu, co we względnie niewielkiej ilości wypadków ma miejsce; dalej jeszcze ograniczona jest przez to, że oznaczenie gęstości pary ciał, ulatniających się przy bardzo wysokiej temperaturze, przedstawia wielkie trudności. Możemy więc słusznie uważać za bardzo cenną zdobycz chemii teoretycznej wypracowaną w ostatnich czasach nową metodę oznaczania ciężaru cząsteczkowego, dającą się zastosować w daleko szerszym zakresie niż poprzednia, mianowicie do wszystkich ciał rozpuszczalnych bez rozkładu w jakiegokolwiek cieczy.

Do empirycznego ugruntowania tej metody głównie przyczynił się Raoult, do teoretycznego zaś jej uzasadnienia van't Hoff. Nim jednak przejdziemy do streszczenia prac Raoult'a, musimy poprzednio w kilku słowach wspomnieć o badaniach poprzedników jego na tej drodze.

Wiadomo, że przy zamarzaniu wody, zawierającej niewielką ilość rozpuszczonych soli, początkowo wydziela się czysty lód. Liczne doświadczenia wykazały, że tak zachowują się wszystkie roztwory, przynajmniej nie zbyt

skoncentrowane; punkt zamarzania takich roztworów leży zawsze niżej od temperatury zamarzania czystej wody. Blagden¹⁾ pierwszy, sto lat temu, odkrył pewne prawidłowości, dotyczące się wpływu, wywieranego przez jakość i ilość rozpuszczonego ciała na temperaturę zamarzania roztworu. Znalazł on, że obniżenie temperatury zamarzania wodnego roztworu tej samej soli jest proporcjonalne do ilości tej ostatniej, a obniżenie, spowodowane przez jednocześnie obecność danych ilości kilku różnych soli, równa się sumie obniżeń, jakieby wywarły te same ilości tych ciał, rozpuszczonych oddzielnie w tej samej ilości wody. Od tego ogólnego pravidła zachodzą jednak wyjątki w różnych kierunkach: dla niektórych soli obniżenie temperatury zamarzania ich wodnego roztworu, począwszy od pewnego stężenia, rośnie szybciej, aniżeli ilość rozpuszczonej soli, dla innych zaś — wolniej.

Ciekawa praca Blagden'a poszła w zupełne zapomnienie, tak iż Rudorff²⁾, zupełnie nie wiedząc o niej, zrobił w r. 1861 ponownie to samo odkrycie. Znalazł on, że stosunek T/J (gdzie T oznacza obniżenie temperatury poniżej punktu zamarzania czystej wody, a J ilość soli, rozpuszczonej w 100 gr. wody) dla bardzo wielu soli, przynajmniej w pewnych granicach koncentracji jest stały. W niektórych jednak razach, jak na przykład dla CaCl_2 , wartość tego stosunku rośnie, począwszy już od bardzo słabych roztworów, wraz ze zwiększającą się ilością rozpuszczonej soli. Wszelako wypadki te dają się podciągnąć pod ogólne pravidło, jeżeli założymy w roztworach istnienie soli z wodą krystalizacyjną, w danym przykładzie — nie CaCl_2 , lecz $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, przez co naturalnie zwiększa się ilość rozpuszczalnika; wtedy stosunek T/J i dla tych soli staje się stałym. Nad wyjątkami przeciwnego rodzaju Rudorff, jakkolwiek wiedział o nich, bliżej się nie zastanawiał.

Poszukiwania te prowadził dalej de Coppet³⁾. Uczynił on ważny krok naprzód, porównawszy ze sobą nie jednakowe ilości wagowe różnych soli, jak to czynił Rudorff, lecz takie, które odpowiadają ich ciężarom cząsteczkowym, przez co doszedł do następującego prawa: *cząsteczkowe ilości różnych soli o podobnym składzie, rozpuszczone w tej samej ilości wody, powodują mniej więcej jednakowe obniżenie temperatury jej zamarzania*. Badacz ten poświęcił wiele pracy wyjątkom od prawa proporcjonalności; umiał on jeszcze pogodzić z nim zachowywanie się tych soli, dla których stosunek T/J wraz z koncentracją roztworu rośnie, mianowicie w sposób powyżej wyliczony, lecz nie mógł wytłumaczyć tych wypadków, dla których przeczony stosunek w podobnych warunkach maleje, jak to ma miejsce zazotaniami sodu, strontu, wapnia i niektórych innych soli.

¹⁾ Philosophical Transactions LXXVIII, 227, rok 1788²⁾ Annalen der Physik, von Poggenдорff, CXIV, 63, CXVI, 55 i CXLV, 569.³⁾ Annales de chimie et de physique, [IV] XXIII, 393; XXV, 502; XXVI, 98.

Badania te w ostatnich czasach znowu podjął Raoult¹⁾, znacznie je rozszerzając pod dwoma względami: wciągnął on do nich oprócz wody inne jeszcze rozpuszczalniki, głównie natury organicznej, nadto, oprócz soli, badał wpływ różnych innych ciał, zwłaszcza związków organicznych. Oparłszy w ten sposób prawo de Coppeta na szerszej podstawie, uczynił zeń osnowę ogólnej metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego.

Z bardzo licznych doświadczeń Raoult'a wynika, że każde ciało—stałe, ciekłe i gazowe, rozpuszczając się w jakiegokolwiek czystej cieczy, obniża punkt jej zamarzania. Obniżenie to temperatury krzepnięcia jest, w pewnych dosyć ciasnych granicach koncentracji, wprost proporcjonalne do ilości ciała rozpuszczonego i odwrotnie proporcjonalne do ilości rozpuszczalnika. Jeżeli P gr. danego ciała, rozpuszczonego w R gr. rozpuszczalnika, obniża temperaturę jego zamarzania o C stopni, to obniżenie A temperatury, spowodowane przez rozpuszczenie 1 gr. danego ciała w 100 gr. rozpuszczalnika, Raoult nazywa współczynnikiem obniżenia danego ciała dla danego rozpuszczalnika:

$$A = \frac{C \cdot R}{P \cdot 100} \quad (1)$$

Przy oznaczaniu ilości A bardzo ważną jest rzeczą stosowna koncentracja roztworu; jak bowiem wykazuje Raoult, prawo Blandena, namocy którego wyprowadzamy równanie (1), jest słusznem tylko w pewnych granicach stężenia roztworu. Dla obliczenia ilości A radzi on brać roztwory takiej koncentracji, aby bezpośrednio oznaczane obniżenie temperatury wynosiło mniej więcej 1°C. Tylko przy tak oznaczonych współczynnikach obniżenia występują wyraźnie omówione poniżej prawidłowości.

Mnożąc A przez ciężar cząsteczkowy M rozpuszczonego ciała, otrzymujemy cząsteczkowe obniżenie T danego ciała dla danego rozpuszczalnika

$$A \cdot M = T \quad (2)$$

Raoult wyprowadza z badań swych prawo, będące rozszerzeniem prawa de Coppeta: *Dla tego samego rozpuszczalnika obniżenia cząsteczkowe różnych ciał grupują się około bardzo małej liczby wartości, zazwyczaj dwóch, z których jedna równa się połowie drugiej*, tak że T dla bardzo wielkich grup ciał jest ilością przybliżenie stałą. Przeważna liczba ciał ma większą z dwóch wartości dla obniżenia cząsteczkowego i tę Raoult uważa za normalną; wyjątki zaś, dla których T równa się połowie normalnej wartości, tłumaczy w ten sposób, iż w odnośnych roztworach przyjmuje kondensacją cząsteczek ciała rozpuszczonego. Ponieważ obniżenie temperatury zamarzania roztworu zależy głównie od ilości rozpuszczonych cząsteczek, a nie od ilości atomów w każdej

¹⁾ Annales de chimie et de physique [V] XV. 217; XXVIII. 133 [VI] II, 66 etc. IV. 461; VIII. 289. 317 i C. R. CII. 1307.

cząsteczce, przeto zmniejszenie liczb pierwszych do połowy, wskutek kondensacji po dwie, musi pociągnąć za sobą odpowiednie zmniejszenie obniżenia punktu zamarzania. Wyjaśnienie to podali, niezależnie od Raoult'a, acz nie tak stanowczo, Ostwald¹⁾ i Lothar Meyer²⁾. W podobny sposób można tłumaczyć zachowywanie się zbadanych już przez Rüdorffa i de Coppeta soli, dla których w miarę koncentracji obniżenie temperatury zwiększa się w mniejszym stosunku niż ilość rozpuszczonego ciała.

Dla wody wszystkie połączenia organiczne, za jedynym wyjątkiem związków amonowych, mają obniżenie cząsteczkowe mniej więcej równe 19. W jednym tylko wypadku (fenol) wartość T spada do 15,5, w innym, także jedynym, (kwas szczawiowy) podnosi się aż do 22,9. Sole dzielą się pod tym względem na kilka grup. Do pierwszej z nich wchodzi sole, składające się z metali jednowartościowych i kwasów jednozasadowych o silnym kwasie lub zasadzie, dla których T przybliżenie równa się 35. Do drugiej należą sole metali dwuwartościowych z kwasami jednozasadowymi; dla tych T wynosi mniej więcej 45. Lecz nie wszystkie sole mogą być objęte temi grupami.

Prostsze stosunki zachodzą dla rozpuszczalników organicznych. Dla kwasu mrówczanego obniżenie większej części rozpuszczających się w nim ciał wynosi mniej więcej 28, dla niektórych—14. Dla bezwodnego kwasu octowego wszystkie związki organiczne bez wyjątku, a także słabe kwasy mineralne, woda, octany alkalooidów i potasowców, bezwodne chlorki metali i t. d. mają obniżenie przeciętnie równe 39. Wyjątek stanowią kwasy: siarczany i solny oraz octan magnezu; dla tych ciał T wynosi 19, t. j. prawie połowę normalnej wartości. Dla benzolu obniżenie ciał organicznych równa się 49, wyjątek stanowią alkohole, kwasy i fenole, dla których T równa się 25 t. j. mniej więcej połowie normalnej wartości. Dla nitrobenzolu T wynosi 68—70,5 albo 34, dla bromku etylenu 118 albo 58. Dodać należy, że z wymienionych rozpuszczalników dokładniej zbadane zostały tylko dwa: kwas octowy i benzol.

Dzieląc normalne obniżenie cząsteczkowe dla pewnego rozpuszczalnika przez jego ciężar cząsteczkowy, otrzymujemy obniżenie temperatury zamarzania, spowodowane przez rozpuszczenie 1 cząsteczki danego ciała w 100 cząsteczkach rozpuszczalnika. Wielkość ta dla wszystkich wymienionych cieczy organicznych jest ilością przybliżenie stałą, jak widać z poniższego zestawienia, gdzie M_0 oznacza ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika, a T — obniżenie cząsteczkowe.

	M_0	T	M/T
Kwas mrówczany	46	28	0,608
kwas octowy	60	39	0,650
benzol	78	49	0,628
nitrobenzol	123	70,5	0,600
bromek etylenu	188	117	0,623

¹⁾ „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, I, str. 413 i 817.

²⁾ „Moderne Theorien der Chemie“, str. 327.

Raoult wypowiada tedy następujące prawo: *Jedna cząsteczka jakiegokolwiek ciała, rozpuszczona w 100 cząsteczkach jakiegokolwiek rozpuszczalnika natury organicznej, obniża punkt jego zamarzania o mniej więcej tę samą wielkość 0^o,62 C.*

Dawniej jeszcze Raoult¹⁾ potwierdził był doświadczalnie proporcjonalność między zmianami temperatury zamarzania i prężności pary wodnych roztworów, wykazaną uprzednio teoretycznie przez Guldberga²⁾. Gdy więc odkrył tak proste stosunki między punktami zamarzania roztworów, a ciężarami cząsteczkowymi rozpuszczonych w nich ciał, nasuwało się przypuszczenie, że równie proste prawa rządzą zmniejszaniem się prężności pary roztworów.

Z licznych doświadczeń, wykonanych w tym celu, okazało się, że stosunek prężności pary czystej cieczy do prężności pary roztworu f_1 , a zatem i stosunek $(f-f_1)/f$ w pewnych granicach temperatury jest stały. Względnie to zmniejszanie się prężności pary, w pewnych również granicach koncentracji roztworu, jest wprost proporcjonalne do ilości rozpuszczonego ciała, (co odpowiada prawu Blagden'a). Możemy więc i w tym razie odnośny współczynnik B otrzymać w taki sam sposób, jak współczynnik obniżenia punktu zamarzania, a mianowicie przy pomocy równania:

$$B = \frac{f-f_1}{f} \frac{R}{100P} \quad (3)$$

gdzie P i R mają tożsamo znaczenie, jak w równaniu (1).

Cząsteczkowe obniżenie B prężności pary różnych ciał w słabych roztworach jest dla tego samego rozpuszczalnika ilością przybliżenie stałą. Dla eteru np. waha się ono pomiędzy 0,67 i 0,74, dla wody wynosi przeciętnie 0,185 i t. d. Oznaczając przez Θ stałą, możemy więc napisać:

$$B \cdot M = \Theta. \quad (4)$$

Wreszcie mamy tu analogiczne do powyższego ogólne prawo: *Jedna cząsteczka ciała niełotnego, rozpuszczona w 100 cząsteczkach lotnego rozpuszczalnika, zmniejsza prężność jego pary o przybliżenie ten sam ułamek 0,105.*

Na zasadzie praw stałości obniżenia cząsteczkowego punktu zamarzania i prężności pary roztworów w tym samym rozpuszczalniku, możemy łatwo oznaczyć ciężar cząsteczkowy ciała, rozpuszczonego w jakiegokolwiek cieczy, która nie wywiera nań działania chemicznego; mamy bowiem wzory:

$$M = \frac{T}{A} \quad \text{i} \quad M = \frac{\Theta}{B}.$$

Dla tego samego rozpuszczalnika jest T , względnie Θ , (dla wszystkich ciał, albo przynajmniej dla całych ich grup) ilością stałą, należy więc tylko

obliczyć A lub B na mocy wzoru (1) lub (3), a w tym celu doświadczalnie oznaczyć obniżenie temperatury zamarzania C lub względne zmniejszenie prężności pary, $(f-f_1)/f$, wywołane przez rozpuszczenie P gr. danego ciała w R gr. rozpuszczalnika. Dotąd wszelako tylko pierwsza metoda (oznaczanie obniżenia zamarzania) weszła w użycie.

Oprócz badań Raoult'a, ogłoszone zostały prace, pochodzące z pracowni Wiktora Meyer'a i Ostwald'a³⁾ które pozwalają już ocenić zakres stosowalności i stopień dokładności tej metody. Otrzymane rezultaty są bardzo zachęcające.

Zachodzi atoli pytanie, czy przynajmniej w wypadkach, gdy T jest normalne, otrzymujemy na tej drodze istotną wielkość ciężaru cząsteczkowego, a nie jakąś wielokrotną lub podwielokrotną? W liczbie kilkuset zbadanych związków znajduje się wiele takich, których ciężar cząsteczkowy znany był z gęstości ich pary; otóż dla tych ciał i za pomocą oznaczenia obniżenia zamarzania otrzymano ten sam ciężar cząsteczkowy. Ciałami temi powodowano się przy ustalaniu ogólnej formuły $A \cdot M = T$. Pewne względy każą wprawdzie przypuszczać, że cząsteczki tego samego ciała w stanie lotnym są mniejsze, aniżeli w ciekłym, a témbardziej stałym; inaczej jednak dzieje się w roztworach: cząsteczki ciała rozpuszczonego, ogólnie rzeczy biorąc, są także same jak w stanie lotnym, jak to pokazuje chociażby następujący charakterystyczny przykład²⁾: Gęstość pary formaldehydu = 1,05, skąd $M = 28,87 \times 1,05 = 30$, a formuła jego — CH_2O . Przy oziębianiu par formaldehydu następuje polimeryzacja; powstającemu stałemu związkowi musimy przypisać z wielu powodów formułę $(\text{CH}_2\text{O})_n$, a więc trzy razy większy ciężar cząsteczkowy: 90. Otóż współczynnik obniżenia spolimeryzowanego formaldehydu dla wody = 0^o,555, skąd $M = 19/0,555 = 34$; w wodnych więc roztworach formaldehydu znajdują się cząsteczki CH_2O , t. j. takie same jak i w jego parze. Wyniki te okazują, że możemy rozszczepiać pewne ciała na cząsteczki nie tylko przez ulatnianie, ale także przez rozpuszczanie ich w znacznej ilości cieczy i każą się domyślać istnienia analogii między roztworami a gazami. Domyśł ten zamienia się na pewność po rozważeniu wywodów teoretycznych, które poniżej przytoczę.

Aczkolwiek prawa Raoult'a obejmują liczne wypadki, jednakże, jako uogólnienia czysto empirycznej natury, pozostawiałyby co do swój ogólności pewną wątpliwość, jakiej zawsze doznajemy wobec praw empirycznych, gdyby nie pozyskały one wkrótce świetnego, teoretycznego uzasadnienia, ze strony zwłaszcza van't Hoff'a. Uczony ten w nader pięknej pracy³⁾ wykazuje, że *asa-*

¹⁾ Comptes Rendus, 87, p. 167.

²⁾ Comptes Rendus, 70, p. 1349.

¹⁾ Berichte der d. chem. Ges. XXI, 536, 701, 766, 860, 1536.

²⁾ Tollens i F. Mayer. Berichte d. d. chem. Ges. XXI, 1571.

³⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 481—508.

dnicze prawa gazów są słuszne i dla słabych rozczyńców; jeżeli tylko dla tych ostatnich będziemy rozważali pewną wielkość wszędzie tam, gdzie w wypadku gazów jest mowa o prężności. Dla określenia natury tej wielkości wyobraźmy sobie zamknięte ze wszystkich stron naczynie A , wypełnione wodnym roztworem pewnego ciała, np. cukru; naczynie to jest pogrążone w obszerniejszym naczyniu B z wodą. Jeżeli ściany A są tak przyrządzone, że przepuszczają tylko wodę, a nie cukier (ściany takie „nawpół-prześciąkliwe“ dają się przygotować), to woda przechodzi z B do A tak długo, dopóki powstające, wskutek minimalnej ilości wody, ciśnienie na wewnętrzne ścianki naczynia A nie położy kresu dalszemu jej przepływowi. Wtedy następuje równowaga; wewnętrzne zaś ściany w A doznają pewnego „ciśnienia osmotycznego“, które van't Hoff zestawia z prężnością gazu. Stan taki równowagi dałby się ustalić bez poprzedniego przepływu wody przez połączenie naczynia A , opatrzonego tym razem cylindrycznym otworem i pogrążonego w wodzie, z tłokiem, wywierającym ciśnienie, równe osmotycznemu. Łatwo zrozumieć, że przez zwiększanie lub zmniejszanie ciśnienia tłoka, możemy wywoływać dowolne zmiany koncentracji rozczyńcu, następujące wskutek przesiąkania wody w jednym lub przeciwnym kierunku.

Naczynia takie o ścianach nawpół-prześciąkliwych znakomicie upraszczają przeprowadzenie ściślej analogii pomiędzy gazami i rozczyńcami. Zestawienie ciśnienia osmotycznego z prężnością gazów nie jest sztucznym; leży ono w samej naturze rzeczy. Według teorii cynetycznej wyobrażamy sobie ciśnienie gazu jako skutek uderzeń jego cząsteczek; osmotyczne zaś ciśnienie jest skutkiem uderzeń cząsteczek ciała rozpuszczonego o ściany, albowiem rozpuszczalnik, który może swobodnie przechodzić przez ściany w jedną i w drugą stronę, nie wywiera wpływu. Tak pojęta analogia pozwala stosować drugie prawo termodynamiki także do rozczyńców, ponieważ dają się nad nimi wykonać cykle odwracalne. Widzieliśmy wyżej, że w naczyniu z tłokiem, pogrążonym w wodzie, możemy dowolnie zmieniać koncentracją rozczyńcu, ściskać go lub rozszerzać, zupełnie jak gaz, a procesy tego rodzaju są odwracalne, jeżeli tylko ciśnienie tłoka równa się prężności gazu lub osmotycznemu ciśnieniu rozczyńcu.¹⁾

Zestawiając z idealnymi gazami „idealne rozczyńcy“, t. j. tak rozcieńczone, iż wzajemne oddziaływanie cząsteczek ciała rozpuszczonego, zarówno jak objętość ich względnie do objętości całej cieczy, mogą być pominięte, van't Hoff wyprowadza dla nich prawa Boyle'a i Gay-Lussac'a: *osmotyczne ciśnienie rozczyńcu jest wprost proporcjonalne do jego koncentracji przy tej samej temperaturze i wprost proporcjonalne do jego absolutnej temperatury przy stałym ciśnieniu*. Van't Hoff stwierdza słuszność tych praw dla stałych rozczyńców danymi, zaczerpniętymi z badań Pfeffera i de Vriesa nad

osmozą oraz z prac Soreta nad zależnością stężenia różnych części tego samego rozczyńcu od ich temperatury.

Prawa te okazują, że temperatura i stężenie (względnie gęstość) jednakowo wpływają na zmiany ciśnienia osmotycznego (względnie prężności), że przeto stosunek dwóch tych ciśnień jest stały, nic nam jednak nie mówią o wielkości tego stosunku. Autor tedy bezpośrednio porównywa ze sobą dwie te wielkości dla jednego i tego samego ciała, które, naturalnie, musi być przy zwykłych warunkach gazem, i, na zasadzie stosownie obmyślanego cyklu odwracalnego, dowodzi, że, jeżeli tylko dany gaz stosuje się do prawa Henry'ego, ciśnienie osmotyczne danego ciała w rozczyńcu, przy tej samej temperaturze i koncentracji, dokładnie równa się prężności tegoż ciała w stanie gazu. Na mocy tego rezultatu van't Hoff wypowiada następujące prawo, stanowiące uogólnienie prawa Avogadra: *Równe objętości różnych rozczyńców, przy jednakowym osmotycznym ciśnieniu (rozczyńcy takie nazywa on, zgodnie z de Vries'em, izotonicznymi) i w tej samej temperaturze, zawierają jednakową liczbę cząsteczek, mianowicie te same, jaką zawiera równa objętość gazu przy jednakowych warunkach temperatury i ciśnienia*.

Doświadczalne potwierdzenie tego prawa znajduje van't Hoff w badaniach Pfeffera nad osmotycznym ciśnieniem wodnych rozczyńców cukru. Zestawiając bezpośrednio mierzone osmotyczne ciśnienie 1% roztworu wodnego cukru trzcinowego ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$) t. j. takiego, który zawiera 1 gr. tego ciała w 100,6 cent. sześciennych cieczy z ciśnieniem np. wodoru, zawierającego też samą ilość cząsteczek, a więc w danym razie $\frac{2}{342}$ gr. w 100,6 cent. sześciennych przy tej samej temperaturze, przekonywamy się, że ciśnienia te są równe. Zamiast cukru trzcinowego możnaby także użyć cukru inwertowego, kwasu winnego, cytrynowego lub jabłkowego, jabłczanu, lub siarczanu magnezu, których rozczyńcy, zawierające ilości cząsteczkowe tych ciał, według badań de Vriesa, mają jednakowe osmotyczne ciśnienie; można więc powyższy wynik uogólnić i orzec, że ciśnienie osmotyczne jakiegokolwiek rozczyńcu przy tej samej temperaturze równa się ciśnieniu gazu, zawierającego w tej samej objętości tę samą ilość cząsteczek.

Prawo van't Hoffa pozwala w zasadzie obliczać ciężar cząsteczkowy ciał rozpuszczonych, a to przez oznaczenie ich ciśnienia osmotycznego, tak samo jak obliczamy ciężar cząsteczkowy ciał lotnych z prężności ich pary przy pewnych warunkach; dotąd jednak nie wynaleziono praktycznie wykonanej ku temu metody. Do tego samego atoli celu mogą służyć inne własności rozczyńców, jeżeli są one ściśle proporcjonalne do osmotycznego ciśnienia, a do takich należą obniżenia prężności pary i temperatury zamarzania. Dowodzi mianowicie van't Hoff (wciąż przez stosowanie odpowiednich cykli odwracalnych) że *rozczyńcy izotoniczne, a więc, według powyższego prawa, i takie, które zawierają jednakowe ilości cząsteczek różnych ciał, mają dla tego samego rozpuszczalnika jednakową prężność pary i jednakową temperaturę zamarzania*. W ten sposób prawa Raoult'a o stałości obniżenia cząsteczkowego prężności pary i punktu zamarzania wynikają z prawa van't Hoffa; a że z drugiej

¹⁾ Ustęp powyższy przytoczyłem prawie dosłownie z pracy van't Hoffa.

strony zostały one odkryte i wielokrotnie stwierdzone na drodze empirycznej, stanowią więc zarazem nowy doświadczalny dowód słuszności prawa Avogadra dla rozczyńców.

Oprócz prawa stałości obniżenia cząsteczkowego prężności pary, van't Hoff wyprowadza także teoretycznie drugie „ogólne prawo prężności pary“, wyrażając je równaniem:

$$100 \theta = M,$$

które obejmuje wszystkie rezultaty Raoult'a: pokazuje ono, że obniżenie cząsteczkowe prężności pary nie zależy od natury ciała rozpuszczonego: nie zmienia się z temperaturą; jest proporcjonalne do ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalnika i wynosi 0,01 téj wielkości.

Co się tyczy temperatury zamarzania, to dla ciał, których cząsteczki nie zmieniają się w rozczywie t. j. nie rozkładają się ani zagęszczają, van't Hoff znajduje bardzo prosty stosunek między ich obniżeniem cząsteczkowym dla danego rozpuszczalnika T_n , jego absolutną temperaturą zamarzania t_0 i jego ciepłem utajonem topienia w , a mianowicie

$$T_n = \frac{0,02 t_0^2}{w}.$$

Z tego wzoru wypadają następujące obniżenia cząsteczkowe dla rozpuszczalników organicznych: dla kwasu mrówczanego 28,4; dla bezwodnika kwasu octowego 38,8; dla benzolu 53; dla nitrobenzolu 69,5. Rezultaty te dosyć dobrze się zgadzają z większemi „normalnemi“ wartościami Raoult'a: dla wody wzór ten daje liczbę 18,9, odpowiadającą mniejszej wartości (19) i tę należy uważać za normalną.

Teoria rozczyńców, upodabniająca je do gazów, zdaje sprawę z wyjątków od praw Raoult'a, a więc i od uogólnionego prawa Avogadra, stanowiącego ich teoretyczną podstawę. Van't Hoff zajmuje się jedynie rozczywnami wodnymi, prawdopodobnie dla tego, że tylko dla ciał, rozpuszczonych w wodzie, udało się dotychczas zmierzyć ciśnienie osmotyczne. Według teorii, rozczywny wodne zawierające cząsteczkowe ilości różnych ciał, muszą mieć jednakowe ciśnienie osmotyczne, a także jednakową temperaturę zamarzania (izotoniczne bowiem rozczywny zamarzają przy téj samej temperaturze), a więc obniżenie cząsteczkowe równe 19. Tylko związki organiczne czynią zadość temu wymaganiu; co się zaś tyczy ciał mineralnych, to znaczna ich liczba, jak większa część soli, kwasów i zasad, mają obniżenie cząsteczkowe prawie dwa, lub prawie trzy razy większe od normalnego, a więc i osmotyczne ich ciśnienie, gdybyśmy je mogli we wszystkich wypadkach bezpośrednio zmierzyć, wypadłoby dwa lub trzy razy większe, niż dla tych, które ściśle się stosują do prawa van't Hoff'a. I dla gazów znany podobne zboczenia od prawa Avogadra, tak np. para sialmiaku ma prężność dwa razy większą od wymaganej przez to prawo. W wypadkach tych przyjęto hipotezę dysocjacji cząsteczek; tak np. dyso-

cyacji NH_4Cl na NH_3 i HCl , co później niezbitie stwierdzono. Wobec analogii między ciśnieniem osmotycznym a prężnością, wypada więc i powyższe wyjątki dla wodnych rozczyńców w taki sam sposób tłumaczyć; chcąc zaś podciągnąć je pod uogólnione prawo Avogadra oraz wynikające zeń prawo stałości obniżenia cząsteczkowego zamarzania, należy tylko powyższe formuły odpowiednio zmodyfikować.

Jeżeli liczba cząsteczek ciała rozpuszczonego zwiększa się i razy na skutek dysocjacji, to tyleż razy zwiększa się także ciśnienie osmotyczne, a więc i obniżenie punktu zamarzania rozczywnu, przez co powyższy wzór przechodzi w następujący:

$$T = \frac{0,02 t_0^2}{w} i.$$

Jak widać z formuły, i jest tylko zależne od T (pozostałe bowiem wielkości t_0 i w są stałe) i wprost doń proporcjonalne. Dla tych ciał w rozczywie wodnym które ściśle się stosują do prawa van't Hoff'a, jak np. cukier trzcinowy, $i=1$, $T=19$; dla innych ciał rozpuszczonych w wodzie $i=T/19$. Czynnikiem i jest tym sposobem miarą dysocjacji ciała rozpuszczonego. Dla przeważnej liczby soli, dla silnych kwasów i zasad w roztworze wodnym, i równa się prawie 2 lub 3, z czego wynikałoby, że ciała te w wodzie, jak to już przypuszczał Raoult, ulegają prawie całkowitej dysocjacji: NaCl na Na i Cl ; BaCl_2 na Ba , Cl , Cl ; KOH na K i OH i t. d., t. j. rozszczepiają się na *iony*.

Wobec tak niespodziewanego wniosku, wynikającego z uogólnionego prawa Avogadra, wniosku, dotyczącego znacznej liczby ciał mineralnych, co do których chemicy niechętnie się zgodzą na hipotezę dysocjacji, van't Hoff wahałby się z tak stanowczym wypowiedzeniem słuszności swego prawa dla wszystkich rozczyńców, gdyby nie był znalazł poparcia jeszcze z innej strony. Mianowicie dochodzi Arrhenius¹⁾ do tego samego przypuszczenia na zasadzie zjawisk elektrolitycznych. Dla wytłomaczenia zjawisk elektrolitycznych zakłada on, wraz z Clausius'em, że część cząsteczek elektrolitu rozszczepia się na iony, poruszające się niezależnie od siebie. Wówczas ciśnienie osmotyczne każdej rozłożonej cząsteczki musi być tak wielkiem jak ciśnienie, wywierane przez jej iony w stanie wolnym. Gdybyśmy więc mogli obliczyć, jak wielka część cząsteczek danego elektrolitu zostaje rozszczepioną na iony, to na mocy prawa van't Hoff'a moglibyśmy także obrachować ciśnienie osmotyczne.

Niechaj a oznacza liczbę cząsteczek, rozszczepiających się na iony („czynnych“, jak je nazywa Arrhenius), m liczbę cząsteczek nieczynnych, wtedy stosunek $n/(m+n)$ przedstawia współczynnik czynności elektrolitu α . Dla elektrolitów w nieskończeniu rozcieńczonych roztworach zakłada Arrhenius $\alpha=1$, t. j. uważa wszystkie cząsteczki ciała rozpuszczonego za czynnę; przy

1) Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 631—648.

mniejszym rozcieńczeniu $\alpha < 1$. Znając α , (Arrhenius oblicza współczynnik α na zasadzie pomiarów elektrolitycznych Kohlrausch'a, Ostwald'a i innych) możemy także znaleźć czynnik i , wyrażający, w duchu teorii van't Hoff'a, stosunek istotnego ciśnienia osmotycznego danego ciała do ciśnienia, jakiego ono wywierało, gdyby się składało z samych tylko cząsteczek nieczynnych. Jeżeli k oznacza liczbę jonów, na które się rozkłada każda czynna cząsteczka elektrolitu (dla KCl np. $k = 2$, dla K_2SO_4 zaś $k = 3$ i t. d.) to:

$$i = \frac{m+k n}{m+n}, \text{ a że:}$$

$$\alpha = \frac{n}{m+n}, \text{ więc:}$$

$$i = 1 + (k-1) \alpha.$$

Z drugiej strony otrzymujemy wartości dla i z rezultatów Raoult'a, według metody van't Hoff'a:

$$i = \frac{T}{19}.$$

Zestawiając wartości dla i , obliczone z tych dwóch wzorów dla wielu ciał [podzielonych na 4 grupy: nieprzewodniki, zasady, kwasy i sole], Arrhenius otrzymuje za nielicznymi wyjątkami zgodne rezultaty. Stąd wnosi on o prawdziwości założeń, służących za punkt wyjścia do tego obliczenia, a mianowicie: 1) Prawo van't Hoff'a jest słusznym nie tylko dla większości, ale dla wszystkich ciał, t. j. dla tych, które poprzednio uważane były za wyjątki (elektrolity w roztworze wodnym). 2) Każdy elektrolit w roztworze wodnym składa się po części z cząsteczek czynnych, po części z cząsteczek nieczynnych, z których ostatnie przy rozcieńczeniu roztworu przechodzą w czynne, tak że w nieskończenie słabych roztworach istnieją tylko cząsteczki czynne.

Na korzyść tego ostatniego poglądu Arrhenius przytacza jeszcze jedną okoliczność. Jeżeli większość soli rozkłada się w wodzie na jony, to niektóre ich własności muszą być natury dodawczej, t. j. muszą dać się przedstawić jako suma własności części roztworu: rozpuszczalnika i jonów, jednakże tylko z pewnym przybliżeniem, ponieważ w żadnym z dotąd zbadanych wypadków dysocjacja nie jest całkowitą. Tak też jest w istocie co do wielu własności tych ciał; np. co do ciepła zobjętniania w słabych roztworach, co do ciężaru właściwego i objętości właściwej, co do zdolności załamywania światła, przewodnictwa elektrycznego, oraz obniżenia punktu zamarzania.

Dla tych soli, które w roztworze wodnym wykazują słabą tylko dysocjację, wymienione własności nie dają się przedstawić jako dodawcze.

Na przypuszczenie powyższe co do dysocjacji większej części soli, kwasów i zasad w roztworze wodnym, oprócz Arrhenius'a, Raoult'a, van't Hoff'a, zgadzają się Planck, i Ostwald; nadto przechylali się ku niemu już dawniej Valson i Favre. Jakkolwiek kwestya ta podlega jeszcze

dyskusji ostatecznej jej rozstrzygnięcia oczekiwać należy od dalszych prac doświadczalnych, jednakże, zdaniem naszym, dowody, przytoczone przez Arrhenius'a jako też okoliczność, że pogląd taki daje możność ogólnego przeprowadzenia prawa van't Hoff'a, słusznego dla większości roztworów, wielce przemawiają na korzyść tej hipotezy. Trudno jest wprawdzie przyzwyczaić się do przypuszczenia, że w roztworach wodnych istnieją takie nienasycone rodniki, jak SO_4 , NO_3 i t. d.; jednakże toż samo prawo Avogadra prowadzi, w zastosowaniu do gazów, do wniosku, stwierdzonego przez piękne odkrycie Kundt'a i Warburg'a, że para rtęci składa się z cząsteczek jednoatomowych; prowadzi również do wniosku, że cząsteczki jodu J_2 , przy wysokich temperaturach (Wiktor Meyer), albo przy przepuszczaniu iskry elektrycznej (J. J. Thomson), rozpadają się na atomy, atom zaś rtęci lub jodu we wszystkich znanych reakcjach zachowuje się tak samo jak rodniki nienasycone. Podobnie więc, jak, tak zwane dawniej, nienormalne gęstości pary, uważane z początku dla sprzeczne z prawem Avogadra, przyczyniły się, po dokładniejszym zbadaniu rzeczy, do trwałszego jego ustalenia, a nadto stały się punktem wyjścia dla nowego działu dynamiki chemicznej, dla nauki o dysocjacji, tak samo nie normalne obniżenia zamarzania, przy powyższej interpretacji, wymaganej także przez zupełnie odrębną kategorię zjawisk, mianowicie elektrolitycznych, prowadzą do ogólniejszego sformułowania nowej teorii roztworów. W każdym razie teorya ta rzuca zupełnie nowe i ważne światło na naturę roztworów, a że te stanowią niejako ogniwo przejściowe między gazami a płynami, toruje ona przeto drogę teorii cieczy wogóle.

Zupełnie niezależnie od van't Hoff'a, wyprowadził Planck¹⁾ empiryczne prawa Raoult'a z mechanicznej teorii ciepła, usuwając zarazem jedną niepewność. Widzieliśmy, że Raoult większą z dwóch wartości dla obniżenia cząsteczkowego uważa za normalną, umiejac wybór ten usprawiedliwić tylko tćm, że większość ciał ma właśnie takie obniżenie, wyjątki zaś, dla których T ma wartość, równą połowie normalnej wartości, tłumaczy przez przypuszczeniem, że odnośne roztwory zawierają tylko podwójne cząsteczki ciała rozpuszczonego. Otóż Planck czyni uwagę, że podobny wybór nie koniecznie musi być słusznym, równie dobrze bowiem mniejsza wartość mogłaby być normalną, a wtedy dla rzeczonych wyjątków należałoby przyjąć dysocjację każdej normalnej cząsteczki na dwie nowe. Wątpliwość ta daje się usunąć na mocy teorii roztworów Planck'a

Planck dochodzi do ogólniejszego niż van't Hoff wzoru dla obniżenia zamarzania C. Niechaj M_0 oznacza ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika,

¹⁾ Wied. Ann. XXXII, 499 i Zeitschrift für physikalische Chemie, I, str. 577.

n_0 liczbę jego cząsteczek, n liczbę cząsteczek ciała rozpuszczonego, t_0 i w niechaj mają tożsamo znaczenie, jak poprzednio; wówczas:

$$C = 1,97 \cdot \frac{t_0^2}{m M_0} \cdot \frac{n}{n_0}.$$

Dla każdego rozpuszczalnika wielkość

$$1,97 \cdot \frac{t_0^2}{w M_0}$$

jest stałą; dla tych przeto wypadków:

$$C = \text{stała} \cdot \frac{n}{n_0}.$$

Jeżeli M oznacza ciężar cząsteczkowy ciała rozpuszczonego, to obniżenie cząsteczkowe wynosi ogólnie:

$$T = M \cdot C = 1,97 \cdot \frac{t_0^2}{w} \cdot \frac{nM}{n_0 M_0}.$$

Masa rozpuszczalnika daje się ogólnie wyrazić przez $n_0 M_0$, masa jednak ciała rozpuszczonego tylko wtedy może być wyrażoną przez nM , gdy wszystkie jego cząsteczki w roztworze mają istotnie ciężar M . Jeżeli zaś n cząsteczek ma w roztworze ciężar mniejszy lub większy, wtedy nM nie przedstawia już istotnej masy ciała rozpuszczonego, lecz w pierwszym wypadku większą, w drugim — mniejszą. Lepiej przeto masę tę ogólnie wyrazić przez nM/i , gdzie i przedstawia miarę dysocjacji (gdy $i > 1$), względnie kondensacji (gdy $i < 1$) ciała rozpuszczonego; w szczególnym wypadku, gdy w roztworze istnieją tylko normalne cząsteczki, $i = 1$, i masa ciała rozpuszczonego = nM .

Dla 1%-ego roztworu, którego C Raoult nazywa współczynnikiem obniżenia, stosunek $nM/i : n_0 M_0 = 0,01$; przez co powyższe równanie przechodzi w nowe:

$$T = \frac{0,0197 t_0^2}{w} i.$$

Jeżeli obniżeniem *normalnym* cząsteczkowym nazwiemy takie, które zachodzi, gdy w roztworze niema ani dysocjacji ani kondensacji, gdy więc $i = 1$, to:

$$T_{\text{norm.}} = \frac{0,0197 t_0^2}{w}.$$

Z tego wzoru, identycznego z formułą van't Hoff'a, otrzymujemy dla rozpuszczalników organicznych liczbę, zgodne z większymi wartościami Raoult'a; dla wody jednak liczbę, zgodną z mniejszą, mianowicie 18,5.

Jeżeli T oznacza istotnie obserwowane obniżenie cząsteczkowe, to:

$$i = \frac{T}{T_{\text{norm.}}}$$

Przy ogólniejszym i nieco inném znaczeniu czynnika i , jakie mu nadaje P l a n c k, wzór $T = \frac{0,0197 t_0^2}{w} i$ obejmuje wszystkie wypadki; nie tylko te, jak w teorii van't Hoff'a, dla których i w roztworze wodnym wynosi prawie 2 albo 3, ale i wyjątki przeciwnego rodzaju, jak alkohole, kwasy i fenole w benzołowym roztworze, mające $T = \frac{T_{\text{norm.}}}{2}$, a więc $i = 1/2$, dla których, wraz z Raoult'em, należy przyjąć kondensacją cząsteczek po dwie w jedną. Nareszcie w tych razach, gdy i nie równa się dokładnie ani liczbie całkowitej (2, 3) ani odrotności liczby całkowitej, musimy przypuścić częściową dysocjacją, względnie kondensacją cząsteczek ciała rozpuszczonego; w ten sposób znajdując dostateczne wyjaśnienie i mniejsze zboczenia od prawa Raoult'a, o ile nie pochodzą one stąd, że użyty do doświadczenia roztwór nie był dostatecznie rozcieńczony, lub stąd, że przy zamrażaniu nie wydzielił się czysty rozpuszczalnik.

Mamy więc dwa niezależne od siebie teoretyczne wywody praw Raoult'a, co znakomicie zwiększa zaufanie do rezultatów opartę na nich nowę metodę oznaczania ciężaru cząsteczkowego.