

## STUDYA DOSWIADCZALNE

### nad prężnością i składem pary podwójnych mieszanin cieczy<sup>1)</sup>.

PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO.

## I. Wstęp historyczny.

Z punktu widzenia nauki o fazach, a właściwiej statyki chemicznej, układy, złożone z mieszanin dwóch cieczy, znajdujących się w stanie równowagi z własną ich parą, przedstawiają t. zw. układy dwuzmienne (divariante), czyli układy w „równowadze niezupełnej” (unvollständiges Gleichgewicht). Charakterystycznym dla nich jest to, że można zmieniać jednocześnie i niezależnie od siebie dwa parametry termodynamiczne układu np. temperaturę i ciśnienie, nie naruszając przez to istniejącej równowagi. Są to więc układy, pozostające w równowadze dość zawilej, a przeto i poznanie właściwej ich istoty mogło nastąpić dopiero na wysokim stopniu rozwoju chemii teoretycznej. Z konieczności rzeczy poprzedzić je musiało poznanie natury układów bardziej prostych, w szczególności zaś układów, wytworzonych przez płyny pojedyncze wraz z ich parą nasyconą, przedstawiających t. zw. układy jednozmienne (monovariante), będące w równowadze zupełnej” (vollständiges Gleichgewicht).

Z praktyki życia codziennego te ostatnie układy znane były już w zamierzchłej starożytności, albowiem ze zjawiskami wrzenia i przekraplania dobrze obeznani byli grecy<sup>2)</sup>, a prawdopodobnie i cywilizacyjnie starsze od nich ludy Wschodu. W późniejszych czasach alchemicy stale posilkowali się metodą przekraplania celem wydzielenia substancji lotnych z produktów, otrzymywanych przy działaniach chemicznych. Mimo to pierwsze próby

<sup>1)</sup> W nieco odmiennej formie praca niniejsza była ogłoszona w „Zeitschrift für physikalische Chemie”, tom 35, str. 129—203 (1900) p. t. „Ueber die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische”.

<sup>2)</sup> Patrz F. H o e f e r „Histoire de la Chimie”, 2-gie wyd. Paryż 1866, I, 31, 262, jak również M. B e r t h e l o t „Les Origines de l'alchimie”, Paris 1885.

sze próby poznania natury tych zjawisk datują dopiero z końca siedemnastego wieku. Mianowicie wielce prawdopodobnem jest, iż dopiero około roku 1670 Boyle<sup>1)</sup> po raz pierwszy zauważył zależność punktu wrzenia wody od ciśnienia atmosferycznego. Badania jego wielce zainteresowały współczesnych i były wielokrotnie powtarzane oraz sprawdzane. W r. 1750 Hamberger dał w swych „Elemente der Physik“ pierwsze tłumaczenie zjawisk parowania, jako szczególnego przypadku rozpuszczania chemicznego, który to pogląd rozwinął następnie Leroi<sup>2)</sup>. Temu ostatniemu zawdzięczamy, między innymi, wprowadzenie do nauki pojęcia „pary nasyconej“, które się utrzymało aż do ostatnich czasów.

Powyższa teoria zjawisk parowania, nazwana przez współczesnych „teorią solucyj“, ujęła w jednolitą całość wiele zjawisk na pozór różnorodnych, lecz nie mogła się długo ostać, w szczególności w obec odkrycia W. Ericsona, iż woda paruje również w próżni. Chcąc fakt ten opisać, wprowadził Ericson nowe pojęcie „płynu elastycznego“, względnie „pary elastycznej“, a zwolennik jego poglądów Deluc<sup>3)</sup> poszedł dalej, tłumacząc powstawanie pary przez łączenie się cząsteczek wody z ogniem (ciepłotą). Przez to hypotetyczne tłumaczenie zwrócił on uwagę współczesnych badaczy na zjawiska ciepłe, towarzyszące procesom parowania, to zaś doprowadziło następnie do odkrycia ciepła utajonego przez Black'a.

Pod koniec XVIII wieku odkrycie maszyny parowej przez J. M. Watt'a (1764) pociągało do życia pierwsze badania systematyczne nad prężnością pary wodnej oraz nad zależnością jej od temperatury. W przekonaniu, iż znajomość praw rządzących prężnością pary wodnej oraz innych płynów pojedynczych dostarczy wskazówek teoretycznych, niezbędnych dla racjonalnej konstrukcji silnie parowych, — cały szereg pierwszorzędnych badaczy podejmuje w tym kierunku badania coraz ściślejsze i rozleglejsze, których koroną stanowią klasyczne prace Regnault'a, wykonane na zlecenie rządu francuskiego.

Rezultatem tych licznych i pracowitych badań, ciągnących się prawie przez przeciąg całego stulecia, było stwierdzenie faktu zupełnie nieoczekiwanego, iż w układach jednoskładowych, złożonych z cieczy pojedynczych oraz ich par nasyconych, zależność funkcyjna pomiędzy tem-

<sup>1)</sup> Patrz w tym względzie. Whewell „Geschichte der inductiven Wissenschaften“. Stuttgart 1840, tom 3, str. 536—567, jak również J. C. Fischer „Geschichte der Physik seit dem Aufleben der Wissenschaften“. Göttingen 1801—1808, tom 5, str. 63.

<sup>2)</sup> Leroi. „Mém. de l'Acad. de Paris“. 1750.

<sup>3)</sup> Deluc. „Recherches sur les modifications de l'Atmosphère“ 2 vol., Genewa 1772; „Introduction à la physique terrestre par les fluides expansibles 1803.

peraturą a prężnością pary jest natury dość zawilej i na ogół nie daje się ująć w jeden wzór ogólny. Ten wynik ujemny opóźnił, a zarazem, w znacznej mierze, utrudnił poznanie praw równowagi układów bardziej zawitych, w szczególności zaś układów dwuskładowych, złożonych z mieszanin dwóch cieczy oraz ich pary. Mimo to już na początku ubiegłego stulecia uczyniono w tym kierunku pierwszy ważny krok, który zawdzięczamy Daltonowi.

Obserwacje meteorologów<sup>1)</sup> nagromadziły pod koniec XVIII wieku znaczny materiał doświadczalny, dotyczący zachowania się mieszanin par i gazów. Zagadnienia meteorologii praktycznej skłoniły też w następstwie Daltona<sup>2)</sup> do systematycznego zbadania tych układów. Wynikiem tych badań doświadczalnych było ostateczne obalenie teorii solucyj i zastąpienie jej przez teorię mechaniczną mieszanin par i gazów, według której poszczególne cząsteczki gazów i par nie wywierają na siebie żadnego działania. Teoria ta znalazła swój wyraz w tak zwanem Daltonowskiem prawie prężności częściowych, sformułowanem przezeń w sposób następujący: „w mieszaninie różnorodnych gazów, nie oddziaływujących na siebie chemicznie, całkowite ciśnienie mieszaniny na ścianki naczynia równa się sumie ciśnień częściowych poszczególnych gazów. Henry<sup>3)</sup> sformułował to prawo jeszcze krócej: „Każdy gaz stanowi próżnię dla innego gazu“.

Aczkolwiek powyższe prawo stosuje się właściwie tylko do mieszanin gazów i par nienasyconych, stanowiło ono jednak punkt wyjścia w badaniu prężności par niejednorodnych mieszanin cieczy, przedstawiających prostszy wypadek mieszanin podwójnych (układy dwuskładowe jednozmiennne). Opierając się na niem, wytłumaczył Gay-Lussac<sup>4)</sup> w r. 1814 zjawiska destylacji jodu oraz olejków eterycznych z parą wodną; następnie zaś, gdy Liebig<sup>5)</sup> odkrył ciekawy fakt, iż niejednorodne mieszaniny chlorowcowych związków organicznych z wodą wrą w niższej temperaturze aniżeli ich składniki, Gay-Lussac<sup>6)</sup> podał natychmiast następujące tłumaczenie tego zjawiska: „Według prawa Daltona para danej cieczy, wytwarzająca się w atmosferze gazowej, winna okazywać tę samą prężność, jakby

<sup>1)</sup> Porównaj następujące zestawienie w Wells'a „Essay on Dew“, London 1814; streszczenie w „Ann. Chim. Phys.“ (2) 5, 183 (1817).

<sup>2)</sup> J. Dalton „Gilb. Ann.“ 12, 385 (1803); 15, 21; jak również W. Whewell „Geschichte der inductiven Wissenschaften“ 2, 536—567, Stuttgart 1840, oraz B. Gallizine „Ueber das Dalton'sche Gesetz“, Strassburg 1890.

<sup>3)</sup> Henry „Gilb. Ann.“ 21, 394 (1805).

<sup>4)</sup> Gay-Lussac „Ann. Chim. Phys.“ (1) 91, 8 (1814); „Gilb. Ann.“ 49, 1 (1815), oraz przedruk w „Ostwald's Klassiker“ № 4.

<sup>5)</sup> Liebig J. „Ann. Chim. Phys.“ (2) 49, 184 (1832).

<sup>6)</sup> Gay-Lussac „Ann. Chim. Phys.“ (2), 49, 393 (1832); „Pogg. Ann.“ 25, 498 (1832).

się wywiązywała w próżni. W zamkniętej przeto przestrzeni (objętości) zmiennej, gaz będzie się rozszerzał dopóty, póki jego prężność, dodana do stałej prężności pary, nie zrównoważy ciśnienia zewnętrznego<sup>1)</sup>.

„Jeśli przeto doprowadzimy do wrzenia mieszaninę dwóch cieczy nie miesających się, wytwarzających warstwy niejednorodne, to zajdzie proces następujący: para, wywiązująca się w warstwie dolnej lotniejszej, przedostając się do górnej warstwy, wytworzy próżnię dla drugiej cieczy, która wysłać będzie w ową próżnię parę, póki jej prężność dodana do prężności pary pierwszego płynu, zmniejszającej się skutkiem rozszerzania, nie zrówna się z ciśnieniem atmosferycznym. Ostatecznie więc temperatura wrzenia górnej, a zarazem i dolnej cieczy obniży się“.

Tłumaczenie powyższe stanowi jądro współczesnej teorii prężności pary mieszanin niejednorodnych cieczy; późniejsze badania doświadczalne Magnusa<sup>1)</sup>, Regnault'a<sup>2)</sup>, Kundta<sup>3)</sup>, Gerneza<sup>4)</sup>, Pierre et Puchota<sup>5)</sup> oraz Konowalowa<sup>6)</sup> stwierdziły w zupełności jego prawdziwość, a wywody teoretyczne Gibbsa<sup>7)</sup>, Konowalowa<sup>6)</sup>, DuHEMA<sup>8)</sup>, Margulesa<sup>9)</sup> oraz Ostwalda<sup>10)</sup> wyznaczyły zakres jego stosowności na ogólnych zasadach energetycznych.

Prócz „prawa ciśnień częściowych“, mającego tylko pośredni związek z teorią równowagi układów dwuskładowych, zawdzięczamy nadto Daltonowi pierwsze obserwacje, dotyczące owych układów. Z tych najważniejszymi są następujące: badając roztwory wodne kwasu azotowego, zauważył on, „iż podczas destylacji rozcieńczonego kwasu azotowego przechodzi początkowo prawie czysta woda: punkt wrzenia kwasu stale się podnosi, póki nie osiągnie  $+120^{\circ}$ , poczem temperatura ta pozostaje stałą; waga gatunkowa kwasu wynosi naówczas 1,42, a skład jego nie zmienia się podczas destylacji. Jeśli użyty do destylacji kwas wre poniżej  $+120^{\circ}$ , a jego waga jest wyższą nad 1,42, to podczas destylacji przechodzi najprzód kwas

<sup>1)</sup> Magnus „Pogg. Ann.“ 38, 481 (1836).

<sup>2)</sup> Regnault „Relation des expériences etc.“ (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France, 26, 715 (1862).

<sup>3)</sup> Kundt, „Pogg. Ann.“ 140, 189 (1870).

<sup>4)</sup> Gernez, C. R. 86, 472 (1878).

<sup>5)</sup> Pierre et Puchot, „Ann. Chim. Phys.“ (4) 26, 145 (1872).

<sup>6)</sup> Konowalow D. „Wied. Ann.“ 14, 34, 219 (1881); „Ber. d. chem. Ges.“ 17, 1531 (1884) oraz rozprawa „Ob uprugosti parow“, Petersburg 1884.

<sup>7)</sup> Gibbs W. „Thermodynamische Studien“, Lipsk 1892, str. 117; oraz Duhem Zeitschr. f. physik. Chemie, 8, 337 (1891).

<sup>8)</sup> Duhem P. „Dissolutions et mélanges“, 3 części. Lille 1893—1894.

<sup>9)</sup> Margules „Sitzungsber. der Wiener Akad.“ (2) 104, 1243 (1896).

<sup>10)</sup> Ostwald, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ (2 Aufl.) 1, 645 (1891); Wied. Ann. 63, 335 (1867).

bardziej stężony, aż punkt wrzenia podniesie się do  $120^{\circ}$ , poczem kwas, zawarty w retorcie, będzie ponownie wskazywał ciężar gatunkowy 1,42. Kwas azotowy o powyższem stężeniu zawiera mniej więcej 60% czystego kwasu<sup>1)</sup>. Podobnie mają się zachowywać roztwory wodne kwasu solnego<sup>2)</sup>.

O ile mi wiadomo są to pierwsze obserwacje, stwierdzające istnienie maximum temperatury wrzenia, czyli minimum prężności pary dla mieszanin podwójnych, a temsamem wykrywające najbardziej charakterystyczną cechę odnośnych stanów równowagi. Z czasem, dzięki badaniom Mitscherlich'a, Millona, Marignaca, Smitha i t. d., poznano wiele innych mieszanin, wykazujących tę samą właściwość, a że naówczas uważano stałość punktu wrzenia za kryterium czystości związków chemicznych, więc i owe mieszaniny kwasów mineralnych z wodą, wrzące w stałej temperaturze, zaliczono w poczet luźnych związków chemicznych, tak zw. „hydratów“ czyli wodań. Do rozpowszechnienia i utrwalenia tego błędnego poglądu przyczyniły się szczególnie prace Bineau<sup>3)</sup>, który badając roztwory wodne lotnych kwasów mineralnych znalazł, iż wiele z nich tworzy z wodą mieszaniny o stałym punkcie wrzenia oraz składzie, odpowiadającym prostym stosunkom atomowym. Wprawdzie pomiary gęstości pary tych mniemanych „hydratów“ zaprzeczały ich istnienie w stanie gazowym<sup>4)</sup>, lecz fakt ten nie powstrzymał Bineau od przypisania związkowi tym bytu realnego w stanie ciekłym. Błądność powyższego zapatrywania wykazał później Roscoe<sup>5)</sup> w całym szeregu badań doświadczalnych, w których dowodzi, iż zarówno temperatura wrzenia jak i skład onych „wodań“ zmienia się wraz z ciśnieniem zewnętrznym oraz, iż skład ich bynajmniej nie odpowiada prostym stosunkom atomowym. Niezaprzeczona siła argumentacji tych faktów nie była jednak dostateczną do zupełnego obalenia i wyrugowania „hipotezy hydratów“. Pod wpływem powagi kilku znakomitych chemików<sup>6)</sup> kołaczą się one dotychczas w nauce, jako swego rodzaju przeżytek, hamując niewątpliwie normalny jej rozwój.

Wracając raz jeszcze do Daltona zaznaczyć należy, iż zbadał on nadto punkty wrzenia mieszanin kwasu siarczanego z wodą<sup>7)</sup> oraz mieszanin

<sup>1)</sup> Według J. J. Berzeliusa, „Lehrbuch der Chemie“ (5-te Aufl.) I, 513 (1843).

<sup>2)</sup> Również według Berzeliusa, loc. cit. str. 780.

<sup>3)</sup> Bineau, Ann. Chim. Phys. (3) 7, 257 (1843).

<sup>4)</sup> Bineau, loc. cit., oraz Calm, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 613 (1879).

<sup>5)</sup> Roscoe i Dittmar, Lieb. Ann. 112, 327 (1859); Roscoe, Lieb. Ann. 116, 203 (1860); 121, 353 (1861); 125, 319 (1862).

<sup>6)</sup> W szczególności zaś dzieła Men delejewa, „Grundlagen der Chemie“ str. 113, Lipsk 1892; „Osnovy Chimii“ St. Petersburg, 6 wydań od r. 1867,— oraz licznych prac doświadczalnych Sp. U. Picing'a; patrz Zeitschr. f. Physik. Chemie 7, 378 (1891).

<sup>7)</sup> Patrz Berzelius, „Lehrbuch der Chemie“ (5 Aufl.) I, 479 (1843).

alkoholu z eterem<sup>1)</sup>, zapoczątkowując temsamem studyum systematyczne jednnorodnych mieszanin cieczy. Niestety, skutkiem wszechwładnego wpływu Daltonowskiej teorii atomów, całą uwagę świata chemicznego zwróciły na siebie połączenie, zachodzące według stałych stosunków wagowych, czyli tak zw. właściwe związki chemiczne, połączenia zaś o zmiennym składzie jako to roztwory, mieszaniny i t. p. straciły zupełnie na aktualności. Stąd to dopiero w lat kilkadziesiąt po pierwszych obserwacjach Daltona zwrócono się ponownie do badania doświadczalnego stosunków prężności pary dwuskładowych mieszanin. Długi szereg prac dokonanych przez Magnusa<sup>2)</sup>, Regnaulta<sup>3)</sup>, Plücker'a<sup>4)</sup>, Bertholota<sup>5)</sup>, Wanklyn'a<sup>6)</sup>, Alluarda<sup>7)</sup>, Wüllnera<sup>8)</sup>, Pierre et Puchota<sup>9)</sup>, Dupré<sup>10)</sup>, Duclaux<sup>11)</sup>, Browna<sup>12)</sup>, Guthrie<sup>13)</sup> oraz innych, a mających na celu wykrycie związku, zachodzącego pomiędzy składem mieszanin oraz ich prężnością pary, nie doprowadził do żadnych wniosków ogólnych.

Udało się to dopiero w r. 1881 Konowalowski<sup>14)</sup> w klasycznej pracy, dokonanej w laboratorium Kundta. Główna zasługa tej pracy polegała na wyodrębnieniu zasadniczych typów krzywych prężności pary oraz na wyświetleniu stosunku, zachodzącego pomiędzy składem roztworu i jego parą, a przebiegiem krzywych prężności.

Możliwą rozmaitość przebiegu krzywych, wyrażających zależność prężności pary mieszanin dwóch cieczy od ich składu, sprowadził Konowalowski do trzech zasadniczo różnych typów, wyobrażonych na fig. 1.

- 1) J. Dalton, Schweigg. Journ. 28, 363 (1820).
- 2) Magnus, Pogg. Ann. 38, 481 (1836); 112, 408 (1861).
- 3) Regnault, loc. cit.
- 4) Plücker, Pogg. Ann. 92, 193 (1854).
- 5) Berthelot, Ann. Chim. phys. (4) 1, 384 (1864); Lieb. Ann. 128, 321 (1863).
- 6) Wanklyn, Proceed. London Royal Society 12, 53 (1863); Lieb. Ann. 128, 328 (1863); Phil. Mag. (4), 45, 129 (1873).
- 7) Alluard, Ann. Chim. Phys. (4) 1, 243 (1864).
- 8) Wüllner, Pogg. Ann. 129, 353 (1866).
- 9) Pierre et Puchot, Ann. Chim. phys. (4) 25, 236 (1872).
- 10) Dupré, Pogg. Ann. 148, 236 (1873); Ergauz. Bd. 5, 221.
- 11) Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) 3 (1874); (5) 14, 305 (1878); C. r. 86, 592 (1878).
- 12) Brown, Journ. Chem. Soc. 35, 546 (1879); 39, 517 (1881) oraz zestawienie w Chem. Centralblatt (3) 13, 62, 75, 90 (1882).
- 13) Guthrie, Phil. Mag. (5) 18, 495 (1884).
- 14) Konowalowski, Wied. Ann. 14, 34, 219 (1881); Ber. d. d. Chem. Gesell. 17, 1531 (1884) oraz bardziej wyczerpująco w rozprawie: „Ob uprugosti parow“ St. Petersburg 1884 str. 74.

Z nich typy (II) i (III) wykazują po jednym punkcie wyróżnionym (ausgezeichneter Punkt), a mianowicie: typ. (II) wykazuje maximum, zaś typ (III) minimum prężności pary, podczas gdy typ (I), odpowiadający przypadkom najczęściej napotykanym, nie wykazuje żadnego punktu wyróżnionego. W świetle poglądów tegoczesnych powstawanie owych trzech typowych postaci krzywych prężności tłumaczy się w sposób następujący<sup>1)</sup>. Jeśli w cieczy *a* będziemy rozpuszczali stopniowo coraz to większe ilości jakiegokolwiek ciała stałego *B*, to na ogół prężność pary powstających roztworów bę-

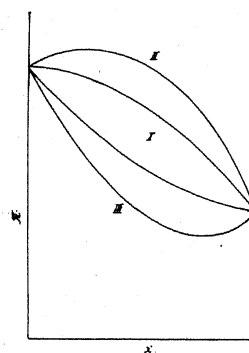


Fig. 1.

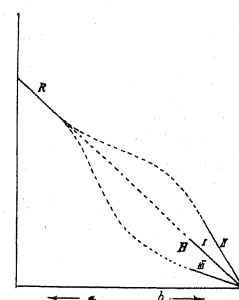


Fig. 2.

dzie mniejsza od prężności pary czystego rozpuszczalnika *a*; dla małych koncentracji ciała *B* (poniżej 10%), owo obniżenie prężności pary rozpuszczalnika będzie wprost proporcjonalne do ilości rozpuszczonego ciała *B* (prawo Raoult'a). Zastąpienie ciała stałego *B* jakąkolwiek cieczą *b* stosunku tego zasadniczo w niczem nie zmieni; w granicach małych koncentracji cieczy *b* obniżenie prężności pary rozpuszczalnika *a* będzie w tym przypadku również wprost proporcjonalne do koncentracji cieczy *b*. Z drugiej strony według prawa Henry'ego ilości gazów, pochłanianych przez ciecz, pozostają w prostym stosunku do ciśnienia, pod którym znajdują się owe gazy, czyli, innymi słowy: prężność częściowa gazu (Partialdruck) lub pochłoniętej pary jest proporcjonalna do jego koncentracji w danym roztworze (przezem nadmienić należy, iż prawo to stosuje się tylko do roztworów słabych).

Graficznie powyższe prawa Raoult'a i Henry'ego przedstawia fig. 2, na której linia ciągła *R* wyraża prawo Raoult'a, zaś trzy linie ciągłe (1), (2) i (3) prawo Henry'ego w trzech typowych przypadkach, uwa-

<sup>1)</sup> Patrz Ostwald, Lehrbuch der. Allgem. Chemie (2 Aufl.) 3, 617. Leipzig 1899.



runkowanych w sposób następujący: Jeśli para cieczy *a* trudno się rozpuszcza w cieczy *b*, wówczas początek krzywej prężności częściowej płynu *a* przebiega w sposób, wyrażony przez prostą (2). Podobnie przebiegać będzie krzywa prężności częściowej ciała *b* w przypadku, gdy para jego okaże się trudno rozpuszczalną w cieczy *a*. Ostatecznie więc w przypadku tym krzywa prężności całkowitych mieszanin obu powyższych ciał wytworzy maximum. Natomiast, jeśli para *a* łatwo rozpuszcza się będzie w cieczy *b*, a zarazem para *b* łatwo rozpuszcza się w płynie *a*, to początki krzywych prężności częściowych obu ciał *a* i *b* przebiegać będą w sposób wyrażony prostą (3), zaś krzywa prężności całkowitych ich mieszanin wykaże minimum. Wreszcie w trzecim możliwym przypadku, odpowiadającym pierwszemu typowi krzywych *Konołowa*, początki krzywych prężności częściowych zbliżać się będą do linii łącznej (1), zlewając się z nią wówczas, gdy rozpuszczalność par obu ciał, wchodzących w skład danych mieszanin, będzie się wyrażała stosunkiem stężenia fazy ciekłej i gazowej tych ciał w stanie czystym <sup>1)</sup>.

Co się tym związku, zachodzącego pomiędzy składem obu faz i całkowitą prężnością pary, to posiłkując się znaną zasadą o przeciwdziałaniu (zasadą równowagi ruchomej) <sup>2)</sup> wyprowadził *Konołow* następującą zależność: przy stałej temperaturze zwiększenie objętości fazy gazowej albo zupełnie nie wpłynie na wielkość całkowitej prężności pary, lub też spowoduje jej obniżenie, czyli: innymi słowy, zmianom izotermicznym objętości danych układów będą odpowiadały zmiany ciśnienia w kierunku odwrotnym.

W zastosowaniu do poszczególnych przypadków, twierdzenie powyższe orzeka co następuje: oznaczając przez  $c_1, c_2$  koncentrację obu ciał w fazie ciekłej, koncentrację zaś tychże w fazie gazowej (w parze) przez  $c'_1, c'_2$ , otrzymamy:

1° przy  $\frac{dp}{dc_1} > 0$ , czyli gdy prężność pary wzrastać będzie wraz z koncentracją ( $c_1$ ).

$$\frac{c'_1}{c'_2} > \frac{c_1}{c_2};$$

2° podobnież przy  $\frac{dp}{dc_1} < 0$ , czyli gdy prężność pary zmniejsza się w miarę wzrostu stężenia ( $c_1$ ):

$$\frac{c'_1}{c'_2} < \frac{c_1}{c_2};$$

3° wreszcie skoro  $\frac{dp}{dc_1} = 0$ , to  $\frac{c'_1}{c'_2} = \frac{c_1}{c_2}$ ; t. j. jeśli całkowita prężność pary danej mieszaniny przechodzi przez maximum lub minimum, wówczas skład fazy gazowej staje się identycznym ze składem fazy ciekłej (t. zw. prawo *Konołowa*) <sup>1)</sup>.

Poglądowo przedstawić można powyższe wywody w sposób następujący <sup>2)</sup>: Wyobraźmy sobie krzywą prężności pary mieszaniny dwóch ciał wygiętą z drutu, po którym toczą się dwie rolki, jedna obciążona, druga zaś połączona z balonikiem. Ruch samowolny pierwszej wskaże nam, w jakim kierunku będzie się zmieniał skład fazy ciekłej podczas izotermicznej destylacji danej mieszaniny, zaś ruch drugiej wskaże kierunek zmiany składu fazy gazowej.

W tych kilku regułach streszcza się cała teoria destylacji podwójnych mieszanin cieczy.

Jak widać z powyższego, w rozprawie swej objął *Konołow* całokształt zjawisk, dotyczących podwójnych mieszanin, a w szczególności ich stosunków prężności całkowitych. Zupełnego wyświeślenia stosunków równowagi tych układów nie mógł on jednak dać skutkiem pominięcia prężności częściowych. Osiągnęły to dopiero badania lat ostatnich, dzięki systematycznemu stosowaniu praw termodynamiki.

Niebawem po ugruntowaniu termodynamiki przez *Olausiusa* i *W. Thomsona*, którzy genialne pomysły *Sadi-Carnota* i *R. Mayera* ujęli w ścisłą formę matematyczną, pierwszą doniosłą próbę zastosowania praw tej nowej gałęzi wiedzy ścisłej do racjonalnego badania zjawisk che-

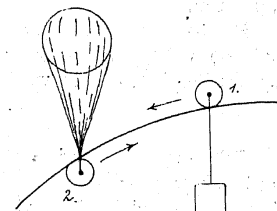


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Patrz *Ostwald*, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 613, Lipsk 1899.

<sup>2)</sup> Tak zw. trzecie prawo *Newtona*; patrz wykłady mechaniki np. *Helmholtz* „Dynamik discreter Massenpunkte“ Lipsk 1898. W zastosowaniu do zjawisk chemicznych prawo to sformułował najprzód *Van't Hoff* (Études de Dynamique chimique 1884, str. 162) jako t. zw. zasadę równowagi ruchomej.

<sup>1)</sup> Zasadę tę wypowiedział już w r. 1836 *Magnus* (Pogg. Ann. 36, 481) w sposób następujący: „Przy destylacji mieszanin może zająć przypadek, że temperatura ich wrzenia okaże się stałą; nastąpi to wówczas mianowicie, gdy para będzie posiadała tenże sam skład, co i ciekła mieszanina“. Później toż prawo wyprowadził *Gibbs* w swych studyach termodynamicznych (Trans. of the Connect. Acad. 1876, 3, 108).

<sup>2)</sup> Według *Ostwalda*, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. wyd.) 3, 620, Lipsk 1899.

micznych uczynił Kirchhoff<sup>1)</sup>, kładąc podwaliny t. zw. termodynamiki roztworów. W ostatniej z zacytowanych rozpraw podał on po raz pierwszy obliczenie prężności częściowej w mieszaninie podwójnej, a mianowicie z wiadomych prężności wody i kwasu siarkowego w stanie czystym, oraz z danych ilości ciepła, wytwarzających się przy ich mieszaniu, wyliczył on prężność pary wodnej w jej mieszaninach z kwasem siarkowym. Metoda termodynamiczna, za pomocą której Kirchhoff przeprowadził owo obliczenie, polegała na zastosowaniu izotermicznego procesu kołowego, mianowicie na myślowem dokonaniu zmieszania wody z kwasem siarkowym raz bezpośrednio, następnie zaś przez destylację izotermiczną i na wyliczeniu dla obu tych sposobów odnośnych zmian energii układu. Ze względu na to, iż metoda ta została następnie uznana za klasyczną i służyła za wzór Helmholtzowi, Van't Hoffowi, Nernstowi i innym przy obmyśleniu metod analogicznych (przeprowadzenia elektrolitycznego i t. p.), mających na celu wykrywanie stosunków ilościowych pomiędzy różnorodnymi zjawiskami przyrody; przytaczam w krótkości bieg rozumowania Kirchhoffa, upraszczając według Nernsta<sup>2)</sup> i Rosenberga<sup>3)</sup> jego zawiłą formę analityczną.

Pomijając nieznaczne zmiany objętości, towarzyszące procesowi mieszania się wody z kwasem siarkowym, można przyjąć, iż wywołujące się przy tem ilości ciepła odpowiadają zmianie całkowitej energii układu

$$E = Q.$$

Celem wyliczenia odnośnej zmiany energii swobodnej należy wykonać powyższy proces w sposób izotermiczny, a mianowicie: w temperaturze  $T$  i przy odpowiadającej jej właściwej prężności pary wodnej  $p_0$  przeprowadzamy najprzód cząsteczkę gramową wody w stan pary. Wykonamy przy tem na zewnątrz pracę, wyrażającą się iloczynem:

$$p_0 v_0 = RT.$$

Następnie w tejże temperaturze  $T$  pozwólmy rozszerzyć się owej parze, póki ciśnienie jej nie spadnie z  $p_0$  do  $p$ , t. j. do prężności częściowej wody w danej mieszaninie z kwasem siarkowym. Wykonamy przy tem na zewnątrz układu ponownie pewną pracę, równą

$$RT \log \frac{p_0}{p}.$$

<sup>1)</sup> Kirchhoff, Pogg. Ann. 103, 452; 104 483 (1858) oraz przedruk w Ostwalds Klassiker Nr 101.

<sup>2)</sup> Nernst W. „Theoretische Chemie“ str. 101. Stuttgart 1893.

<sup>3)</sup> Rosenberg M. Actualités Chimiques, 3, 109 (1898).

Teraz skraplamy ową parę o ciśnieniu  $p$  w obecności tejże mieszaniny wody z kwasem siarkowym, użytej w takim nadmiarze, że skutkiem tego prężność częściowa wody nie ulegnie zmianie. Dla tego należy wykonać na omawianym układzie pracę następującą:

$$-p \cdot v = -p_0 v_0 = -RT.$$

Ostatecznie więc w trakcie zmieszania wody z kwasem siarkowym powyższym sposobem, dany układ wykonał na zewnątrz pracę:

$$A = RT \log \frac{p_0}{p},$$

przedstawiającą maksymalną pracę zewnętrzną, czyli zamianę t. zw. energii swobodnej.

Według drugiej zasady termodynamiki, zjawiska, polegające na wyrównaniu temperatur, mogą wykonać przy przejściu ilości ciepła  $Q$  od temperatury  $T + dT$  do temperatury  $T$  in maximo pracę:

$$dA = Q \frac{dT}{T},$$

a ponieważ według pierwszej zasady zmiana całkowitej energii układu wyraża się równaniem:

$$E = A - Q,$$

więc

$$A - E = T \frac{dA}{dT}.$$

Przy bezpośrednim zmieszaniu wody z kwasem siarkowym zmiana całkowitej energii tego układu równała się ilości powstałego ciepła, czyli

$$E = Q,$$

dla jednej przeto cząsteczki gramowej wody będziemy mieli:

$$E = Q = \left( A - T \frac{dA}{dT} \right) = -RT^2 \frac{\partial \log \frac{p_0}{p}}{\partial T}.$$

zaś dla  $x$  cząsteczek

$$Q = -xRT^2 \frac{\partial \log \frac{p_0}{p}}{\partial T}.$$

Różniczkując te ostatnie wyrażenie względem  $x$ , otrzymamy ostatecznie równanie:

$$\frac{dQ}{dx} = -RT^2 \frac{\partial \log \frac{p_0}{p}}{\partial T},$$

w którym wielkość  $\frac{dQ}{dx}$  wyraża ilość ciepła, wytwarzającą się przy dodaniu jednej cząsteczki gramowej wody do bardzo wielkiej ilości mieszaniny o składzie  $H_2SO_4 + xH_2O$ . Znając przeto prócz  $Q$  i  $x$ , jeszcze  $T$  i  $p_0$ , obliczyć można  $p$ , czyli prężność częściową wody w owej mieszaninie. Posiłkując się danymi termochemicznymi J. Thomsena, wyliczył z nich Kirchhoff prężność częściową wody dla całego szeregu jej mieszanin z kwasem siarkowym i wykazał zgodność danych, otrzymanych tą drogą, z bezpośrednimi pomiarami prężności wody, dokonanymi przez Regnaulta.

Swego czasu praca Kirchhoffa nie zwróciła na siebie uwagi współczesnych<sup>1)</sup> i przeszła niepostrzeżenie do archiwów wiedzy.

W lat kilkanaście później ogłosił Willard Gibbs ciekawe badania nad równowagą ciał niejednorodnych<sup>2)</sup>, które wzbogaciły termodynamikę nowymi metodami, ważnymi pojęciami fazy i potencjału, oraz stworzyły termodynamikę zjawisk chemicznych. W studyach tych rozwinął on także ogólną teorię równowagi mieszanin cieczy i podał szkieletowo kilka ważnych twierdzeń, odnoszących się do ich stosunków prężności pary<sup>3)</sup>.

Czysto abstrakcyjne badania Gibbsa, ujęte w formę ściśle matematyczną, mało dostępną dla przeciętnego fizyka, a tembardziej dla chemika, nadto ogłoszone w wydawnictwie prawie nieznanem w Europie, przeleżały lat dwadzieścia niemal w zupełnem zapomnieniu, zanim poznano niezmierną ich doniosłość teoretyczną. W traktacie zaś tego wiele praw i twierdzeń, poraz pierwszy wyprowadzonych przez Gibbsa, odkrywali ponownie inni badacze, a rozwój termodynamiki stosowanej postępował coraz szybszym tempem. I tak Helmholtz<sup>4)</sup> rozwinął termodynamikę procesów chemicznych, a przez wprowadzenie pojęcia energii swobodnej znacznie ułatwił termodynamiczne traktowanie zawitych zjawisk

<sup>1)</sup> Jeden tylko Willner (Pogg Ann 129; 353 (1866) poddał doświadczalnemu sprawdzeniu niektóre wywody Kirchhoffa.

<sup>2)</sup> Gibbs W. Trans. of the Connect. Acad. 1876, 3, 108; tłumaczenie niemieckie W. Ostwald a p. t. „Thermodynamische Studien“ Lipsk 1892; tłum. francuskie H. Le Chatelier p. t. „Equilibre des systèmes chimiques“ Paryż 1900.

<sup>3)</sup> Porównaj Duham, Zeitschr. f. physik Chemie 8, 337 (1891).

<sup>4)</sup> Helmholtz, Sitzber. der Berliner Akad. der Wissenschaften 1882, str. 22. tłum. polskie Tomaszewskiego p. t. „Termodynamika zjawisk chemicznych“ Prace mat.-fiz. t. II. Warszawa 1889.

równowagi niejednorodnej. Nieco później stworzył Van't Hoff<sup>1)</sup> osmotyczną teorię roztworów, która dokonała prawdziwej rewolucji w poglądach fizyko-chemicznych. Wprowadzone przezeń pojęcie „ciśnienia osmotycznego“, odpowiadające w zupełności utartemu pojęciu „ciśnienia częściowego gazów“, umożliwiło stosowanie na szeroką skalę praw termodynamiki do roztworów rozcieńczonych, a konsekwentne przeprowadzenie analogii pomiędzy zachowaniem się ciał w stanie gazowym oraz w stanie rozpuszczenia doprowadziło do wykrycia mnóstwa nowych prawilościowych, rządzących zachowaniem się ciał w roztworach. Rozwijając dalej pomysły Van't Hoffa, wypracowali Planck<sup>2)</sup> i Nernst<sup>3)</sup> osmotyczną teorię rozcieńczonych roztworów ciał lotnych, której słuszność stwierdziły badania doświadczalne Winkelmann<sup>4)</sup>, Gerbera<sup>5)</sup> i Guglielmo<sup>6)</sup>.

Zakres stosowności pojęcia „ciśnienia osmotycznego“ ograniczał się jednak przeważnie do roztworów bardzo rozcieńczonych. A zatem chcąc poddać analitycznemu traktowaniu również roztwory stężone, należało wprzód obmyślić dla nich wielkość, która podobnie jak „ciśnienie osmotyczne“ dawałaby nam miarę potencjału chemicznego (czyli natężenia energii chemicznej) ich składników. W zastosowaniu do roztworów ciał lotnych, czyli mieszanin cieczy, tego rodzaju wielkość wykrył już Gibbs<sup>7)</sup>. Wychodząc mianowicie z założenia, że potencjał składników niezależnie zmiennych, występujących jednocześnie w fazach ciekłej i gazowej, winien być tym samym w obu, — wskazał on na możliwość wyznaczania jego wielkości z koncentracji owych składników w fazie gazowej, czyli z t. zw. ich „prężności częściowej“. Później szeroki użytek z tego pojęcia „prężności częściowej“ uczynił Duham, któremu zawdzięczamy rozwinięcie wielu termodynamicznych pomysłów Gibbsa. Gibbs podał swego czasu kilka nowych sposobów stosowania drugiej zasady termodynamiki do badania zjawisk przyrody, w tej liczbie bardzo dogodną metodę „potencjału termodynamicznego“. Duham<sup>8)</sup> metodę tę udoskonalił i z jej pomocą poddał analitycznemu traktowaniu wiele działów fizyki i chemii racjonalnej. W licznych studyach, poświęconych temu przedmiotowi, dotknął się on również teorii

<sup>1)</sup> Van't Hoff. Lois de l'équilibre chimique. Kongl. Svensk. Akad. Handlingar 21, № 17 (1886); Zeitschr. f. physik Chemie 1, 481 (1887) oraz przedruk w Ostwalds Klassiker № 110, Lipsk 1901.

<sup>2)</sup> Planck. Zeitschr. f. physik. Chemie. 2, 405 (1888).

<sup>3)</sup> Nernst. Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 124 (1891).

<sup>4)</sup> Winkelmann. Wied. Ann. 39, 1 (1890).

<sup>5)</sup> Gerber. Ueber die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen Dissert. Wolfenbüttel 1892.

<sup>6)</sup> Guglielmo. Rend. della R. Accad. dei Lincei I (1892).

<sup>7)</sup> Gibbs, Thermodynamische Studien, str. 194.

<sup>8)</sup> Duham, Potentiel thermodynamique. Paris, 1886.

roztworów i już w r. 1886 wyprowadził ważną zależność analityczną pomiędzy składem mieszanin cieczy a ich prężnościami częściowymi, — zależność sprowadzającą się ostatecznie do następującego równania różniczkowego:

$$\frac{d \log p_1}{d \log x_1} = \frac{d \log p_2}{d \log (1-x_1)}, \quad (\text{I})$$

w którym  $p_1$  i  $p_2$  oznaczają prężności częściowe, zaś  $x_1$  i  $(1-x_1)$  ilości obu cieczy wchodzących w skład mieszaniny, wyrażone w t. zw. ułamkach moliowych<sup>1)</sup>. W następstwie wyłożył Duhem<sup>2)</sup> w sposób możliwie uogólniony całkowitą teorię termodynamiczną stanów równowagi roztworów zarówno ciał stałych jak i lotnych, w której podał wiele nowych twierdzeń dotychczas wyczekujących doświadczalnego sprawdzenia. Posiłkując się pojęciem energii swobodnej, opracował nieco później Margules<sup>3)</sup> analogiczną teorię roztworów ciał lotnych, w której, między innymi, wyprowadził tenże sam wzór różniczkowy (I) oraz objaśnił na kilku konkretnych przykładach sposób jego stosowania w praktyce. W następstwie inne dowody powyższego równania podali Lehfelddt<sup>4)</sup>, Dolezalek<sup>5)</sup>, Luthera<sup>6)</sup> i Gahl<sup>7)</sup>, przyczem Lehfelddt uczynił pierwszą próbę stwierdzenia go na drodze badań doświadczalnych.

W ostatnich czasach zajął się specjalnie teorią podwójnych mieszanin znakomity uczony holenderski Van der Waals<sup>8)</sup> i poczynając od r. 1890 ogłosił w tym przedmiocie cały szereg niezmiernie doniosłych badań. Punkt wyjścia Van der Waalsa jest różnym od Duhemowskiego w tym względzie, iż wprowadza on do swych rozważań prócz, zasad termodynamicznych, jeszcze pewne założenia natury kinetycznej, pozwalające mu

<sup>1)</sup> Duhem, Compt. rend. 102, 1449 (1886); Ann. de l'Ecole Normale (3) 4 9, (1887); (3), 6, 152 (1889).

<sup>2)</sup> W trzech obszernych rozprawach, zatytułowanych „Dissolutions et Mélanges“ Lille 1898—1893 (Travaux et Mémoires de Faculté de Lille, tom 3) oraz w 4-ym tomie dzieła „Mécanique Chimique“, Paris 1899.

<sup>3)</sup> Margules, Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) 104, 1243 (1895).

<sup>4)</sup> Lehfelddt, Phil. Mag. (5) 40, 402 (1895); (5) 46, 42 (1898).

<sup>5)</sup> Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 321 (1898).

<sup>6)</sup> W Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2-gie wyd.) 3, 639 (1899).

<sup>7)</sup> Gahl, Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 178 (1900).

<sup>8)</sup> Van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 133 (1890); 8, 189 (1891); — Verslagen der K. Akad. von Wetenschappen te Amsterdam (3) 6, 163 (1889); (3) 8, 397 (1891); (4) 3, 133 (1895); (4) 4, 20, 82 (1896); (4) 6, 279 (1898); (4) 7, 239, 404 (1899), oraz zestawienie tych badań w dziele: „Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. II-er Teil Binaere Gemische“. Leipzig, 1900.

stosować do mieszanin ciał lotnych, t. zw. „równanie charakterystyczne“<sup>1)</sup>.

Szczupłe ramy niniejszego wstępu nie pozwoliły mi podać nawet po-  
bieżnego streszczenia pomysłów teoretycznych Duhema, Margulesa i Van der Waalsa. Przy rozbiórce wszakże danych doświadczalnych będę miał sposobność jeszcze raz do nich powrócić i o niektórych obszerniej pomówić.

## II. Dane doświadczalne.

### 1. Metoda pomiarów.

Ze względu, iż zainteresowanie się prężnościami częściowymi mieszanin cieczy wzrosło dopiero w ostatnich latach pod wpływem odnośnych badań teoretycznych, liczba prac doświadczalnych, poświęconych temu przedmiotowi, jest jeszcze bardzo skromna, a metodyka odnośnych pomiarów pozostawia wiele do życzenia. Nadto, powszechnie panujące uprzedzenie co do niezwykłych trudności pomiarów prężności pary oraz brak dogodnych metod wyznaczania składu mieszanin cieczy, dziś jeszcze niejednemu powstrzymuje od podejmowania podobnych badań doświadczalnych.

O ile mi wiadomo, Regnault<sup>2)</sup> był pierwszym, który zrozumiał wielką doniosłość prężności częściowych i dlatego zamierzał zbadać w sposób systematyczny skład pary podwójnych mieszanin cieczy. W tym celu zbudował on nawet odpowiedni aparat, lecz inne sprawy naukowe, a bardziej jeszcze ciężkie przejścia osobiste oraz burze polityczne, przeszkodziły mu w wykonaniu tego zamiaru<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Dla zupełności należy dodać, iż w r. 1888 podał Le Chatelier w swej rozprawie p. t. „Recherches sur les équilibres chimiques“ Paris 1888 (również Ann. des Mines, 1888) złożoną formułę, mającą wyrażać zależność prężności częściowej od temperatury, ciepła wywiązującego się przy mieszanii, oraz od składu danych mieszanin.

<sup>2)</sup> Regnault, Relation des expériences etc. (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France, 26, 727 (1862).

<sup>3)</sup> Pátrz Dumàs J. B. Discours et éloges académiques, 2, 153. Paris, 1885.



Nieco wcześniej wykonał Plücker<sup>1)</sup> kilka okolicznościowych wyzna-  
czeń prężności oraz składu przy mieszanin alkoholu z wodą. Zastosował  
on do pomiarów prężności metodę statyczną, a skład pary oznaczał pośrednio  
ze zmian prężności całkowitej, spowodowanych przez zwiększenie objętości  
fazy gazowej. Dane Plückera są zupełnie niedokładne i przedstawiają  
dzisiaj wyłącznie tylko wartość dla historyka. Ze względu, iż metoda  
statyczna oznaczania prężności pary jest niezbyt dokładna, większość póź-  
niejszych prac doświadczalnych nad prężnościami częściowymi dokonano  
według metody dynamicznej. Metodą statyczną posilkował się tylko  
Dolezalek<sup>2)</sup> i Cunaeus<sup>3)</sup>. Z tych pierwszy wyznaczał prężność czę-  
ściową kwasu solnego w roztworach wodnych w ten sposób, iż z danej obję-  
tości mieszaniny par obu tych ciał absorbował kwas solny ługiem sodowym.  
Drugi zaś, badając mieszaniny  $CO_2$  z  $H_2$ , wyznaczał ich stosunek ilościowy  
w fazie gazowej z wielkości spłczynnika załamania światła. Metodę dy-  
namiczną stosowano na ogół w sposób dwójaki: według pierwszego, wzoro-  
wanego na znanej metodzie Walkera<sup>4)</sup> oznaczania gęstości par, prze-  
puszczano przez badaną mieszaninę odmierzoną objętość powietrza, wyzna-  
czano stratę mieszaniny na wadze, a stąd jej prężność całkowitą, zaś uo-  
szone przez powietrze pary absorbowano stosownymi środkami i metodami  
chemicznymi oznaczano w nich wzajemny stosunek ilościowy obu składni-  
ków. W ten sposób pracowali Winkelmann<sup>5)</sup>, później Linebarger<sup>6)</sup>,  
a ostatnio Gahl<sup>7)</sup>. Drugi prostszy sposób, polegający na de-  
stylacji izotermicznej oraz analizie skroplonej pary metodami fizycznymi lub  
chemicznymi, stosowali w swych badaniach Winkelmann<sup>5)</sup>, Gerber<sup>8)</sup>,  
Lehfeldt<sup>9)</sup> oraz Schreinmakers<sup>10)</sup>. Pomijając pośrednie meto-  
dy wyznaczania prężności częściowej, jak np. z pomiarów obniżenia tempera-  
tury zamarzania roztworów<sup>11)</sup>, rozpatrzę bliżej tylko powyższe dwie od-  
miany metody dynamicznej.

<sup>1)</sup> Plücker, Pogg. Ann. 92, 193 (1854).

<sup>2)</sup> Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 32 (1898) oraz rozpr. doktora,  
Hannover 1898.

<sup>3)</sup> Cunaeus, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 232 (1901).

<sup>4)</sup> Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 602 (1888) oraz Willibrodig,  
Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1084 (1889); Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 537 (1889);

<sup>5)</sup> Winkelmann, Wied. Ann. 39, 1 (1890).

<sup>6)</sup> Linebarger, Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 615, 690 (1895).

<sup>7)</sup> Gahl, Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 195 (1900).

<sup>8)</sup> Gerber, Dissert. Jana. Wolfenbüttel 1892.

<sup>9)</sup> Lehfeldt, Philos. Mag. (5) 40, 387 (1895); (5) 46, 42 (1898).

<sup>10)</sup> Schreinmakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 459 (1900).

<sup>11)</sup> Porównaj w tym względzie następujące prace: Guildberg, Compt. rend 70,  
1348 (1870); Dieterici, Wied. Ann. 52, 263 (1894); Ewan, Zeitschr. f. Phys. Chem.  
14, 409 (1894); Gahl, Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 195 (1900); Luther, Zeitschr. für  
phys. Chem. 26, 317, (1898).

Co się tyczy metody, polegającej na przepuszczaniu powietrza lub in-  
nego obojętnego gazu przez badane mieszaniny, to daje się ona stosować  
tylko w temperaturze stosunkowo niskiej, nie wiele różniącej się od pokojo-  
wej, i to wyłącznie względem ciał niezbyt lotnych. Następnie przynajmniej  
jedno z ciał, wchodzących w skład badanych mieszanin, winno się dać do-  
kładnie usunąć z fazy gazowej drogą absorpcji chemicznej, a ilość jego po-  
winna dać się ściśle wyznaczyć sposobami chemicznymi. Tym warunkom  
czyni zadość zaledwie niewiele związków chemicznych, a stąd i stosowal-  
ność powyższej metody jest bardzo ograniczona. Linebarger, który  
w laboratorium Le Chateliera w Paryżu dokonał tą metodą najwię-  
cej pomiarów prężności częściowych, używał do swych badań związków or-  
ganicznych, zawierających bądź siarkę, bądź też chlor. Nagrzaniem do wy-  
sokiej temperatury powietrza zmieszanego z parą tych związków osiągał  
ich rozkład zupełny, a następnie absorbował chlor i siarkę stosownymi od-  
czynnikami i w tych wyznaczał ich ilość. Praktyczne wykonanie tych ma-  
nipulacji przedstawiało znaczne trudności, a w dodatku dawało wyniki dość  
nieprawdopodobne<sup>1)</sup>. Winkelmann (loc. cit.) uważa, iż tą metodą  
można osiągnąć w pewnych razach zupełnie niezłe rezultaty, a Gahl (loc.  
cit.), oznaczając w podobny sposób<sup>2)</sup> prężność częściową kwasu solnego  
w roztworach wodnych, podaje jako granicę dokładności  
swych pomiarów tysiączne części milimetra, — lecz zdanie obu tych badaczy  
dotyczy przypadków szczególnie przyjaznych, a zatem nie jest miarodawcze  
w ogólności.

Metodę destylacji izotermicznej stosowali Winkelmann oraz jego  
uczeń Gerber (loc. cit.) w ten sposób, iż daną mieszaninę, przygotowaną  
syntetycznie, której prężność pary była znana z pomiarów Konowalowa<sup>3)</sup>,  
napełniali prawie do pełna półlitrową retortę, nagrzewali ją do żąda-  
nej temperatury, a następnie raptownie ustanawiali ciśnienie, przy którym  
następowało powolne wrzenie. Parę skraplano w odpowiednim odbieral-  
niku, a po zebraniu ilości dostatecznej dla analizy refraktometrycznej (około  
1 cm.<sup>3</sup>) przerywano destylację, która przeciętnie trwała zaledwie 4 sekundy.  
Tej metodzie postępowania można zarzucić, iż wymaga ona bardzo znacz-  
nych ilości płynów, a zatem jest kosztowna, ze względu zaś na niezmiernie  
krótki czas trwania poszczególnych destylacji, nie daje pewności, by skład

<sup>1)</sup> Porównaj w tym względzie Ostwald'a, Lehrbuch der allgem. Chemie 3, 630, —  
jak również Hartmann'a, Proefschrift, Leiden 1898, oraz Konowalowa, Zeitschr.  
f. phys. Chem. 36, 41 (1901).

<sup>2)</sup> Gahl absorbował kwas solny, przepuszczając nasycone nim powietrze przez  
czystą wodę, a ilości jego wyznaczał z pomiarów przewodnictwa elektrycznego tej wody.

<sup>3)</sup> Konowalow, Wied. Ann. 14, 48 (1881).

destylatu odpowiadał istotnie składowi pary, będącej w danej temperaturze w równowadze z odnośną mieszaniną ciekłą.

O wiele dogodniejszym i mniej kosztownym jest postępowanie *Lehfeldta* (loc. cit.), który napełniał szerokie probówki niewielką ilością (około 30 cm.<sup>3</sup>) badanej mieszaniny, umieszczał je w termostacie, następnie łączył je z oziębielnikiem i przez odpowiednie regulowanie ciśnienia ustanawiał żadaną temperaturę wrzenia cieczy. W ten sposób mierzono jednocześnie całkowitą prężność odważonych mieszanin oraz wyznaczano skład ich pary, analizując destylat drogą refraktometryczną. Metoda *Lehfeldta*, wypracowana w Lipskim instytucie chemii fizycznej prof. *Ostwald*a, ma tę wyższość nad uprzednio wzmiankowanymi, iż daje się stosować do mieszanin cieczy wszelkiego rodzaju, jeżeli tylko ich spójczyniki załamania światła znacznie się między sobą różnią. Ujemną jej stronę stanowi jednak ta okoliczność, iż po każdym poszczególnym pomiarze należy cały aparat rozebrać, oczyścić i wysuszyć: wówczas dopiero można napełnić go ponownie świeżo odważoną mieszaniną. Na tę manipulację traci się zaś tyle czasu, iż w ciągu całego dnia można wykonać zaledwie kilka pomiarów, z których nie wszystkie zawsze się udają. Nadto *Lehfeldt* używał do poszczególnych pomiarów zbyt małych ilości płynów, by otrzymane przezeń rezultaty mogły rościć pretensję do zupełnej ścisłości. Zazwyczaj napełniał on probówki zaledwie 30 cm.<sup>3</sup> badanej mieszaniny, z czego oddestylowywał w trzech oddzielnych frakcjach około 3 cm.<sup>3</sup>, czyli mniej więcej około 10%. Tymczasem dla mieszanin, których krzywe prężności całkowitej wykazują znaczną krzywiznę, owe 10% destylatu powodują już tak znaczną zmianę w składzie pozostałej cieczy, iż dany pomiar zupełnie traci na wartości, jeśli nie zastosujemy doń dosyć dowolnych poprawek.

Przystępując na propozycję prof. *W. Ostwald*a do badań, wszczętych swego czasu przez *Lehfeldta*, postawiłem sobie jako pierwsze zadanie wydoskonalenie metodyki pomiarów do tego stopnia, by przy możliwie małym nakładzie czasu dawała ona rezultaty zupełnie ścisłe, a przynajmniej dość zbliżone do prawdy. W tym celu obrałem za punkt wyjścia metodę *Lehfeldta*, jako najogólniejszą ze wszystkich dotychczas znanych. Zastępując przerwane jego postępowanie — ciąglem, starałem się uczynić tę metodę bardziej dogodną w użyciu, przez udoskonalenie zaś sposobów mierzenia i regulowania ciśnień, temperatury i t. p. zmierzałem do podniesienia ścisłości pomiarów.

Po licznych próbach, zmianach i przeróbkach, których pomysły dokonałem zawdzięczać w znacznej mierze umiejętnej pomocy p. *Goetze*, zna-

nego specjalisty w budowie aparatów szklanych<sup>1)</sup>, doszedłem do konstrukcji, wyobrażonej na fig. 4.

Główne części składowe tego aparatu stanowiły; naczynie do destylacji *A*, oziębielnik *B*, regulatory ciśnienia *D* i *F*, mano-barometr *E*, oraz termostat *G*.

Naczynie *A* (patrz fig. 4 i 5) około 200 cm.<sup>3</sup> pojemności, napełniano 100 do 120 cm.<sup>3</sup> mieszaniny, i umieszczano (36 cm.) w cylindrze szklanym *G*, służącym za termostat. Termostat ten owinięty grubszym filcem, w którym pozostawiono szeroką szparę, umożliwiającą odczytywanie<sup>2)</sup> termometru, znajdującego się w naczyniu *A*, nagrzewano zwykłym piecykiem gazowym konstrukcji *Ostwald*a, a w celu utrzymania jego temperatury na stałym poziomie umieszczano w nim termoregulator toluolowy pomysłu *Ostwald*a

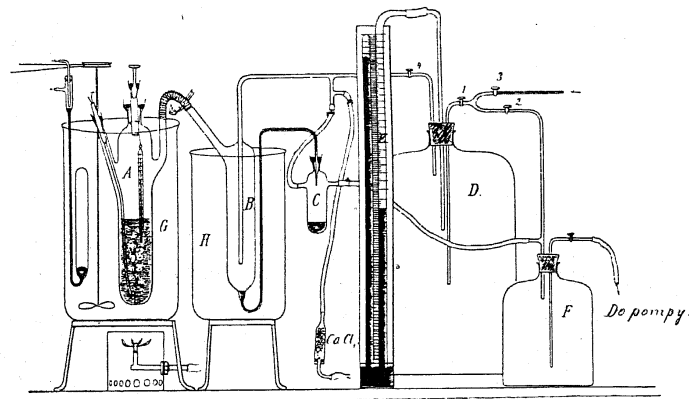


Fig. 4.

oraz mięszadło mechaniczne. Naczynie *A* (patrz fig. 5) posiadało w górnej części dwa szlify (1) i (2), uszczelniane rtęcią, z których pierwszy służył do wprowadzania krótkiego termometru, obejmującego skalę 10 stopni podzielonych na dziesiąte części<sup>3)</sup>, drugi zaś zamykany krótką zatyczką (4), do wyj-

<sup>1)</sup> Znana lipska firma *F. N. R. Goetze*, Härtelstrasse 4, dostarcza powyższy aparat za uprzednim zamówieniem.

<sup>2)</sup> Przy pomocy małej lampki żarowej.

<sup>3)</sup> Wskazania tych termometrów były porównywane z termometrem normalnym, sprawdzonym przez niemiecki „Reichsanstalt“.

nowania za pomocą małej pipetki prób badanych mieszanin, które poddawano następnie analizie refraktometrycznej. Od naczynia *A* rozchodziły się dwa boczne rozgałęzienia, z tych (5) zgięte kolankowato i owinięte z zewnątrz drutem miedzianym, przeprowadzało parę badanych mieszanin do oziębielnika *B*. Kolano to (5) wystające po nad termostatem podgrzewano małym płomykiem gazowym, wydobywającym się z rurki włoskowatej (6), a to w celu zapobieżenia częściowej kondensacji (zwrotnej) pary, przechodzącej do oziębielnika. Drugie boczne rozgałęzienie, zaopatrzone w szlif uszczelniany rtęcią (7), służyło do wprowadzenia przegrzewacza elektrycznego, przedstawionego oddzielnie na fig. 6.

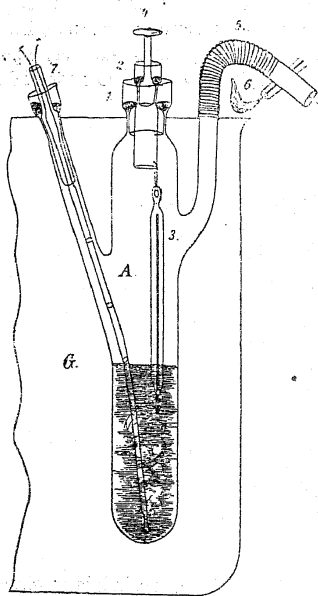


Fig. 5.

legający na silnym miejscowym przegrzewaniu za pomocą cienkiego drutu platynowego, ogrzewanego przez prąd elektryczny. Przegrzewacz ten (patrz fig. 5 i 6) składa się z podwójnej kapilary (1) dokładnie przyszlifowanej (2)

Jak wiadomo, ścisłe pomiary temperatury wrzenia cieczy, a podobnie i pomiary prężności pary utrudniane są w znacznym stopniu przez wytwarzające się same przez się przegrzewania cieczy, których prawie nie sposób uniknąć. Beckmann<sup>1)</sup> w znanych badaniach ebullioskopijnych podał cały szereg środków, jak np. wtapianie precyków platynowych, wrzucanie czworoscianów platynowych, granatów, pereł szklanych itp., które częściowo zapobiegają owym przegrzaniom. W tymże celu wrzucał Lohfeld do badanych płynów kawałki pumeksu, obciążone drutem platynowym. Środki, zalecane przez Beckmanna<sup>2)</sup>, nie nadawały się jednak do mojego aparatu, a wrzucanie kawałków pumeksu zapobiegało przegrzewaniu się płynów tylko w ciągu krótkiego przeciągu czasu. Wobec tego obmyśliłem inny sposób ułatwiania i podtrzymywania regularnego wrzenia, polegający

<sup>1)</sup> Beckmann. Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 540 (1889); 8, 223 (1891), 15, 656 (1894); patrz również Raoult, Ann. Chim. Pys (6) 20, 297 (1890).

do bocznej rurki naczynia *A*; w kapilarę wtopiono dwa grube druty platynowe (3), połączone na końcu cienkim (0,04 mm. grubym) drucikiem platynowym (4). Przez grube druty przepuszcza się prąd elektryczny z dwóch lub trzech akumulatorów; prąd ten silnie rozgrzewa cienki drucik i tym sposobem daje początek nieprzerwanemu strumieniowi pęcherzyków pary<sup>3)</sup>. Próby przedwstępne z tym przegrzewaczem wykazały, iż silne nagrzanie drutu platynowego nie powodowało widocznych zmian chemicznych w badanych mieszaninach płynów, jeśli tylko usunięto jednocześnie wpływ światła<sup>4)</sup>.

Cenną zaletę niniejszego przegrzewacza stanowi to, iż prawie nigdy nie odnawia on postuśseństwa, a działania jego daje się dowolnie regulować.

Wracając do opisu dalszych części naszego aparatu, przechodzimy z kolei do oziębielnika *B*, szczegółowo przedstawionego na fig. 7, w którym skutecznia się skraplanie pary, wytwarzanej w aparacie wyparnym *A*. Oziębielnik ten, umieszczony w szerokim naczyniu szklanem *H*, napełnionem mieszaniną lodu z wodą, posiada u dołu małe wydłużenie (2) objętości około 1 cm.<sup>3</sup> (tyle właśnie płynu zużywano do każdej analizy), które przechodzi w rurkę włoskowatą (3), szczelnie połączoną za pomocą szlif (4) z naczyniem *C*. To ostatnie naczynie służyło do usuwania z oziębielnika tych frakcyj destylatu, które zbierały się na początku każdego doświadczenia, zanim w badanej mieszaninie cieczy ustanowiła się żądana temperatura wrzenia. W tym celu zamykano ściskacz (5), a otwierając ściskacz (6), łączono na chwilę naczynie *C* z flaszą *F*, w której stale utrzymywano ciśnienie niższe od tego, jakie panowało w flaszy *D*, a zarazem i w całym przyrządzie. W skutek tego płyn, zebrany na dnie oziębiacza, był wyrzucany do naczynia *C*, przyczem jednak ogólne ciśnienie panujące w całym aparacie prawie nie ulegało zmianie. Już po ustaleniu się żądanej temperatury wrzenia w naczyniu *A*, manipulację powyższą powtarzano jeszcze ze dwa razy, a to w celu dokładnego obmycia ścianek oziębielnika.

Po skończeniu każdego pojedynczego doświadczenia, gdy należało wydestylować destylat, zebrany na dnie oziębielnika, a przeznaczony do analizy, zamykano kurek (8) łączący aparat z flaszą *D*, następnie zaś otwierano ściskacz (5) oraz powoli ściskacz (7) komunikujący aparat z zewnętrzną atmosferą. Skuteczniejszy to, usuwano naczynie *C*, zamykano ściskacz (5), a wywierając przez rurkę (7) niewielkie ciśnienie, przepychano płyn nagro-

<sup>1)</sup> Już po ukończeniu niniejszych badań doszła mnie praca S. L. Bigelowa (Amer. Chem. Journ. 1899, 280), w której tenże zastosował podobny przegrzewacz elektryczny do aparatu Beckmannowskiego, służącego do określania temperatur wrzenia.

<sup>2)</sup> Tak np. jodek metylu wrze w ciemności całemi godzinami, nie wykazując śladów rozkładu, gdy tymczasem na świetle rozkłada się on w tychże warunkach prawie natychmiastowo.

madżony w (2) do małych probówek, które po zakorkowaniu przechowywano do analizy.

Regulowanie ciśnienie w opisanym aparacie uskuteczniiano przy pomocy stale funkcjonującej pompy wodopowietrznej, oraz dwóch flasz, większej *D* o pojemności około 20 litrów oraz znacznie mniejszej *F* (patrz fig. 4). Ta ostatnia była stale połączona z pompą, wskutek czego ciśnienie było w niej

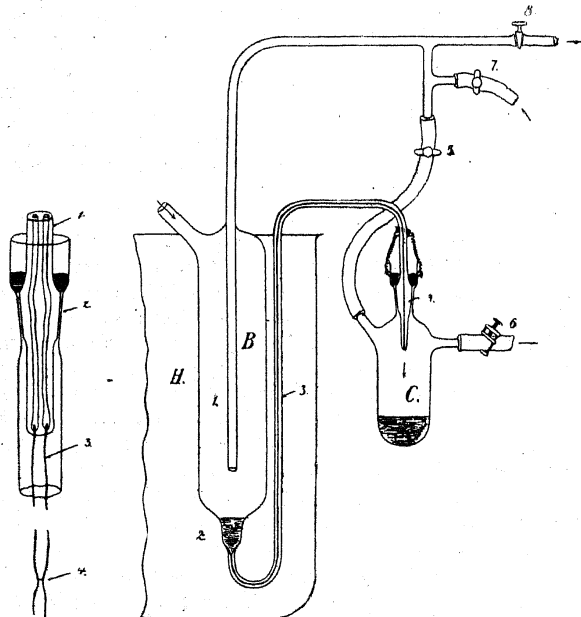


Fig. 6.

Fig. 7.

nizsze aniżeli we flaszy *D*. Otwierając kurki 1 i 2 łączono *D* z *F*, a temsamem zmniejszano panujące w *D* ciśnienie, zaś otworzeniem kurków 1 i 3 łączono *D* za pośrednictwem kapilary z powietrzem zewnętrznym i przez to zwiększano jego ciśnienie. Pomiarów ciśnienia dokonywano przy pomocy specjalnie na ten cel zkonstruowanego mano-barometru *E* (fig. 4), którego obydwie rury, manometryczna i barometryczna, posiadające jednakową średnicę (12 mm.), komunikowały się z tym samym zbiornikiem rtęci i były umocowane na desce wraz ze wspólną skalą lustrzaną, podzieloną na milimetry.

W uzupełnieniu niniejszego opisu należy przynajmniej w krótkości zaznaczyć jeszcze ogólny bieg postępowania przy wykonywaniu poszczególnych destylacji oraz pomiarów prężności. W tym celu napełniano naczynie *A* najprzód jednym z czystych płynów, np. *a*, i oznaczano jego prężność pary w danej temperaturze *t*. Po ukończeniu tej czynności dolewano do naczynia *B* nieco drugiego płynu *b*, a z powstałą w ten sposób mieszaniną obu cieczy *a* i *b* dokonywano pierwszej destylacji oraz pomiaru jej prężności pary w tejże temperaturze *t*. Próbkę (po 1 cm<sup>3</sup>) obu płynów, mianowicie pierwotnej mieszaniny cieczy *a* i *b* oraz jej destylatu zbierano do małych probówek, szczelnie zakorkowywanych; do czasu zaś przechowywano je w zimnej wodzie, by je następnie poddać analizie refraktometrycznej. Po tej pierwszej destylacji wlewano do naczynia *A* nową porcję drugiej cieczy *b* i dokonywano z tą mieszaniną obu płynów *a* i *b*, zawierającą nieco więcej ciała *b*, ponownie ich destylacji oraz pomiaru ciśnienia pary. W ten sposób postępowano dalej, póki w naczyniu *A* nie wytworzyła się mieszanina, zawierająca mniej więcej równe części obu badanych ciał *a* i *b*. Wówczas przerywano dane postępowanie, opróżniano naczynie *A*, a cały aparat suszono przeciągając przezzeń silny prąd powietrza za pomocą pompy wodopowietrznej. W trakcie tej czynności, trwającej zwykle kilka godzin, dokonywano analiz zebranych prób.

Następnego dnia napełniano naczynie *A* drugim badanym płynem *b* oznaczano jego prężność, a następnie dolewano doń stopniowo coraz to większe ilości cieczy *a*, póki znów nie otrzymano mieszaniny, zawierającej mniej więcej równe części obu ciał *a* i *b*.

Postępując w ten sposób, można było wykonać z opisanym aparatem setki destylacji izotermicznych oraz odnośnych pomiarów prężności pary, nie potrzebując go wcale rozbierać oraz specjalnie oczyszczać. Każda poszczególna destylacja trwała przy tem mniej więcej około dwóch minut a konieczne manipulacje przygotowawcze oraz pomocnicze zabierały nie więcej jak jakie 15 do 20 minut czasu.

Na ogół pracowanie z tym aparatem wymaga pewnej wprawy i zręczności w obchodzeniu się, a jego zestawienie i wyregulowanie zabiera sporo czasu; po przewycięzeniu jednak tych początkowych trudności można z nim następnie szybciej i pewniej pracować, aniżeli ze znanym aparatem Beckmanna do oznaczania podwyższenia punktu wrzenia roztworów.

## 2. Analizy.

Skład badanych mieszanin cieczy oraz ich destylatów oznaczano metodą refraktometryczną. W tym celu zestawiano najprzód syntetycznie za pomocą odważania szereg mieszanin (zwykle około 10) obu badanych cieczy,



a następnie oznaczano przy stałej temperaturze ich współczynnik załamania promieni światła (dla linii *D* widma sodowego) w refraktrometrze Pulfricha nowej konstrukcji<sup>1)</sup>. Ze względu, iż dla większości związków organicznych nawet nieznaczne zmiany temperatury wywierają stosunkowo wielki wpływ na ich współczynnik załamania światła, należało zwrócić baczną uwagę na utrzymanie możliwie stałej temperatury podczas wykonywania pomiarów. Przepuszczając za pomocą pompki ssąco-floczącej, wprawianej w ruch motorkiem Heinricha<sup>2)</sup> i razem z nim zmontowanej, silny strumień wody, czerpany z wielkiego termostatu, utrzymywanego stale w temperaturze 25°C., — przez płaszcz, okalający pryzmat refraktometru — osiągnano w tym ostatnim z łatwością temperaturę stałą w granicach pięciu setnych stopnia. Nadto by skrócić okres nagrzewania badanych cieczy, a temsamem i czas trwania pomiarów refraktometrycznych, odnośne próbki płynów, zawarte w szczególnie zakorkowanych próbkach, umieszczano na 10 minut przed każdym pomiarem we wspomnianym już ogólnym termostacie. Każdy poszczególny pomiar refraktometryczny trwał w przecięciu 5 minut, a że w tym przeciągu czasu skład badanych próbek mógł skutkiem parowania znacznie się zmienić, więc starannie uszczelniono za pomocą zamachu przykrywkę naczyń, zawierającego owe płyny. W ten sposób nawet po 10 minutach nie zauważono w mieszaninach bardzo lotnych cieczy widocznych zmian ich współczynnika załamania światła.

Znając skład oraz współczynniki refrakcji powyższych mieszanin syntetycznych, można było następnie drogą interpolacji obrachować skład badanych mieszanin, jeśli tylko uprzednio oznaczono ich współczynniki załamania światła. Odnośne rachunki dają się przeprowadzać drogą analityczną lub graficzną. Zazwyczaj stosowana bywa interpolacja analityczna (tak np. postępowali Winkelmann, Gerber i Lehfeldt) ze względu, iż interpolacja graficzna jest na ogół niezbyt ścisła, a wymaga dokładnych rysunków, wykonywanych w dużym rozmiarze (skali). Interpolacja analityczna zabiera jednakże wiele czasu, najprzód bowiem należy wyliczyć z danych empirycznych stałe wzoru interpolacyjnego, a następnie za pomocą tego ostatniego skład badanych mieszanin. W rzadkich przypadkach wystarcza zupełnie wzór interpolacyjny stopnia drugiego, częściej trzeba się posilkować wzorem trzeciego stopnia, zawierającym już cztery stałe, — wówczas odnośne obliczenia, szczególnie przy znacznej ilości danych doświadczalnych, stają się niezmiernie mozolnymi i utrudzającymi. Mając przeto na względzie możliwe uproszczenie oraz skrócenie wzmiankowanych rachunków, zastosowałem

<sup>1)</sup> Patrz Pulfrich, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 294 (1895); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1894, 389, oraz cenniki firmy Zeissa w Jenie.

<sup>2)</sup> Patrz Ostwald, Hand. u. Hilfsbuch 1893, 78 oraz cenniki firmy Heinrich w Zwickau.

w danym wypadku interpolację mieszaną, analityczno-graficzną<sup>1)</sup>, która daje wyniki niemniej ścisłe jak interpolacja czysto-analityczna, a zabiera znacznie mniej czasu niż ta ostatnia.

Odnośne postępowanie daje się przedstawić najlepiej na przykładzie konkretnym. W tym celu rozpatrzmy mieszaniny octanu etylu z czterochlorkiem węgla, dla których wszelkie dane doświadczalne, potrzebne do obliczeń, zestawiono w tablicy 1.

Tabl. 1. Octan etylu i czterochlorek węgla.

Temp. 25.2°.

Nr.	% wag. octanu.	% cząst. octanu.	$n_D$	$\Delta$	% cząst. octanu obl.	Różnica.
1	0	0	1.45707	0	0	0
2	9.74	15.86	1.44305	1402	16.12	— 0.26
3	20.10	30.26	1.43026	2681	30.83	— 0.57
4	29.81	42.59	1.41936	3771	43.36	— 0.77
5	39.99	53.78	1.40948	4759	54.73	— 0.95
6	59.68	72.10	1.39862	6345	73.02	— 0.92
7	69.44	79.88	1.38698	7009	80.61	— 0.73
8	79.45	87.11	1.38082	7625	87.70	— 0.59
9	89.98	93.75	1.37524	8183	94.12	— 0.37
10	100	100	1.37012	8695	100	0

Znaczenie poszczególnych kolumn tej tablicy jest następujące: pierwsza zawiera numery porządkowe pomiarów; w drugiej podano ilość octanu etylu w danych mieszaninach, wyrażoną w procentach wagowych; w trzeciej też ilość octanu etylu, wyrażoną w tak zw. procentach cząsteczkowych<sup>2)</sup>; w czwartej współczynniki załamania promieni światła powyższych mieszanin, obserwowane w temperaturze 25.2°C.; w piątej różnice pomiędzy współczynnikami refrakcji czystego czterochloru węgla a współczynnikami refrakcji odnośnych mieszanin; w szóstej skład mieszanin w procentach cząsteczkowych, obrachowany z powyższych różnic, przy dowolnem założeniu, iż jest on do nich wprost proporcjonalny; wreszcie kolumna siódma podaje różnice cyfr kolumny trzeciej i szóstej.

Z danych liczbowych kolumny 6 i 7 skonstruowano diagramat pomocniczy, przedstawiony na fig. 8 w ten sposób, iż jako odcięte odkładamy wy-

<sup>1)</sup> Patrz Ostwald, Hand. u. Hilfsbuch 1893, str. 19—15.

<sup>2)</sup> Procentami cząsteczkowymi nazywam ułamek molowy pomnożony przez 100; czyli jeśli będziemy mieli w danej mieszaninie  $n_1$  cząsteczek jednego ciała oraz  $n_2$  cząsteczek drugiego mieszanina ta będzie zawierała  $\frac{n_1}{n_1+n_2} \times 100$  proc. cząsteczki pierwszego ciała. (Co do definicji ułamka molowego patrz zresztą Ostwald's Lehrbuch der allgem. Chemie 3, 612.)

liczone procenty cząsteczkowe octanu etylu (z kolumny 6), zaś jako rzędne różnice tych ostatnich względem istotnych procentów cząsteczkowych (wzięte z kolumny 7). Diagramatem tym posługujemy się przy wyliczaniu rzeczywistego składu badanych mieszanin w sposób następujący: przypuśćmy, iż współczynnik załamania promieni światła danej mieszaniny wynosi 1,42537. Tworzymy jego różnicę względem współczynnika refrakcji czterochlorku węgla, mianowicie  $1,45707 - 1,42537 = 0,03170$  i zakładając tymczasowo, że ilość zawartego w danej mieszaninie octanu etylu  $x$  (wyrażona

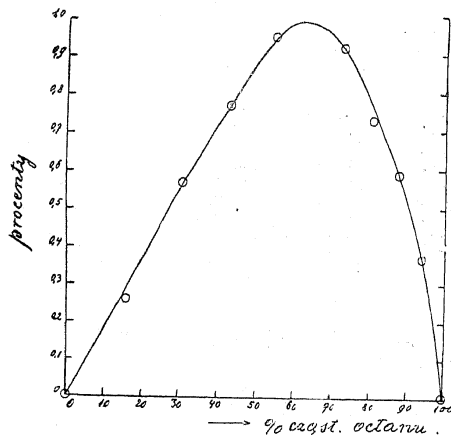


Fig. 8.

w % cząsteczk.) jest wprost proporcjonalna do owej różnicy, otrzymujemy

$$x = \frac{3170 - 100}{8695} = 36,46 \% \text{ cząsteczk.}$$

Z diagramatu na fig. 8 widzimy jednak, że przy 36,46% należy zrobić poprawkę, wynoszącą  $-0,65\%$ , ażeby otrzymać istotną zawartość octanu etylu, która zatem wynosi  $36,46 - 0,65 = 35,81\% \text{ cząst.}$

### 3. Granice błędów doświadczalnych.

#### a) Przy pomiarach prężności pary.

Pomiary prężności pary w powyżej opisanym aparacie nie pozostawiały wiele do życzenia. Każdorazowo robiono przy pomocy lupy dwa (kilkakrotnie powtarzane) odczytania wysokości słupa rtęci w manometrze oraz

w barometrze, a że dokładność każdego z tych odczytań przy zastosowaniu skali lustrzanej wynosiła na oko mniej więcej 0,15 mm., więc w najgorszym razie całkowity błąd odczytania mógł wynosić co najwyżej  $\pm 0,3 \text{ mm.}$  W rzeczywistości mógł on być nieco większy ze względu, iż powierzchnia obu wspomnianych słupów rtęci ulegała czasami nieznacznym drganiom, a powtórnie z tego względu, że niepodobne było utrzymać temperatury wrzenia badanych mieszanin ściśle na żądanej wysokości; najczęściej leżała ona o jakie 0,01 do 0,03° powyżej lub poniżej żądanej, a przy mieszaninach ze znaczną krzywizną krzywej prężności pary (lub wielkiem  $\frac{dp}{dx}$ ) zmieniała się w ciągu trwania jednej destylacji o kilka setnych stopnia. Wprawdzie drobne te różnice temperatur uwzględniano następnie przy określaniu wielkości ciśnień, lecz odnośne poprawki mogły być tylko przybliżone. Z tych więc błędów szacuję największy błąd pomiarów prężności na  $\pm 0,4 \text{ mm.}$ , a przeciętny na  $\pm 0,2 \text{ mm.}$

Stosuje się to jednak wyłącznie do aparatu, przedstawionego na fig. 4, oraz do wykonanych z nim czterech seryj doświadczeń, zamieszczonych w tablicach 27 do 30. Przy pierwszych bowiem dziesięciu seryjach doświadczeń posługiwałem się aparatami, różniącymi się pod bardzo wieloma względami od wyżej opisanego, w szczególności zaś pod tym względem, iż pomiary prężności pary dokonywano w nich za pomocą manometru w kształcie litery U, posiadającego tylko drewnianą skalę milimetrową. W tych więc przypadkach należało każdorazowo robić po 4 odczytania wysokości słupa rtęci, z tego dwa na manometrze, a dwa na barometrze lewarowym. Dokładność poszczególnego odczytania szacuję w tym wypadku na  $\pm 0,2 \text{ mm.}$ , stąd maksymalny błąd mógł wynosić  $\pm 0,8 \text{ mm.}$  Ze jednak manometr oraz barometr znajdowały się stale w innych pomieszczeniach, których temperatury znacznie się między sobą różniły, a odmienny materiał skal obu tych przyrządów (jedna z drzewa, druga ze szkła) uniemożliwiał dokładne przeprowadzenie poprawek na temperaturę, — więc owe  $\pm 0,8 \text{ mm.}$ , można po prostu uważać za średni błąd odnośnych pomiarów prężności.

#### b) Przy oznaczaniu składu mieszanin.

Wielkość kąta załamania promieni światła daje się wyznaczać w refraktometrze Pulfricha z przeciętną dokładnością do pół minuty. W pewnych jednak razach, a w szczególności dla cieczy bądź bardzo słabo, bądź bardzo silnie załamujących promienie światła, dokładność ta nieco się zmniejsza. Również bardzo ujemnie wpływają na nią wahania temperatury. Zastosowane jednak przezemnie środki ograniczyły te ostatnie do takiego minimum (nie przewyższającego wiele  $\pm 0,05^\circ\text{C.}$ ), iż skutkiem tego prze-

ciężna dokładność odnośnych pomiarów refraktometrycznych mogła spaść co najwyżej do  $\pm 1'$ . Przyjmując zatem tę jedną minutę jako granicę błędów przy pomiarach wielkości kąta załamania promieni świetlnych, otrzymamy stąd dla poszczególnych seryj doświadczeń następujące granice przypuszczalnych błędów w oznaczeniu ich składu:

Tabl. 2.

Tab.	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\pm \%$	0.48	0.36	0.22	0.38	0.14	0.14	0.16	0.14	0.12	0.12	0.22	0.90

Do tych należy jeszcze dodać błędy, popełniane przy graficznej interpolacji, które na ogół były nieznaczne, a dla poszczególnych pomiarów wynosiły:

Tabl. 3.

Tab.	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\pm \%$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.05	0.01	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02

Cyfry obu powyższych tablic podaję w odsetkach bezwzględnej wielkości błędów doświadczalnych. Zależnie przeto od wzajemnego stosunku liczebnego obu składników w rozpatrywanej mieszaninie — przy tymże błędzie bezwzględnym — względna dokładność oznaczenia ich ilości może się wahać w szerokich granicach. Tak np. przy błędzie bezwzględnym  $= \pm 0,5\%$  dokładność oznaczenia ilości poszczególnych składników w mieszaninie 50%-nej wynosi  $\pm 1\%$ , zaś w mieszaninie pięcioprocentowej dla jednego składnika  $\pm 10\%$ , dla drugiego  $\pm 0,58\%$ .

#### c) Błędy systematyczne.

Prócz omówionych powyżej błędów przypadkowych, rzadko która metoda pomiarów fizycznych wolna jest od właściwych jej t. zw. błędów systematycznych. Nie brakło ich i w danym przypadku, lecz ze względu na trudność nawet przybliżonego oznaczenia ilościowego wpływu owych błędów na ścisłość odnośnych pomiarów, muszę się ograniczyć na wskazaniami ich możliwych przyczyn oraz źródeł. I tak, w trakcie pomiarów okazało się niejednokrotnie, iż do poszczególnych destylacji brano stosunkowo za małe ilości plynów, albowiem nawet przy użyciu 100 do 120 cm<sup>3</sup> badanych cieczy, dla mieszanin z bardzo stromym przebiegiem krzywej prężności całkowitych, skład roztworów zmieniał się podczas trwania destylacji w sposób zupełnie widoczny, ujawniający się w stałym wzroście temperatury wrzenia, dochodzącym w niektórych wypadkach aż do 0,08°C. Okoliczność ta wpły-

wała nieznacznie na kształt krzywych prężności całkowitych, czyniąc ich przebieg nieco bardziej stromym, jak również i na skład odnośnych destylatów, zmieniając przez to wzajemne położenie obu krzywych prężności częściowych. Nieco wadliwa konstrukcja aparatu destylacyjnego *A* mogła stanowić inne źródło stałych błędów. Mianowicie wobec zbyt dużego ograniczenia przestrzeni zajmowanej przez parę (mniej więcej około 100 cm<sup>3</sup>) i wobec dość gwałtownego wrzenia para, przechodząca do oziębialnika, nie miała czasu na zupełne oswobodzenie się od zawieszonych w niej cząstek plynu, czyli wyrażając się technicznie, pozostawała nieco wilgotną. Skutkiem tego skład destylatów mógł ulegać znacznym zmianom, szczególnie w przypadku mieszaniu cieczy z bardzo stromym przebiegiem krzywych prężności całkowitych, t. j. takich, które przedstawiają znaczne różnice w składzie fazy plynnej i gazowej. Wreszcie w pewnych przypadkach stosunkowo krótki czas trwania poszczególnych destylacji (od 1 do 3 minut) mógł również ujemnie oddziaływać na ścisłość omawianych pomiarów. Dotyczy to głównie mieszanin ciał z anormalną gęstością pary, co do których zachodzi jeszcze pewna wątpliwość, by w tak szybkim przeciągu czasu ustanowiła się dla nich zupełna równowaga pomiędzy fazą gazową a ciekłą.

Na ogół wszystkie powyżej wymienione czynniki wywierają najsilniejszy wpływ na końcowe części krzywych prężności pary, odpowiadające mieszaninom, których skład wyrażony w ułamkach molowych zbliża się do  $x=0$  lub  $x=1$ .

#### 4. Materiał, użyty do doświadczeń.

Wszystkie ciecze, z którymi wykonałem niniejsze badania, pochodziły ze znanej berlińskiej fabryki C. A. F. Kahlbäume i przedstawiały za wyjątkiem pirydyny t. zw. preparaty „chemicznie czyste“. Wobec tego pominąłem zupełnie dalsze chemiczne ich oczyszczanie i tylko przed użyciem osuszałem odpowiednimi środkami (stosownie do okoliczności za pomocą Na, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub CaCl<sub>2</sub>), a następnie poddawałem destylacji cząstkowej, posługując się przytem deflegmatorem Hempla<sup>1)</sup>. Do pomiarów używałem tylko głównej frakcji każdej cieczy, przechodzącej w granicach od 0,1 do 0,2°, a co najwyżej do 0,3°. Przytem zadawałem się najczęściej jednorazowym frakcyonowaniem, większość bowiem preparatów była tak dalece czysta, iż prawie w całości przedestylowywała w granicach od 0,2° do 0,3°. Jedyny wyjątek stanowiła pirydyna „handlowa“, której, pomimo kilkakrotnego oczyszczania sposobami chemicznymi oraz następnego osuszania, nie mogłem otrzymać w dostatecznie czystym stanie. Główna jej frakcja przechodziła w granicach 0,7 stopnia.

<sup>1)</sup> H e m p e l, Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, 502 (1881).

## 5. Dane doświadczalne.

Mając na względzie zaoszczędzenie miejsca, podaję oddzielnie w porządku chronologicznym najprzód tablice, odnoszące się do współczynników załamania promieni światła mieszanin syntetycznych, a dopiero następnie tablice, dotyczące pomiarów prężności oraz składu pary.

### a) Współczynniki refrakcji mieszanin syntetycznych.

W niżej przytoczonych tablicach zestawilem dane pomocnicze, które mi się posilkowałem przy obliczaniu składu badanych mieszanin oraz ich pary. Ze względu, iż nagłówki tych tablic są same przez się zrozumiałe, pomijam zupełnie szczegółowe objaśnienie ich znaczenia.

Tabl. 4.				Tabl. 5.			
Benzol + $CCl_4$ . $t=25.2^\circ$				Benzol + Chlorek etylenu. $t=25.2^\circ$			
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	$C_2H_5Cl_2$			
				% wag.	% cząst.	$n_D$	
1	0	0	1.49779	0	0	1.49779	
2	10.11	5.40	1.49542	10.16	8.19	1.49294	
3	17.79	9.90	1.49361	23.25	19.29	1.48641	
4	26.97	15.79	1.49132	30.30	25.54	1.48273	
5	34.82	21.33	1.48911	41.35	35.74	1.47696	
6	46.50	30.61	1.48644	49.40	43.52	1.47270	
7	58.76	42.03	1.48388	60.07	54.27	1.46687	
8	67.49	51.31	1.47711	60.44	54.65	1.46643	
9	74.71	60.00	1.47358	71.04	65.94	1.46041	
10	80.94	68.31	1.47028	78.81	74.58	1.45572	
11	86.90	77.09	1.46668	90.80	88.63	1.44842	
12	100	100	1.45167	100	100	1.44225	

Tabl. 6.				Tabl. 7.			
$CCl_4$ + Octan etylu. $t=25.2^\circ$				$CCl_4$ + $C_6H_5J$ . $t=25.2^\circ$			
Octan				Jodek			
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	% wag.	% cząst.	$n_D$	
1	0	0	1.45707	0	0	1.45707	
2	9.74	15.86	1.44305	12.78	12.63	1.46385	
3	20.10	30.26	1.43026	21.16	20.94	1.46782	
4	29.81	42.59	1.41936	29.35	29.08	1.47201	
5	39.99	53.78	1.40948	40.29	39.86	1.47755	
6	59.68	72.10	1.39462	49.35	49.01	1.48239	
7	69.44	79.88	1.38698	60.77	60.44	1.48868	
8	79.45	87.11	1.38082	70.15	69.86	1.49375	
9	89.98	93.75	1.37524	80.03	79.80	1.49901	
10	100	100	1.37012	90.23	90.11	1.50469	
11				100	100	1.51009	

Tabl. 8.				Tabl. 9.		
Octan etylu + Jodek etylu. $t=25.2^\circ$				Kwas octowy + Benzol. $t=25.2^\circ$		
Jodek				$2(C_4H_7O_2)$		
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	% wag.	% cząst.	$n_D$
1	0	0	1.37003	0	0	1.49797
2	11.88	7.08	1.37683	4.92	3.28	1.49117
3	20.93	13.00	1.38285	9.93	6.69	1.48438
4	30.65	19.98	1.39024	19.73	13.78	1.47107
5	40.82	28.04	1.39925	30.21	21.96	1.45727
6	50.59	36.65	1.40948	40.05	30.28	1.44436
7	60.37	46.26	1.41181	50.02	39.42	1.43151
8	69.95	56.81	1.43628	60.03	49.41	1.41896
9	80.03	69.35	1.45507	70.05	60.32	1.40622
10	95.87	92.91	1.49598	80.04	72.27	1.39982
11	100	100	1.51005	90.03	85.45	1.38176
12				100	100	1.36994

Tabl. 10.				Tabl. 11.		
Kwas octowy i toluol. $t=25.2^\circ$				Kw. octowy i pirydyna. $t=25.2^\circ$		
$2(C_4H_7O_2H)$				$2(C_5H_5CO_2H)$		
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	% wag.	% cząst.	$n_D$
1	0	0	1.49366	0	0	1.50695
2	4.69	3.64	1.48785	4.62	5.99	1.50170
3	9.20	7.21	1.48224	10.21	13.03	1.49523
4	19.75	15.87	1.46910	20.30	25.12	1.48399
5	29.75	24.52	1.45667	30.40	36.53	1.47284
6	40.27	34.08	1.44360	40.40	47.17	1.46235
7	49.90	43.31	1.43166	50.05	56.89	1.45277
8	60.11	53.61	1.41921	60.07	66.46	1.44335
9	69.94	64.09	1.40691	70.24	75.67	1.43312
10	79.88	75.27	1.39469	79.80	83.87	1.42051
11	89.84	87.15	1.38242	90.35	92.50	1.39891
12	100	100	1.37003	100	100	1.37015

Tabl. 12 <sup>1)</sup> .				Tabl. 13.		
$OS_2$ + Metylal. $t=25.4^\circ$				$OS_2$ + Aceton. $t=25.4^\circ$		
$OS_2$				$OS_2$		
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	% wag.	% cząst.	$n_D$
1	0	0	1.35064	0	0	1.35625
2	10.14	10.14	1.36739	10.58	8.28	1.37145
3	20.24	19.85	1.38550	20.22	16.18	1.38698
4	30.45	29.45	1.40622	30.38	24.98	1.40528
5	40.45	39.45	1.42831	40.25	33.94	1.42536
6	50.28	49.28	1.45247	50.29	43.66	1.44842

<sup>1)</sup> Wobec tego, iż wagi cząsteczkowe dwusiarku węgla i metylu są prawie identyczne ( $CS_2 = 76,12$ ;  $CH_2(OCH_2)_2 = 76,08$ ), przyjąłem dla oszczędzenia rachunku procenty cząsteczkowe = procentom wagowym.



7	60.06	1.47892	60.21	53.57	1.47432
8	69.75	1.50863	70.23	64.25	1.50399
9	80.00	1.54264	79.78	75.08	1.53643
10	89.73	1.57937	89.94	87.20	1.57715
11	94.25	1.59829	95.30	93.96	1.60077
12	100	(1.62341)	100	100	(1.62341) <sup>1)</sup>

Tabl. 14.

Chloroform + Aceton. $t = 25.4^\circ$				Bromek etylenu i propylenu. $t = 25.4^\circ$		
Chloroform				Brom. propyl.		
Nr.	% wag.	% cząst.	$n_D$	% wag.	% cząst.	$n_D$
1	0	0	1.35625	0	0	1.53601
2	10.75	5.54	1.36136	6.06	5.66	1.53466
3	20.98	11.44	1.36675	19.74	18.63	1.53190
4	31.22	18.09	1.37288	26.97	25.57	1.53048
5	43.63	27.35	1.38149	32.10	30.55	1.52953
6	52.84	35.28	1.38871	40.27	38.56	1.52797
7	63.00	45.30	1.39784	51.64	49.83	1.52588
8	73.10	56.93	1.40819	60.11	58.35	1.52430
9	81.34	67.95	1.41772	69.72	68.17	1.52263
10	92.12	85.06	1.43146	80.27	79.11	1.52081
11	95.42	91.01	1.43903	90.64	90.01	1.51898
12	100	100	1.44295	100	100	1.51745

## b) Prężność i skład pary badanych mieszanin cieczy.

W poniższym szeregu tablic, obejmującym cały surowy materiał doświadczalny, znaczenie poszczególnych oznaczeń oraz kolumn jest następujące: w nagłówku każdej tablicy podano pod  $t$  temperaturę, w której były wykonane poszczególne destylacje oraz pomiary ciśnienia pary. Następnie w pierwszej kolumnie wypisano porządkowy numer każdego pomiaru, w drugiej kolumnie zestawiono współczynniki refrakcji destylowanych mieszanin, a w trzeciej skład tychże mieszanin, wyliczony z owych współczynników refrakcji i wyrażony w t. zw. procentach cząsteczkowych ( $100 \times$  ułamek mowy); podobnież w kolumnie czwartej podano współczynniki refrakcji destylatów, a w piątej ich skład, wyrażony w procentach cząsteczkowych. Wreszcie w kolumnie szóstej zestawiono obserwowane prężności całkowite pary ( $\pi$ ), zaś w siódmej i ósmej prężności częściowe ( $P_1$ ,  $P_2$ ), wyliczone ze znanych prężności całkowitych oraz składu odnośnych destylatów.

<sup>1)</sup> Współczynnik refrakcji czystego  $CS_2$  nie dał się bezpośrednio oznaczyć w refraktometrze Pulfricha, przeto podaną jego wartość  $n_{25} = 1,62341$  zaczerpnąłem z pomiarów Dufeta (Bull. Soc. Minér. 8, 271, 1885). Okoliczność ta nie ma jednak żadnego wpływu na ścisłość odnośnych analiz.

Tab. 16.

Benzol i czterochlorek węgla <sup>1)</sup> . $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$
	$n_D$	% cząst. $CCl_4$	$n_D$	% cząst. $CCl_4$		
1	1.49779	0	—	—	268.0	0
2	1.49560	5.07	1.49485	6.93	272.2	18.9
3	1.49560	5.07	1.49494	6.70	271.6	18.2
4	1.49299	11.70	1.49189	14.57	277.6	40.5
5	1.49079	17.45	1.48935	21.14	281.3	59.5
6	1.49069	17.72	1.48930	21.26	281.7	59.9
7	1.48785	25.06	1.48636	28.83	285.6	82.4
8	1.48775	25.25	1.48621	29.22	285.2	83.4
9	1.48611	29.47	1.48448	33.65	288.3	97.0
10	1.48215	39.47	1.48059	43.57	295.2	128.6
11	1.48205	39.59	1.48048	43.85	293.8	128.9
12	1.47584	55.61	1.47466	58.60	301.3	176.6
13	1.47569	56.00	1.47466	58.60	301.0	176.4
14	1.47569	56.00	1.47466	58.60	300.7	176.2
15	1.47117	67.37	1.47038	69.26	305.5	211.5
16	1.47102	67.74	1.47028	69.60	305.0	212.2
17	1.46752	76.46	1.46702	77.69	306.7	238.2
18	1.46747	76.57	1.46697	77.83	307.9	238.9
19	1.46767	100	—	—	306.0	303.0

Tab. 17.

Benzol i chlorek etylenu <sup>1)</sup> . $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_2$
	$n_D$	% cząst. $C_2H_4Cl_2$	$n_D$	% cząst. $C_2H_4Cl_2$		
1	1.49779	0	—	—	268.0	0
2	1.49351	7.16	—	—	265.5	—
3	1.49356	7.07	—	—	265.8	—
4	1.48857	15.00	1.49098	11.52	263.3	30.4
5	1.48887	15.00	1.49021	12.72	263.8	33.6
6	1.48059	29.27	1.48224	26.38	268.8	68.3
7	1.48059	29.27	1.48185	27.06	269.3	70.2
8	1.48030	29.79	1.48176	27.22	269.0	70.5
9	1.47873	41.56	1.47530	38.72	264.7	98.6
10	1.47868	41.65	1.47520	38.90	265.0	99.2
11	1.46791	52.15	1.46964	49.00	251.3	123.1
12	1.46781	52.34	1.46940	49.42	252.0	124.6
13	1.46056	65.66	1.46215	62.66	247.3	155.0
14	1.46056	65.66	1.46205	62.61	247.4	154.8
15	1.45532	75.42	1.45602	72.96	244.1	178.1
16	1.45532	75.42	1.44557	73.07	243.9	178.1
17	1.44646	92.06	1.44702	91.00	238.7	217.2
18	1.44656	91.99	1.44707	90.72	238.3	216.2
19	1.44225	100	—	100	236.2	236.2

<sup>1)</sup> Dla benzolu podaje Regnault (Mém. de l'Acad. 26. 339. 1862)  $n_{20} = 271.4$ , natomiast Young (Journ. Chem. Soc. 55. 486. 1889)  $n_{20} = 269.0$ .

Dla czterochloru węgla podaje Regnault (loc. cit.)  $n_{20} = 314.4$ , zaś Young (Trans. Chem. Soc. 59. 911. 1891)  $n_{20} = 308.1$ .

<sup>2)</sup> Z pomiarów Stiedela (Ber. d. d. Chem. Ges. 15. 2559. 1882) obliczyłem dla chloru etylenu drogą graficznej ekstrapolacji  $n_{20} = 236.0$ , natomiast ze wzoru interpolacyjnego, podanego przez pp. Bartolii i Stracciati (Atti Accad. di Catania (4) 2, 1, 1890) otrzymuje się  $n_{20} = 231.0$ .

Tab. 18.

Czterochlorek węgla i octanu etylu <sup>1)</sup> . $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$
	$n_D$	% cząst. octanu	$n_D$	% cząst. octanu		
1	1.45707	0	—	—	306.0	0
2	1.44852	9.65	1.44727	11.07	311.2	34.4
3	1.44892	9.20	1.44737	10.95	312.3	34.2
4	1.44646	11.97	1.44506	13.54	314.6	42.6
5	1.44651	11.93	1.44516	13.43	315.7	42.4
6	1.43954	19.78	1.43833	21.16	316.5	67.0
7	1.43959	19.72	1.43853	20.95	315.2	66.0
8	1.43903	21.49	1.43693	22.74	317.8	72.3
9	1.43823	21.27	1.43728	22.34	317.7	71.0
10	1.42816	32.65	1.42831	32.48	317.1	103.0
11	1.41811	32.69	1.42806	32.75	318.8	104.4
12	1.42811	32.57	1.42821	32.60	318.7	103.9
13	1.41941	42.50	1.42161	40.00	316.1	126.5
14	1.41931	42.61	1.42151	40.15	315.6	126.7
15	1.40420	59.84	1.40740	56.18	311.5	175.0
16	1.40391	60.17	1.40716	56.43	311.4	175.8
17	1.39682	68.38	1.40063	64.03	306.9	196.5
18	1.39663	68.59	1.40038	64.21	307.2	197.2
19	1.39130	74.81	1.39513	70.30	303.3	213.2
20	1.39101	75.14	1.39483	70.64	303.3	214.2
21	1.38631	80.64	1.38991	76.38	299.1	228.4
22	1.38603	80.98	1.38971	76.62	298.9	229.0
23	1.38272	84.88	1.38595	81.00	295.9	239.7
24	1.38247	85.16	1.38560	81.45	295.4	240.5
25	1.37012	100	—	—	280.5	280.5

Tabl. 19.

Czterochlorek węgla i chlorek etylu <sup>2)</sup> . $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$
	$n_D$	% cząst. Jodku	$n_D$	% cząst. Jodku		
1	1.45709	0	—	0	306.3	0
2	1.45907	3.64	1.45977	4.92	311.1	15.3
3	1.45912	3.73	1.45977	4.92	310.8	15.3
4	1.46186	8.84	1.46335	11.69	319.0	37.3
5	1.46210	9.29	1.46370	12.38	319.6	39.6
6	1.46722	19.66	1.46940	24.04	329.0	79.1
7	1.46732	19.85	1.46976	24.81	331.0	82.1
8	1.47151	28.21	1.47382	32.71	338.5	110.7
9	1.47166	28.50	1.47392	32.90	337.9	111.2
10	1.47765	40.08	1.47980	44.14	345.7	152.6
11	1.47775	40.26	1.47990	44.33	346.7	153.7
12	1.48256	49.33	1.48419	52.37	350.7	183.7
13	1.48282	49.83	1.48409	52.19	351.2	183.2
14	1.51009	100	—	—	354.0	—

<sup>1)</sup> Dla octanu etylu otrzymałem za pomocą graficznej interpolacji: z pomiarów Schumann'a (Wied. Ann. 12, 40, 1881)  $p_{50} = 280.0$ , zaś z pomiarów Naccari i Pagliani (Nuovo Cim. (3) 10, 49, 1881)  $p_{50} = 299.0$ . Natomiast według wzoru interpolacyjnego Bartolii i Stracciati (loc. cit.)  $p_{50} = 283.8$ .

<sup>2)</sup> Z powodu pęknięcia naczynia destylacyjnego nie mogłem doprowadzić do końca powyższej serii pomiarów. Dla jodku etylu oznaczył Regnault (loc. cit.)  $p_{50} = 364.0$ . Przypuszczając jednak należy, iż użyty przez Regnault jodek etylu nie był dostatecznie czysty.

Tab. 20.

Octan etylu i jodek etylu. $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$
	$n_D$	% cząst. Jodku	$n_D$	% cząst. Jodku		
1	1.37003	0	—	—	280.6	0
2	1.37547	5.79	1.37921	9.51	294.1	28.0
3	1.37571	6.01	1.37978	10.07	294.5	29.6
4	1.38087	10.95	1.38736	17.28	305.0	52.7
5	1.38129	12.01	1.38832	18.18	304.6	55.4
6	1.38327	13.46	1.39092	20.58	308.9	63.6
7	1.38380	14.07	1.39168	21.27	308.6	65.6
8	1.38933	19.18	1.39887	27.50	319.1	87.7
9	1.39000	19.74	1.39955	28.26	320.1	90.5
10	1.39275	22.24	1.40283	31.09	324.2	100.8
11	1.39421	23.53	1.40425	32.30	326.9	105.4
12	1.40185	30.27	1.41210	38.75	335.2	129.9
13	1.40259	30.87	1.41285	39.28	335.8	131.9
14	1.41017	37.18	1.42051	45.27	343.3	155.4
15	1.41086	37.73	1.42061	45.35	343.7	155.9
16	1.42131	45.88	1.42991	52.24	350.7	183.2
17	1.43342	54.78	1.44039	59.67	357.5	213.3
18	1.43398	55.14	1.44064	59.82	357.3	213.7
19	1.44581	63.32	1.45022	66.21	361.4	239.3
20	1.44616	63.49	1.44992	66.04	362.0	239.1
21	1.46191	73.88	1.46275	74.00	363.5	268.9
22	1.47740	82.53	1.47589	81.68	353.5	296.9
23	1.47740	82.53	1.47510	81.28	363.5	295.4
24	1.49246	90.98	1.48963	89.45	360.7	322.5
25	1.51005	100	—	—	353.4	353.4

Tab. 21.

Kwas octowy i benzol <sup>1)</sup> . $t = 49.99^\circ$						
Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$
	$n_D$	% wag. kw. oct.	$n_D$	% wag. kw. oct.		
1	1.49797	0	—	0	267.1	0
2	1.49541	1.70	1.49597	1.45	265.9	0
3	1.49227	4.13	1.49409	2.80	265.2	0
4	1.49094	5.04	1.49361	3.15	264.4	0
5	1.48399	9.96	1.49067	5.28	261.4	0
6	1.47812	13.77	1.48870	6.72	259.0	0
7	1.46959	20.88	1.48539	9.16	250.2	0
8	1.46365	25.35	1.48358	10.49	245.2	0
9	1.45007	35.66	1.47976	13.30	236.0	0
10	1.44265	41.36	1.47739	15.07	228.0	0
11	1.43969	43.65	1.47580	16.25	224.4	0
12	1.41220	65.30	1.46523	24.15	189.5	0
13	1.40897	68.01	1.46388	25.17	184.0	0
14	1.40327	72.42	1.45927	28.66	175.3	0
15	1.38403	88.09	1.43412	(47.97)	126.0	0
16	1.37168	98.51	1.38622	86.27	68.0	0
17	1.37054	99.49	1.37641	(94.46)	59.2	0
18	1.36094	100	—	100	55.4	0

<sup>1)</sup> Zawartość kwasu octowego podaję w niniejszej oraz w następnych tabl. 22—24, tylko w procentach wagowych, a to ze względu, iż waga cząstkowa pary kwasu octowego zmienia się wraz z jego prężnością cząstkową. Prężność czystego kw. octowego w temperaturze 50° podaje Landolt (Lieb. Ann. Suppl. Bd. 6, 129, 1868) na 66.0 mm., zaś Schmidt (Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 433, 1891) na 54.0 mm., a Ramsay i Young (Journ. Chem. Soc. 49, 790, 1886) na 56.6 mm.

Tab. 22.

Kwas octowy i toluol <sup>1)</sup>. $t = 69.94^{\circ}$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$
	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	
1	1.49366	0	1.49366	0	201.0
2	1.49313	0.43	1.49170	1.58	202.0
3	1.49170	1.60	1.48901	3.75	206.2
4	1.49079	2.31	1.48742	5.03	207.4
5	1.48863	4.06	1.48418	7.64	211.1
6	1.48585	4.14	1.48399	7.79	210.7
7	1.48525	6.78	1.47958	11.27	214.6
8	1.48491	7.05	1.47924	11.66	215.5
9	1.48350	8.18	1.47767	12.89	216.6
10	1.48185	9.51	1.47600	14.22	216.6
11	1.47559	14.55	1.47005	18.99	220.6
12	1.47147	17.85	1.46662	21.74	222.7
13	1.46474	23.26	1.46176	25.65	224.3
14	1.46414	23.74	1.46131	26.02	224.6
15	1.46215	25.34	1.46006	27.01	225.1
16	1.45547	30.71	1.45587	30.38	225.8
17	1.45052	34.69	1.45307	32.65	225.0
18	1.44345	40.38	1.44922	35.74	224.0
19	1.44004	43.15	1.44747	37.15	223.4
20	1.4382	48.96	1.44370	40.18	221.3
21	1.42666	53.95	1.44049	42.78	218.9
22	1.41622	62.38	1.43462	47.51	213.5
23	1.40543	71.14	1.42771	53.09	204.9
24	1.39586	78.91	1.41981	59.48	195.6
25	1.38375	88.79	1.40513	71.37	175.3
26	1.37003	100	1.37003	100	136.5

<sup>1)</sup> Dla kw. octowego znaleźli: Landolt (loc. cit.)  $p_{70} = 142.0$ , Schmidt (loc. cit.)  $p_{70} = 130.2$ , wreszcie Ramsay i Young (loc. cit.)  $p_{70} = 136.0$ .

Dla toluolu otrzymałem drogą graficznej interpolacji z pomiarów Neubecka (Zeitschr. f. physik. Chemie I, 656, 1886)  $p_{70} = 203.5$ , zaś z pomiarów Naccari i Pagliani (Nuovo Cim. (3) 10, 49)  $p_{70} = 139.0$ .

Tab. 23.

Kwas octowy i toluol. <sup>1)</sup> $t = 80.05^{\circ}$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$
	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	
1	1.49366	0	1.49366	0	294.0
2	1.49141	1.82	1.48805	4.55	302.2
3	1.48853	4.14	1.48330	8.34	308.4
4	1.48568	6.44	1.47952	11.38	313.7
5	1.48287	8.70	1.47623	14.02	317.5
6	1.47937	11.44	1.47280	16.79	321.7
7	1.47594	14.24	1.46960	19.35	324.2
8	1.46355	24.21	1.46016	26.94	331.7
9	1.45517	31.00	1.45487	31.19	333.3
10	1.45507	31.04	1.45482	31.17	333.6
11	1.45387	32.00	1.45427	31.67	333.0
12	1.44626	38.14	1.45007	35.06	332.1
23	1.43853	44.36	1.44636	38.04	331.0
14	1.42971	51.47	1.44190	41.64	326.8
15	1.42031	59.07	1.43723	45.40	320.5
16	1.41136	66.33	1.43202	49.61	312.1
17	1.38290	89.43	1.40523	71.30	260.5
18	1.37992	91.88	1.39965	75.82	250.1
19	1.37445	96.37	1.38543	87.39	229.3
20	1.37381	96.91	1.38351	88.97	225.3
21	1.37367	97.03	1.38253	89.77	224.4
22	1.37306	97.50	1.38139	90.71	222.6
23	1.37095	99.22	1.37376	96.96	210.4
24	1.37000	100	1.37003	100	206.0

Tab. 24.

Kwas octowy i pirydyna. <sup>1)</sup> $t = 80.05^{\circ}$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$
	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	$n_D$	$\frac{0}{0}$ wag. kw. oct.	
1	1.50677	0	1.45677	0	238.9
2	1.48000	23.70	1.50399	2.43	153.6
3	1.47093	32.05	1.49930	6.52	123.5
4	1.46397	38.74	1.48912	15.50	104.1
5	1.45972	42.82	1.47863	24.80	94.6
6	1.45397	48.72	1.46232	40.34	86.4
7	1.44722	55.87	1.44454	58.70	84.6
8	1.44335	59.98	1.43415	69.19	87.0
9	1.44245	60.86	1.43242	70.80	88.9
10	1.43302	70.24	1.40141	89.20	104.0
11	1.42221	78.64	1.38025	96.74	128.2
12	1.41115	84.82	1.37367	98.75	153.2
13	1.40299	88.52	1.37228	99.17	169.6
14	1.39188	92.83	1.37122	99.56	186.4
15	1.38304	95.73	1.37086	99.67	196.7
16	1.37021	100	1.37021	100	206.5

<sup>1)</sup> Dla kw. octowego oznaczyli: Landolt (loc. cit.)  $p_{30} = 204.3$ , Schmidt (loc. cit.)  $p_{30} = 194.8$ , Ramsay i Young (loc. cit.)  $p_{30} = 202.3$ . Dla toluolu wykozyłem drogą graficznej interpolacji z pomiarów Neubecka (loc. cit.)  $p_{30} = 295.0$ , z pomiarów Naccari i Pagliani (loc. cit.)  $p_{30} = 203.5$ .

<sup>2)</sup> O ile mi wiadomo, prężność pary pirydyny mierzył tylko G. Kahlbaum (Siedeltemperatur und Druck, str. 67, Leipzig 1885), lecz pomiary jego sięgają zaledwie temperatury  $50^{\circ}$ .

Tab. 25.

Dwusiarek węgla i metylal <sup>1)</sup>. $t = 35.17^\circ$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$	$P_2$
	$n_D$	% cząst. $CS_2$	$n_D$	% cząst. $CS_2$			
1	1.35064	0	—	0	587.7	0	587.7
2	1.35840	4.89	1.36521	8.90	612.8	54.5	558.3
3	1.35870	5.04	1.36553	9.06	613.9	55.6	558.3
4	1.36766	10.30	1.37977	17.13	638.4	109.3	529.1
5	1.36821	10.59	1.38081	17.66	639.4	112.9	528.5
6	1.37838	16.40	1.39324	24.18	659.9	159.5	500.4
7	1.37888	16.63	1.39435	24.73	660.3	163.2	497.1
8	1.39926	27.10	1.41438	34.23	686.0	234.8	451.2
9	1.39965	27.28	1.41508	34.55	686.1	237.0	449.1
10	1.41538	34.70	1.42686	39.80	696.6	277.6	419.0
11	1.41593	34.90	1.42751	40.08	696.8	279.4	417.4
12	1.42526	39.01	1.43522	42.51	700.5	297.8	402.5
13	1.43521	39.07	1.43887	42.78	700.3	299.5	400.8
14	1.44019	45.36	1.44230	46.22	702.8	324.8	378.0
15	1.44034	45.42	1.44245	46.27	703.5	325.6	377.9
16	1.44044	45.47	1.44305	46.53	703.3	327.3	376.0
17	1.45017	49.38	1.44797	48.51	701.8	340.4	361.4
18	1.45032	49.46	1.44802	48.55	701.0	340.2	360.8
19	1.46116	53.62	1.45417	50.94	701.3	357.2	344.1
20	1.46196	53.93	1.45447	51.06	699.4	357.2	342.2
21	1.48015	60.48	1.46375	54.60	695.9	380.0	315.9
22	1.48088	60.71	1.46464	54.93	695.2	381.9	313.3
23	1.50258	67.80	1.47589	59.00	686.0	404.8	281.2
24	1.50390	68.27	1.47716	59.44	684.8	407.0	277.8
25	1.52010	73.30	1.48636	62.59	676.4	423.4	253.0
26	1.52166	73.77	1.48742	62.90	674.4	424.3	250.1
27	1.53931	79.04	1.49821	66.44	663.3	440.8	222.5
28	1.54100	79.50	1.50019	67.06	660.0	442.6	217.4
29	1.55692	83.98	1.51161	70.65	646.2	456.4	189.8
30	1.55857	84.45	1.51338	71.23	643.0	458.1	184.9
31	1.56339	85.73	1.51853	72.81	634.7	462.2	172.5
32	1.58488	91.08	1.54100	79.50	606.0	481.8	124.2
33	1.58678	91.53	1.54427	80.47	600.5	483.4	117.1
34	1.60389	95.54	1.57453	88.52	566.1	501.0	65.1
35	1.60567	95.99	1.57650	89.94	562.3	500.0	62.3
36	(1.62341)	100	—	—	514.5	514.5	0

Tab. 26.

Dwusiarek węgla i aceton <sup>1)</sup>. $t = 35.17^\circ$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$	$P_2$
	$n_D$	% cząst. $CS_2$	$n_D$	% cząst. $CS_2$			
1	1.35625	0	—	—	343.8	0	343.8
2	1.36771	6.24	1.40542	25.06	441.7	110.7	331.0
3	1.36857	6.70	1.40913	26.74	447.5	119.7	327.8
4	1.36926	7.11	1.41027	27.24	451.8	123.1	328.8
5	1.37689	12.12	1.43482	37.94	505.2	191.7	313.5
6	1.38124	13.30	1.44004	40.12	514.8	206.5	308.3
7	1.39178	18.57	1.45637	46.66	553.8	253.4	295.4
8	1.39454	19.91	1.46066	48.34	562.5	271.9	290.6
9	1.39618	20.85	1.46503	50.05	567.3	283.9	283.4
10	1.41106	27.61	1.47559	54.03	598.5	323.3	275.2
11	1.41354	28.69	1.47691	54.52	602.9	328.7	274.2
12	1.42791	35.02	1.48525	57.59	622.2	358.3	263.9
13	1.42906	35.51	1.48621	57.95	623.4	361.3	262.1
14	1.44110	40.58	1.49151	59.86	634.1	379.6	254.5
15	1.44315	41.41	1.49237	60.15	635.1	382.1	253.0
16	1.45147	44.74	1.49456	60.94	640.6	390.4	250.2
17	1.45287	45.30	1.49589	61.41	641.8	394.2	247.6
18	1.46320	49.33	1.49882	62.42	646.0	403.2	242.8
19	1.46424	49.74	1.49915	62.54	646.2	404.1	242.1
20	1.48365	57.02	1.50418	64.33	652.0	419.4	232.6
21	1.48443	57.30	1.50445	64.41	652.5	420.3	232.2
22	1.49542	61.24	1.50705	65.29	653.9	426.9	227.0
23	1.49598	61.46	1.50742	65.43	653.6	427.7	225.9
24	1.49646	61.61	1.50761	65.50	653.6	428.1	225.5
25	1.51238	67.13	1.51147	66.88	655.0	433.0	217.0
26	1.51238	67.13	1.51188	66.77	654.9	437.3	217.6
27	1.52767	72.20	1.51579	68.27	654.6	446.9	207.7
28	1.52693	71.97	1.51614	68.36	654.6	447.5	207.1
29	1.56208	82.80	1.52728	72.07	645.1	464.9	180.2
30	1.59366	91.91	1.55229	79.89	614.1	490.7	123.4
31	1.59538	92.42	1.55352	80.29	610.3	490.0	120.3
32	1.59933	93.50	1.55876	81.81	601.3	491.9	109.4
33	1.60140	94.07	1.56143	82.61	595.5	492.0	103.5
34	1.60662	95.49	1.57036	85.23	582.1	496.2	85.9
35	1.60919	96.20	1.57728	87.23	574.2	500.8	73.4
36	1.61208	96.92	1.58338	89.02	564.0	502.0	62.0
37	(1.62341)	100	—	—	512.3	512.3	0

<sup>1)</sup> Dla dwusiarku węgla podaje Regnault (loc. cit.)  $p_{35} = 521.4$ , zaś Willner i Grotrian (Wied. Ann. II, 556, 1880),  $p_{34.92} = 522.8$ ; natomiast wzór interpolacyjny Battelli (Physik. Revue I, 641, 1892) daje  $p_{35} = 513.8$ .

Prężność metylalu nie była dotychczas mierzona.

<sup>1)</sup> Dla acetonu podaje Regnault (loc. cit.)  $p_{35} = 345.1$ .



Tab. 27.

Chloroform i aceton<sup>1)</sup>. $t = 35.17^\circ$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$	$P_2$
	$n_D$	% cząst. Chlor.	$n_D$	% cząst. Chlor.			
1	1.35625	0	—	—	344.5	0	344.5
2	1.36166	5.88	1.35879	2.76	332.4	9.2	323.2
3	1.36180	6.03	1.35888	2.85	332.1	9.5	322.6
4	1.36730	12.03	1.36198	6.23	320.1	19.9	300.2
5	1.36757	12.32	1.36212	6.38	319.7	20.4	299.3
6	1.37297	18.18	1.36871	10.29	308.0	31.7	276.3
7	1.37330	18.53	1.36580	10.39	307.3	31.9	275.4
8	1.38072	26.57	1.37224	17.38	291.6	50.7	240.9
9	1.38115	27.04	1.37214	17.27	290.5	50.2	240.3
10	1.38280	28.84	1.37390	19.17	286.1	54.9	231.2
11	1.38304	29.10	1.37409	19.38	285.7	55.4	230.3
12	1.38909	35.68	1.38020	26.02	273.5	71.2	202.3
13	1.38943	36.06	1.38062	26.46	273.1	72.3	200.8
14	1.38996	36.64	1.38138	27.29	272.2	74.3	197.9
15	1.39270	39.66	1.38508	31.32	267.4	83.7	188.7
16	1.39348	40.56	1.38555	31.83	266.9	85.1	181.9
17	1.39513	42.32	1.38732	33.76	263.2	88.9	174.3
18	1.39527	42.48	1.38770	34.17	263.1	89.9	173.2
19	1.40141	49.30	1.39629	43.60	255.7	111.5	144.2
20	1.40151	49.39	1.39644	43.75	255.4	111.8	143.6
21	1.40278	50.83	1.39808	45.57	252.9	115.3	137.6
22	1.40318	51.28	1.39877	46.35	252.7	117.1	135.6
23	1.40332	51.43	1.39897	46.57	252.8	117.8	135.0
24	1.40362	55.16	1.40386	52.04	250.8	130.5	120.3
25	1.40676	55.31	1.40416	52.37	249.4	130.6	118.9
26	1.40923	58.12	1.40765	56.32	248.4	139.9	108.5
27	1.41617	66.10	1.41791	68.17	248.8	169.6	79.2
28	1.41637	66.35	1.41801	68.29	249.2	170.2	79.0
29	1.42751	79.97	1.43192	85.66	261.9	224.4	37.5
30	1.42791	80.47	1.43166	85.36	262.6	224.2	38.4
31	1.43658	91.75	1.43934	95.35	280.1	267.1	13.0
32	1.43663	91.79	1.43909	95.00	279.5	265.6	13.9
33	1.44295	100	—	—	293.1	293.1	0

<sup>1)</sup> Dla chloroformu podaje Regnault (loc. cit.)  $p_{35} = 303.5$ , jednakże liczba ta zdaje się być fałszywa, bowiem sam Regnault przyznaje, iż użyty do pomiarów chloroform nie był dostatecznie czysty.

Tab. 28.

Bromek etylenu i bromek propylenu<sup>1)</sup>. $t = 85.05^\circ$ 

Nr.	Roztwór		Destylat		$\pi$	$P_1$	$P_2$
	$n_D$	% cząst. Prop.	$n_D$	% cząst. Prop.			
1	1.53601	0	—	—	172.6	0	172.6
2	1.53551	2.02	1.53555	1.85	171.0	3.2	167.8
3	1.53432	7.18	1.53458	6.06	168.8	10.2	158.6
3	1.53270	14.75	1.53326	12.09	165.0	19.9	143.1
5	1.53117	22.21	1.53198	18.22	161.6	29.4	132.2
6	1.52979	29.16	1.53091	23.50	158.7	37.3	121.4
7	1.52953	30.48	1.53052	23.96	158.9	38.1	120.8
8	1.52758	40.62	1.52880	34.25	154.6	52.9	101.7
9	1.52736	41.80	1.52875	34.51	153.4	52.9	100.5
10	1.52536	52.63	1.52671	45.28	149.6	67.7	81.9
11	1.52369	62.03	1.52487	55.35	143.3	79.3	64.0
12	1.52197	72.03	1.52303	65.86	140.5	92.5	48.0
13	1.52063	80.05	1.52148	74.94	136.8	102.5	34.3
14	1.51965	85.96	1.52023	82.45	133.9	110.4	23.5
15	1.51875	91.48	1.51907	89.50	130.9	117.1	13.8
16	1.51844	93.46	1.51862	92.31	130.2	120.1	10.1
17	1.51799	96.41	1.51799	96.41	128.4	123.8	4.6
18	1.51772	98.24	1.51754	99.39	127.3	126.5	0.8
19	1.51745	100	—	—	127.2	127.2	0

### III. Rozbiór teoretyczny danych doświadczalnych.

#### 1. Równanie Duhema-Margulesa.

Niniejsze badania doświadczalne zostały podjęte celem wyjaśnienia związku, zachodzącego pomiędzy prężnością pary a składem fazy płynnej i gazowej w mieszaninach dwóch cieczy. Przedewszystkiem chodziło mi o doświadczalne sprawdzenie wywodów termodynamicznych Duhema i Margulesa, i z tego też względu poświęcam im w niniejszym rozbiórze najwięcej miejsca, wspominając o innych uogólnieniach tylko mimochodem.

Przystępując do wyłożenia treści oraz dowodu wspomnianego już kilkakrotnie równania różniczkowego (I), winniśmy się przedewszystkiem

<sup>1)</sup> Dla bromku etylenu oznaczył Regnault (loc. cit.)  $p_{85} = 172.9$ ; natomiast dla bromku etylenu brak dotychczas oznaczonych pomiarów.

porozumieć co do niektórych oznaczeń w następstwie stosowanych, w szczególności zaś, co do sposobu wyrażania składu zarówno mieszanin płynów jak i składu pary. Za przykładem Ostwalda, Van der Waals'a i innych będziemy wyrażali skład mieszanin złożonych z  $N_1$ -cząsteczek jednego oraz  $N_2$ -cząsteczek drugiego ciała w t. zw. płatkach molowych, mianowicie

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ oraz } (1-x) = \frac{N_2}{N_1 + N_2}. \text{ Sposób ten jest bardziej racjonalny od innego niemniej rozpowszechnionego, a wyrażającego skład badanych mieszanin stosunkiem liczby cząsteczek obu ciał, mianowicie } x = \frac{N_1}{N_2}$$

W pierwszym przypadku dla wszelkich wartości  $N$ , poczynając od  $N_1 = 0$  aż do  $N_1 = 1$  otrzymujemy na  $x$  wielkości skończone, leżące w granicach od 0 do 1, gdy tymczasem w drugim przypadku  $x$  zmienia się od 0 do  $\infty$ . Z tego względu pierwszy rodzaj oznaczania wydaje się dogodniejszym i został też przyjęty przezemnie za podstawę rachunków. A zatem  $x_1$  oraz  $(1-x_1)$  mają nadal wyrażać w ułamkach molowych skład mieszaniny ciekłej, zaś  $x_2$  oraz  $(1-x_2)$  skład pary; dalej przez  $P_1$  i  $P_2$  oznaczam prężność obu składników mieszanin w stanie czystym, przez  $\Pi$ —prężność całkowitą mieszaniny, wreszcie przez  $p_1 = \Pi x_2$  oraz  $p_2 = \Pi(1-x_2)$  prężności częściowe obu cieczy.

Równanie różniczkowe

$$(1) \quad \frac{d \log p_1}{d \log x_1} = \frac{d \log p_2}{d \log (1-x_1)},$$

wyrażające w sposób ilościowy zależność prężności częściowych od składu fazy płynnej mieszaniny jakichkolwiek dwóch cieczy, zostało poraz pierwszy wyprowadzone przez Duhema<sup>1)</sup> metodą potencjału termodynamicznego, a następnie niezależnie odeń przez Margulesa<sup>2)</sup>, na zasadzie rozważania zmian energii swobodnej w zależności od składu mieszanin. Obydwa te wywody są jednak dość zawile, wobec czego wolę przytoczyć znacznie prostszy dowód Luthera<sup>3)</sup>, polegający na zastosowaniu Van't Hoffowskiej metody izotermicznego procesu kołowego przy pomocy ścianek półprzenikliwych (haldburchlässige Scheidewände).

W tym celu weźmy dwa oddzielne naczynia, napełnione tą samą mieszaniną dwóch cieczy, składającą się z  $N_1$ -cząsteczek jednego oraz  $N_2$ -cząsteczek drugiego ciała. Przy pomocy błon półprzenikliwych przedesty-

<sup>1)</sup> Duhem. Ann. de l'École normale sup. (3) 4, 9 (1877).

<sup>2)</sup> Margules. Sitzungster. der Wiener Akad. (2) 104, 1243 (1895).

<sup>3)</sup> Luther u Ostwalda Lehrbuch der allgem. Chemie (2 wyd) 3, 639 (1899).

lujemy izotermicznie w sposób odwracalny z pierwszego naczynia do drugiego niezmiernie małą ilość jednego z tych ciał, dajemy na to  $\Delta N_1$ . Skutkiem tego prężność częściowa owego ciała wzrośnie w drugim naczyniu o bardzo małą wielkość  $\Delta p_1$ , a że ten wzrost odbywa się stopniowo w miarę postępu destylacji od 0 do  $\Delta p_1$ , więc praca, zużytkowana na przedestylowanie w ten sposób jednej cząsteczki, wyniesie:

$$V_1 \cdot \frac{1}{2} \Delta p_1,$$

a po podstawieniu za  $V_1$  jego wartości  $V_1 = \frac{RT}{p_1}$ ,

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta p_1}{p_1} RT.$$

Na przedestylowanie przeto  $\Delta N_1$  cząsteczek zużytkujemy pracę:

$$\frac{1}{2} \Delta N_1 R T \frac{\Delta p_1}{p_1}.$$

Jednocześnie zmniejszy się prężność częściowa drugiego ciała o bardzo małą wielkość  $\Delta p_2$  i ażeby doprowadzić ją do pierwotnego jej poziomu należy w sposób odwracalny przedestylować z pierwszego naczynia pewną ilość  $\Delta N_2$  drugiego ciała. Ze względu, iż tym razem istnieje na korzyść destylacji różnica ciśnienia  $\Delta p_2$ , przeto przy przedestylowaniu jednej cząsteczki zyskamy pracę:

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta p_2}{p_2} RT,$$

a przy destylacji  $\Delta N_2$ —cząsteczek:

$$\frac{1}{2} \Delta N_2 R T \frac{\Delta p_2}{p_2}.$$

Ażeby prężności częściowe obu ciał osiągnęły w drugim naczyniu pierwotną swą wartość, koniecznem jest, by skład mieszaniny płynnej, czyli stosunek  $\frac{N_1}{N_2}$  pozostał tym samym, t. j. by:

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{N_1}{N_2},$$

skąd

$$\Delta N_2 = \Delta N_1 \cdot \frac{N_2}{N_1}.$$

Po dokonaniu w ten sposób cyklu kołowego, suma prac zyskanych i wydatkowanych winna się sprowadzić do zera, czyli

$$\frac{\Delta N_1}{2} RT \frac{\Delta p_1}{p_1} + \frac{\Delta N_2}{2} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot RT \frac{\Delta p_2}{p_2} = 0,$$

za stąd:

$$\frac{\frac{\Delta p_1}{p_1}}{\frac{\Delta p_2}{p_2}} = - \frac{N_2}{N_1}.$$

Przechodząc od różnic skończonych do różniczek i zważywszy, że

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x_1; \quad \frac{N_2}{N_1 + N_2} = (1 - x_1),$$

otrzymamy równanie:

$$(1^a) \quad x_1 \frac{dp_1}{p_1} + (1 - x_1) \frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

identyczne z wzorem Margulesa.

Równanie to wyraża związek pomiędzy krzywami prężności częściowych, a tem samem pozwala wnioskować ze znanej jednej krzywej o postaci i zachowaniu się drugiej. Najważniejsze wnioski w tym względzie są następujące<sup>1)</sup>:

1°. Jeśli krzywa prężności częściowej jednego ciała jest linią prostą, czyli gdy  $p_1 = x_1 P_1$  oraz  $dp_1 = P_1 dx_1$ , wówczas

$$\frac{dx_1}{1-x} + \frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

z ką po zcałkowaniu:

$$\log(1-x_1) = \log p_2 + c,$$

a że dla  $x_1=0$ ,  $p_2$  przechodzi na  $P_2$ , więc  $c = -\log P_2$ , a zatem:

$$\log(1-x_1) = \log \frac{p_2}{P_2}$$

lub

$$p_2 = (1-x_1) P_2,$$

czyli że i druga krzywa prężności częściowej przebiega również prostopadlinowo.

2°. Gdy jedno z danych ciał ulega prawu Henry'ego, t. j. jeżeli jego prężność częściowa w roztworach rozcieńczonych wzrasta proporcjonalnie do stężenia, czyli  $p_1 = ax_1 P_1$  oraz  $dp_1 = a P_1 dx_1$ , to wstawiając powyższe wartości w pierwotne równanie różniczkowe (1), otrzymamy:

$$\frac{dp_2}{p_2} = - \frac{dx_1}{1-x_1},$$

a po zcałkowaniu

$$p_2 = (1-x_1) F_2,$$

t. j. w danym przypadku drugie ciało stosuje się do prawa Raoult'a, orzekającego, iż w roztworach rozcieńczonych obniżenie prężności pary rozpuszczalnika jest wprost proporcjonalne do koncentracji ciała rozpuszczonego. A zatem prawa Henry'ego i Raoult'a warunkują się nawzajem, a granice ich stosowalności są też same.

3°. Powyższe dwa wnioski prowadzą bezpośrednio do trzeciego, mianowicie: obydwie krzywe prężności częściowych są niejako ze sobą sprzężone i przedstawiają tenże sam typ, a zatem, znając krzywą prężności częściowej jednego ciała oraz prężność drugiego ciała w stanie czystym, można wykreślić jego krzywą prężności częściowej.

Rozważane równanie Duhema-Margulesa można poddać doświadczalnemu "sprawdzeniu" albo w powyżej przytoczonej jego formie różniczkowej lub też w postaci całkowitej. W pierwszym przypadku należy wprowadzić do rachunku zamiast różniczek — różnice skończone, lub też z wykreślonych stycznych do krzywych prężności częściowych wyznaczyć wartość liczebną pochodnych  $\frac{dp_1}{dx_1}$ ,  $\frac{dp_2}{dx_1}$ . Wykonanie obu tych rachunków nie przedstawia trudności, lecz otrzymaną tą drogą rezultaty nie są ścisłe. Dla tego racjonalniejszym jest sprawdzenie formy całkowitej omawianego równania. Ze względu jednak, iż wyraża ono związek pomiędzy trzema zmiennymi  $p_1$ ,  $p_2$ , i  $x_1$ , lub, jak kto chce, pomiędzy  $II$ ,  $x_1$  i  $x_2$ , przeto na ogół nie daje się całkować. Można jednak dokonać całkowania w przypadku, gdy jest znana zależność funkcyjna wielkości  $p_1$  i  $p_2$  od  $x_1$ , lub  $x_2$  od  $x_1$ . Otóż Lehfeldt<sup>1)</sup> założył, iż owe funkcyje dodatkowo posiadają postać następującą:

$$(2) \quad p_1 = P_1 \cdot x_1^a; \quad p_2 = P_2 (1-x_1)^a$$

<sup>1)</sup> Według Ostwalda, Lehrbuch der allgem. Chemie (2 wyd.) 3, 640 (1899).

<sup>1)</sup> Lehfeldt, Phil. Mag. (5) 46, 42 (1898).

i próbował słuszność tego założenia stwierdzić za pomocą danych doświadczalnych. W tym celu dokonał on pomiarów prężności i składu pary mieszanin benzolu z czterochlorkiem węgla i z alkoholem oraz mieszanin toluolu również z czterochlorkiem węgla i alkoholem i przeprowadził z nimi odnośne rachunki. Dla mieszanin, których krzywa prężności całkowitych zbliżała się swą postacią do linii prostej (benzoli  $CCl_4$ , toluoli  $CCl_4$ , założenie powyższe zdawało się sprawdzać, — natomiast dla mieszanin z wyraźnym maximum prężności pary (benzoli i alkohol, toluol i alkohol) rachunek nie zgadzał się z doświadczeniem. Margules<sup>1)</sup> a następnie Ostwald<sup>2)</sup> wykazali jednak, iż założenie Leffelda co do kształtu funkcji  $p_1=f(x_1)$ ,  $p_2=\varphi(x_1)$  stoi w sprzeczności zarówno z ogólnym charakterem krzywych prężności częściowych, jak i z pewnymi wymaganiami równania (I). Wobec tego Margules nadał owym funkcjom następującą zupełnie ogólną postać:

$$(3) \quad p_1 = P_1 x_1^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x_1) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \dots}$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1)^{\beta_0} e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 + \dots}$$

W wyrażeniach tych  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają stałe, pomiędzy którymi na mocy równania różniczkowego (1) zachodzą związki:

$$\beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1, \quad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3.$$

$$\beta_1 = -\alpha_1, \quad \beta_3 = \alpha_3.$$

uzupełniające się, w przypadku stosowności prawa Raoult'a do badanych cieczy, następującymi dwoma:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1, \quad \alpha_1 = \beta_1 = 0.$$

A zatem, zakładając stosowność prawa Raoult'a i Henry'ego do badanych roztworów, otrzymamy:

$$(4) \quad p_1 = P_1 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3},$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1) e^{\frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3},$$

jako równania, dające się bezpośrednio sprawdzić doświadczeniem. Ze względu, iż posiadają one charakter wzorów interpolacyjnych, należy, chcąc je stosować, wprzód empirycznie wyznaczyć wielkości stałych  $\alpha$  i  $\beta$ .

<sup>1)</sup> Margules. Loc. cit. str. 1286.

<sup>2)</sup> Ostwald. Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2 wyd.) 3, 633 (1899).

W tym celu można obrać za podstawę rachunku jedną z krzywych prężności częściowych, dajmy na to  $p_1$  (obliczenia, wykonane ze stałemi otrzymanemi tą drogą, będą w następstwie oznaczał jako „oblicz. I“) lub też wyliczyć wielkość stałych ze stycznych do krzywych prężności całkowitych w punktach  $x_1=0$  oraz  $x_1=1$ , a to z następujących równań:

$$(5) \quad \left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \right) \log_{10} e = \log_{10} \left[ \left( \frac{\partial \Pi}{\partial x_1} \right)_0 + P_2 \right] - \log_{10} P_1,$$

$$\left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} \right) \log_{10} e = \log_{10} \left[ P_1 - \left( \frac{\partial \Pi}{\partial x_1} \right)_1 \right] - \log_{10} P_2,$$

(dane liczbowe, otrzymane przy pomocy tych stałych, będą w przyszłości oznaczał jako „oblicz. II“).

Powyższe metody obliczania wartości stałych  $\alpha$  i  $\beta$  są wprawdzie tylko przybliżone, lecz w większości wypadków dostatecznie ścisłe. Tam, gdzie osiągnięty przy ich pomocy stopień przybliżenia nie wystarcza, nie pozostaje nic innego, jak stopniowe przystosowywanie wielkości onych stałych do danych doświadczalnych, zabierając zazwyczaj bardzo wiele czasu (wartości oznaczone jako „oblicz. III“).

Przeciwno Margulesowskiemu sposobowi całkowania równania (1) podniósł ostatnio Kohnstamm<sup>1)</sup>, w rozprawie polemicznej wywołanej moją pracą<sup>2)</sup>, zarzut zasadniczy, iż jest on czysto formalnym, wobec czego wielkości stałych  $\alpha$  i  $\beta$  nie posiadają znaczenia fizycznego. Inaczej, zdaniem jego, przedstawia się sposób całkowania podany przez Van der Waals<sup>3)</sup>. Uczony ten, wprowadzając do wywodów termodynamicznych dodatkowe założenia natury cynetycznej, otrzymał równanie (1) w następującej postaci.

$$(6) \quad \frac{1}{\Pi} \frac{d\Pi}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)},$$

jako wyraz graniczny znacznie ogólniejszego wzoru. Przy pomocy posilkowego równania:

$$e^{u x_1} \cdot \frac{x_1}{1-x_1} = \frac{x_2}{1-x_2},$$

<sup>1)</sup> Kohnstamm. Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 41 (1901).

<sup>2)</sup> Zawidzki. Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 129 (1900).

<sup>3)</sup> Van der Waals. Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 191 (1891) oraz w dziele „Die Continuität des gasförmigen u. flüssigen Zustandes „tom 2-gi Binäre Gemische“, Lipsk 1900, str. 146.



dokonał on następnie całkowania wzoru (6) w sposób następujący:

$$(7) \quad II = P_1 (1-x_1) e^{\mu_{x_1} - \mu_1 - x_1 \mu'_{x_1}} + P_2 x_1 e^{\mu_{x_1} - \mu_2 + (1-x_1) \mu'_{x_1}}$$

W równaniu tem wielkości  $\mu_x$ , analogiczne do potencjałów termodynamicznych, posiadają następujące znaczenia:

$$\mu_x = \frac{\pi v - \int \pi dv}{MRT} = \frac{\pi v - MRT \log(v - b_{x_1}) - \frac{a_{x_1}}{v}}{MRT}, \quad \mu'_{x_1} = \left( \frac{d\mu_{x_1}}{dx_1} \right)_{T, p},$$

zaś  $\mu_1$  oraz  $\mu_2$  przedstawiają potencjały czystych substancyj.

Nie mając zamiaru odmawiać znaczenia teoretycznego<sup>1)</sup> wzorowi (7), muszę jednak zaznaczyć, iż na razie nie nadaje się on do eksperymentalnego sprawdzenia, a to w obec braku danych doświadczalnych, niezbędnych do wyznaczenia wielkości zmiennej  $\mu_{x_1}$ . Względem tego tłumaczy nam fakt, dla czego uczeni holenderscy ze szkoły samego Van der Waalsa, jak np. Schreinemakers<sup>2)</sup> i Cunaeus<sup>3)</sup>, nie czynią użytku ze wzoru (7), poddając doświadczalnemu sprawdzeniu wprost równanie różniczkowe (6).

## 2. Sprawdzenie równania Duhema na mieszaninach cieczy z normalną gęstością pary.

Przystępując do sprawdzenia równania Duhema w nadanej mu przez Margulesa postaci całkowej (4) winniem zaznaczyć, iż przy opisie zachowania się poszczególnych par cieczy trzymać się będą kolei, odpowiadającej klasyfikacji krzywych prężności podanej przez Konowalowa (patrz str. 7 (17)).

### a) Mieszaniny, wykazujące pierwszy typ krzywych prężności.

Z należących do tej kategorii mieszanin zasługują na szczególne wyróżnienie te, których krzywe prężności całkowitych przedstawiają linię pro-

<sup>1)</sup> Patrz w tym względzie powątpiewanie Duhema (Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 605 (1901)).

<sup>2)</sup> Schreinemakers. Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 459 (1900).

<sup>3)</sup> Cunaeus. Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 232 (1901).

sta. W przypadku tym stałe  $\alpha$  i  $\beta$  równań całkowych (4) sprowadzają się do zera, a same równania przybierają następującą prostą postać:

$$(8) \quad p_1 = P_1 x_1.$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1).$$

Dzieliąc pierwsze z tych równań przez drugie, otrzymamy wyrażenie:

$$(9) \quad \frac{\frac{p_1}{p_2}}{\frac{x_1}{1-x_1}} = \frac{P_1}{P_2} = \text{stała} = k,$$

orzekające, iż stosunek względnych koncentracji obu ciał w fazie gazowej i ciekłej jest wielkością stałą, równą stosunkowi prężności tych substancyj w stanie czystym.

Jakieśmy poprzednio wzmiankowali ma to wówczas miejsce, gdy współczynnik rozpuszczalności pary danych ciał równa się stosunkowi ich koncentracji w fazie gazowej i ciekłej. Tego rodzaju przypadki obserwowali już dawniej Linebarger<sup>1)</sup>, Leffeldt<sup>2)</sup> i Hartmann<sup>3)</sup>, ja zaś wykryłem ich istnienie dla mieszanin benzolu z chlorkiem etylenu (patrz tabl. 5, 29, 31 oraz fig. 10) oraz bromku etylenu z bromkiem propylenu (patrz tabl. 28, 30, 22 i fig. 9).

W kolumnie 4-ej tablic 29 i 30 zestawiono wartości liczebne stałych  $k$ , otrzymane z równania (9). Jak widać liczby te wykazują bardzo nieznaczne wahania, a ich przeciętna ściśle odpowiada stosunkowi prężności par czystych substancyj. Co prawda, kilka krańcowych liczb tablicy 30 znacznie odbiega od średniej wartości stałej  $k$ , lecz—jak widać—ma to wyłącznie miejsce w bliskości  $x_1=0$  oraz  $x_1=1$ , w których to okolicach na wielkość stałej  $k$  wpływają bardzo silnie nawet nieznaczne błędy doświadczalne. Zboczenia widoczne w tabl. 30, aczkolwiek bardzo znaczne, leżą zupełnie w granicach błędów doświadczalnych, o czym przekonywa nas następujący rachunek. Z taklic 2 i 3, podanych w drugiej części niniejszej rozprawy, widać, iż dla mieszanin danych substancyj bezwzględny błąd wyznaczeń ich składu wynosi  $\pm 0,92\%$ . Dla przykładu rozpatrzmy wielkość  $k$ , wyliczoną z pomiaru zarejestrowanego pod № 17 i założmy, iż w tym przypadku skład roztworu został oznaczony za nisko o  $0,75\%$ , natomiast skład destylatu podane za wysoko

<sup>1)</sup> Linebarger. Loc. cit.

<sup>2)</sup> Leffeldt. Loc. cit.

<sup>3)</sup> Hartmann. Communication from the Physik. Laborat. Leiden № 43, 1898.

również o 0,75%. Uwzględnivszy te fikcyjne poprawki otrzymamy na  $k$  wartość liczącą

$$k = \frac{98,64 \cdot 1,01}{98,99 \cdot 1,36} = 0,740,$$

bardzo zbliżoną do teoretycznej.

Tab. 29.

Benzol <sup>1)</sup> i chlorek etylenu <sup>2)</sup>.

 $t = 49,99^{\circ}$ 

Nr	Mole chlorku	$k$
1	0.1500	(0.738)
2	0.1500	(0.826)
3	0.2927	0.866
4	0.2927	0.896
5	0.2979	0.881
6	0.4156	0.888
7	0.4165	0.892
8	0.5215	0.882
9	0.5234	0.889
10	0.6566	0.878
11	0.6566	0.876
12	0.7542	0.879
13	0.7542	0.884
14	0.9206	0.872
15	0.9189	0.863

średnia 0.880

 $P_1 : P_2$  0.881

Tab. 30. Bromek etylenu

i bromek propylenu <sup>3)</sup>.

 $t = 85,05^{\circ}$ 

Nr	Mole propylenu	$k$
1	0.0202	(0.914)
2	0.0718	(0.834)
3	0.1475	0.793
4	0.2221	0.780
5	0.2916	0.746
6	0.3048	0.719
7	0.4062	0.761
8	0.4180	0.733
9	0.5263	0.745
10	0.6203	0.759
11	0.7203	0.749
12	0.8005	0.745
13	0.8596	0.767
14	0.9148	0.794
15	0.9346	(0.840)
16	0.9641	(1.000)
17	0.9824	(2.918)

średnia 0.758

 $P_1 : P_2$  0.737

Powyższe tłumaczenie odstępstw doświadczenia od rachunku może się wydać nieco przymuszonym. Że jednak tak nie jest, przekonywa dowodnie

<sup>1)</sup> Dla benzolu znalazł A. Grabowski (Berichte der Wiener Akad. (2) 53, 84; Lieb. Ann. 138, 17, 1866) jego gęstość pary = 2,675 (teoretycz. 2,70). W stanie ciekłym wykazuje on według pomiarów Ramsaya i Shieldsa (Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 442, 1893) również normalną wielkość cząsteczki.

<sup>2)</sup> Gęstość pary chlorku etylenu oznaczyli Dumas (Ann. Chim. phys. (3) 48, 185, 1856; (3) 56, 145, 1859) i Regnault (Ann. Chim. phys. (3) 58, 301, 1860; (3) 69, 151, 1863;—) na 3,46 do 3,48 (teoretycz. 3,42).

<sup>3)</sup> Gęstości pary bromku etylenu podaje Ch. Gerhardt (Lehrbuch der organ. Chemie, deutsche Ausgabe 1854—57, 2, 244) na 6,485 (teoret. 6,50). Według pomiarów Eötvösa (Wied. Ann. 27, 452, 1886) posiada on również normalną wielkość cząsteczki w stanie ciekłym. Dla bromku propylenu nie znalazłem w literaturze żadnych danych.

porównanie obserwowanych prężności całkowitych z obliczonymi w inny sposób, mianowicie z równania:

$$(10) \quad \Pi = \frac{P_1 \cdot P_2}{P_1(1-x_2) + P_2x_2}$$

wyprowadzonego przez Van der Waals'a <sup>1)</sup>. Jak widać z tablic 31 i 32, różnice pomiędzy rachunkiem a doświadczeniem nie dochodzą nawet do jednego procentu, przyczem są rozłożone zupełnie niesymetrycznie w obu przeciwnych kierunkach. Śmiało przeto twierdzić możemy, iż w rozpatrywanych przypadkach rachunek zgadza się w zupełności z doświadczeniem.

Tabl. 31.

Benzol i chlorek etylenu.

Nr	Benzol i chlorek etylenu.			Bromek etylenu i brom propyl.		
	$\Pi$ z pomiarów	$\Pi$ z obliczenia	$\Delta$ różnica	$\Pi$ z pomiarów	$\Pi$ z obliczenia	$\Delta$ różnica
1	263,3	263,8	—0,5	171,0	171,5	—0,5
2	263,8	263,4	+0,4	168,8	168,9	—0,1
3	258,8	258,7	+0,1	165,0	165,5	—0,5
4	259,3	258,6	+0,7	161,6	162,1	—0,5
5	259,0	258,5	+0,5	158,7	159,2	—0,5
6	254,7	254,7	0	158,9	159,0	—0,1
7	255,0	254,7	+0,3	154,6	153,8	+0,8
8	251,3	251,4	—0,1	153,4	153,7	—0,3
9	252,0	251,3	+0,7	149,6	148,6	+1,0
10	247,3	247,2	+0,1	143,3	144,2	—0,9
11	247,4	247,2	+0,2	140,5	139,7	+0,8
12	244,1	244,0	+0,1	136,8	136,2	+0,6
13	243,9	244,0	+0,1	133,9	133,4	+0,5
14	238,7	238,7	0	130,9	130,8	+0,1
15	238,3	238,9	+0,6	130,1	129,8	+0,3
16	—	—	—	128,4	128,5	—0,1
17	—	—	—	127,3	127,5	—0,2

Graficznie przedstawiłem powyższe pomiary na figurach 9 i 10, narysowanych sposobem Van der Waals'a <sup>2)</sup>, zalecającym się z tego względu, iż jednocześnie uwiadczenia on zależność prężności pary od składu badanych mieszanin oraz od składu ich pary; nadto przedstawia on skład pary jako funkcję składu mieszanin ciekłych. Stosownie do tego występują

<sup>1)</sup> Van der Waals. Continuität etc., 2, 154.

<sup>2)</sup> Van der Waals. Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 147, 1890.

w tych figurach w roli współrzędnych: skład cieczy, względnie skład pary, wyrażony w ułamkach molowych, jako odcięte, zaś prężność całkowita prężności częściowe, względnie skład pary, jako rzędne. Część górna

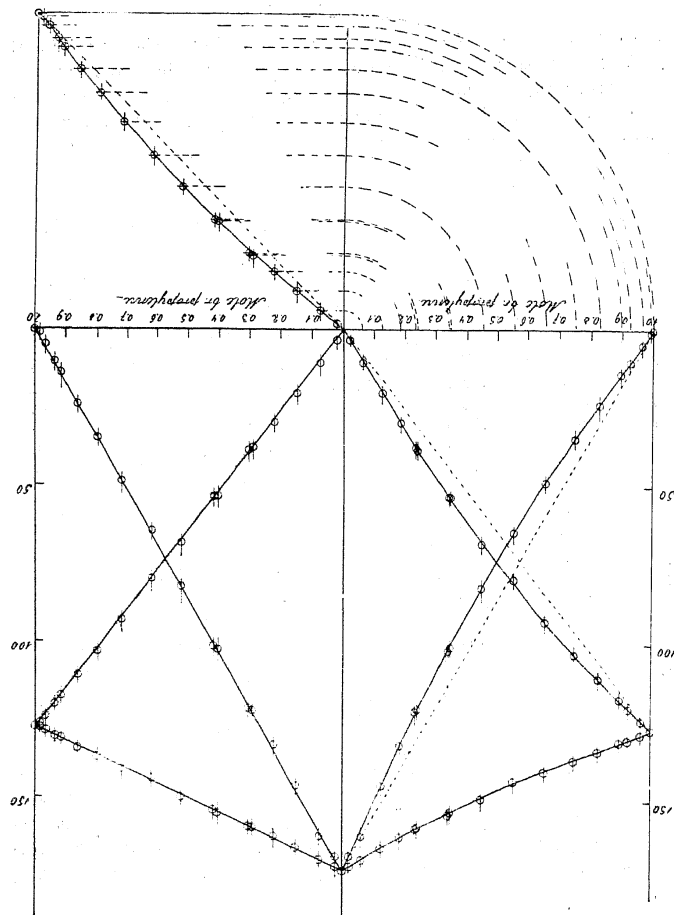


Fig. 9. Benzol propylenu i bromek etylenu.

prawej strony tych diagramatów uwidocznia zależność prężności całkowitych i częściowych od składu mieszaniny, zaś dolna przedstawia skład pary jako funkcję składu cieczy. Lewa strona przedstawia ciśnienia całkowite i częściowe w zależności od składu pary rozpatrywanych mieszanin.

Jak widać z tych rysunków krzywe  $\Pi = f(x_1)$  przedstawiają zgodnie z wymaganiami teorii, linie proste, natomiast krzywe  $\Pi = \varphi(x_2)$  zbliżają się

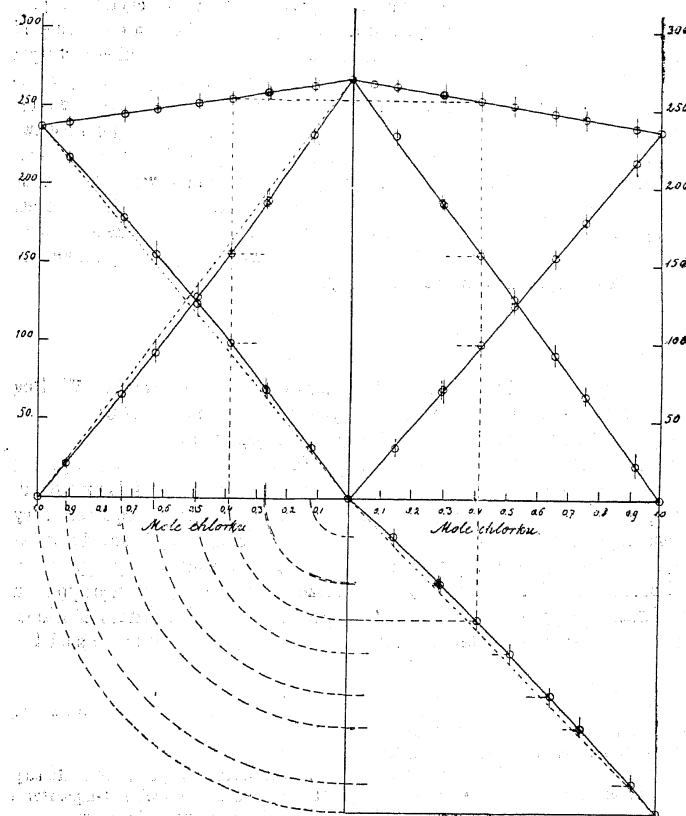


Fig. 10. Benzol i chlorek etylenu.

postacią swą do hyperbol, jak tego żąda Van der Waals<sup>1)</sup>. Wreszcie krzywa  $x_2 = F(x_1)$  wykazuje, iż w fazie gazowej stale przeważa substancja lotniejsza, mianowicie stosunek  $\left(\frac{N_1}{N_2}\right)$  dla pary jest stale większy od stosunku  $\left(\frac{N_1}{N_2}\right)$  dla roztworu.

Na zakończenie powyższego rozbioru winienem nadmienić, iż swego czasu badań Bauer<sup>2)</sup> zachowanie się mieszanin bromków etylenu i propylenu podczas destylacji i przyszedł do wniosku, że ciała te nie dają się od siebie oddzielić powyższym sposobem, albowiem tworzą mieszaninę o stałym składzie i stałym punkcie wrzenia, leżącym w pośrodku pomiędzy temperaturami wrzenia czystych substancji<sup>3)</sup>. Fakt ten wydał mi się z wielu względów bardzo nieprawdopodobnym i dla tego też przedsięwziąłem jego sprawdzenie. Powyżej przytoczone pomiary prężności pary wykazały dostateczną błędność obserwacji Bauera. Chcąc jednak usunąć wszelką wątpliwość w tym względzie, poddałem destylacji przerywanej (z deflegmatorem Hempla) około 100 gr. mieszaniny tych ciał. Po ośmiokrotnym powtórzeniu całego procesu destylacji rozdzieliłem  $\frac{3}{4}$  danej mieszaniny na prawie czysty bromek etylenu oraz bromek propylenu.

Następną parę płynów stanowił benzol i czterochlorek węgla. Według pomiarów Linebargera<sup>4)</sup> dokonanych w temperaturze 34,8°, mieszaniny tych cieczy powinny dawać jednocześnie maximum i minimum prężności pary. Późniejsze pomiary Lehfeldta<sup>5)</sup>, dokonane w nieco wyższej temperaturze (50°), podały w wątpliwość ścisłość obserwacji Linebargera, ale kwestyi możliwości istnienia maximum i minimum prężności pary nie rozstrzygnęły decydująco. Jak widać z załączonej fig. 11, przedstawiającej wyniki moich pomiarów, o możliwości jednoczesnego występowania maximum i minimum prężności pary nie może być mowy w danym przypadku. Przeciwnie, krzywa prężności pary mieszanin benzolu z czterochlorem węgla nie wykazuje w temperaturze 50° żadnego punktu osobi-

<sup>1)</sup> Van der Waals. Continuität etc., 2, 154; patrz również Kohnstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie, 36, 52, 1901.

<sup>2)</sup> Bauer. Lieb. Ann. Suppl. Bd. I, 250, 1861.

<sup>3)</sup> Podobny wypadek obserwował H. Kreis (Lieb. Ann. 224, 259, 1884) dla mieszanin dwufenylaminu z  $\alpha$ -naftalem. Substancje te wrę jednak w wysokiej temperaturze (275° i 290°), wobec czego zaniechałem dokładnego sprawdzenia powyższej obserwacji.

<sup>4)</sup> Linebarger. Loc. cit.

<sup>5)</sup> Lehfeldt. Phil. Mag. (5) 46, 42, 1889.

nego (osobliwego), co następnie stwierdził Kohnstamm<sup>1)</sup> również i dla temperatury 34,5°.

Co się tyczy krzywych prężności częściowych tych mieszanin, to jak widać z teje figury, ogólny ich kształt w zupełności odpowiada wymaganiom teorii. Obydwa końce tych krzywych przebiegają prawie prostoliniowo, wskazując tem samem, iż do obu substancji stosuje się zarówno prawo Henry'ego jak i prawo Raoult'a.

Tab 33. Benzol i czterochlorek węgla<sup>2)</sup>.

$t = 49.99^{\circ}$

№	$x_2$ $CO_2$	z pomiarów			obrach. I,			obrach. II.		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0507	18.5	253.1	271.8	17.9	254.4	272.4	17.9	254.5	272.4
2	0.1170	40.5	237.1	277.6	40.6	237.1	277.7	40.5	237.1	277.6
3	0.1758	59.7	221.8	281.5	60.0	221.9	281.9	60.0	221.9	281.9
4	0.2515	82.8	202.5	285.4	84.4	202.5	286.9	84.3	202.5	286.8
5	0.2947	97.0	191.3	288.3	97.9	191.5	289.4	97.9	191.4	289.3
6	0.3953	128.7	165.8	294.5	128.7	165.9	294.5	128.7	165.9	294.6
7	0.5587	176.4	124.6	301.0	177.2	124.0	301.2	177.3	124.0	301.3
8	0.6755	211.8	93.4	305.2	211.4	93.2	304.6	211.4	93.2	304.6
9	0.7657	238.5	68.3	306.8	237.8	68.8	306.6	237.8	68.8	306.6

Obrach. I:  $a_2=0.308$ ,  $a_3=0.00733$ .

Obrach. II:  $T_0=+90$ ,  $T_1=-4.3$ ,  $a_2=0.312$ ,  $a_3=-0.0168$ .

Podobnie i równanie Duhema - Margulesa stosuje się do tych mieszanin w całej rozciągłości, jak o tem przekonywa tabl. 33, w której zestawiono prężności obserwowane z obliczonymi według równania całkowego (4), przy użyciu dwóch rodzajów stałych  $a_2$  i  $a_3$ .

Ta ostatnia tablica wymaga dla dokładnego zrozumienia pewnych objaśnień, które się stosują również do następnych tablic, o których później będzie mowa. Przedewszystkiem więc winienem zaznaczyć, iż w kolumnach

<sup>1)</sup> Kohnstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 43, 1901.

<sup>2)</sup> Gęstość pary czterochloru węgla wyznaczył Raoult (Ann. Chim. phys. (2) 71, 377, 1839) = 5,24 do 5,41 (teor. 5,32). W granicach temperatury od 100° do 180° para czterochloru węgla wykazuje, według Troost i Hautesmeille'a (Compt. rend. 83, 333, 1876), nieznaczne odstępstwa od prawa Boyle'a, dochodzące w maximum do 1,3%. Ramsay i Shields (loc. cit.) oraz Ramsay i Aston (Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 39, 1894) znaleźli, iż czterochlorek węgla posiada w stanie ciekłym normalną wielkość cząsteczki. Nadto Ramsay i Aston (loc. cit.) podają, iż cząsteczkowa energia napięcia powierzchniowego mieszanin benzolu z czterochlorem węgla przedstawia w przybliżeniu średnie z energii napięcia powierzchniowego obu składników. Fakt ten zgadza się o tyle z wynikami pomiarów, iż prężność mieszanin niezbyt odbiega od średniej z prężności składników.



zatytułowanych „z pomiarów” podano nie wszystkie rzeczywiście obserwowane prężności pary, lecz najczęściej przeciętne dla dwóch mieszanin, składem swym bardzo do siebie zbliżonych. Dalej w tablicy niniejszej, a również i we wszystkich następnych, znaczenie poszczególnych symbolów oraz kolumn jest następujące:

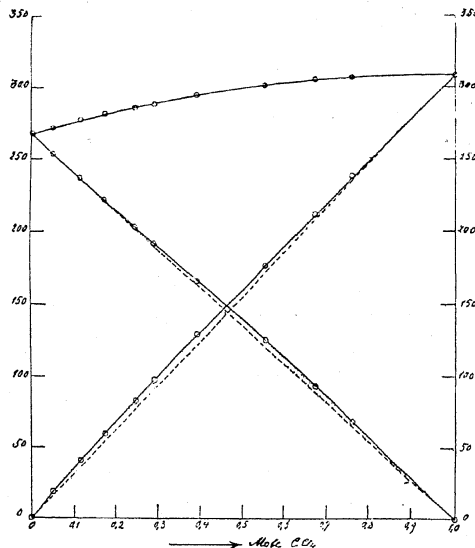


Fig. 11. Benzol i czterochlorek węgla.

1° Kolumny, w których nagłówku wypisano  $x_1$  oraz nazwę substancji podają skład badanych mieszanin, wyrażony w ułamkach molowych wymiennej substancji.

2° kolumny zatytułowane: „z pomiarów”  $P_1$ ,  $P_2$  lub  $\Pi$ , podają obserwowane wielkości ciśnień pary częściowych oraz całkowitych.

3° W rubrykach pod nagłówkiem „o b r a c h. 1°” zestawiano wielkości liczebne prężności pary, obliczone przy pomocy stałych  $a_2$  i  $a_3$  otrzymanych z krzywej  $p_1 = f(x_1)$ .

4° Pod nagłówkiem „o b r a c h. II°” podano wielkości ciśnień pary, otrzymane przy pomocy stałych  $a_2$  i  $a_3$ , wyliczonych ze stycznych ( $T_0$ ,  $T_1$ ) do krzywych prężności całkowitych w punktach  $x_1 = 0$ ,  $x_1 = 1$ .

5° Wreszcie w rubrykach, zatytułowanych „o b r a c h. III°”, zestawiono wartości liczebne ciśnień pary, wyliczone przy pomocy stałych  $a_2$ ,  $a_3$ , otrzymanych drogą stopniowego dostosowywania do danych doświadczalnych.

6° Na końcu każdej tablicy dołączono wartości stałych  $a_2$ ,  $a_3$ , którymi się posługiwano przy danych obliczenia jak również wielkości stycznych ( $T_0$ ,  $T_1$ ) w punkcie początkowym i końcowym krzywej prężności całkowitych.

#### b) Mieszanki, wykazujące maximum prężności pary.

Tego rodzaju mieszanin zbadałem pięć par, a mianowicie:  $CS_2$  i metylal,  $CS_2$  i aceton, octan etylu i  $CCl_4$ , octan etylu i jodek etylu, wreszcie jodek etylu i  $CCl_4$ . Z pośród nich najsilniejsze maximum prężności pary wykazały mieszaniny  $CS_2$  z metylalem i acetonom, natomiast dla mieszanin jodku etylu z  $CCl_4$  istnienie maximum nie zostało stanowczo stwierdzone z powodu niedostatecznej liczby pomiarów. Za wyjątkiem acetonu, wykazującego w stanie płynnym nieznaczny stopień asocjacji<sup>1)</sup>, reszta ciał wchodzących w skład pomienionych mieszanin posiada w stanie ciekłym normalną wielkość cząsteczki. Fakt ten jest bardzo znamienity ze względu iż, jak to później zobaczymy, maximum prężności pary dają prawie wyłącznie mieszaniny ciał asocjowanych w stanie płynnym.

Z porównania ze sobą rysunków, przedstawiających graficznie wyniki pomiarów (na fig. 12 do 16), można wyprowadzić następujące wnioski względem ogólnego zachowania się pomienionych mieszanin: 1° Dla wszystkich mieszanin maximum prężności pary leży po stronie składnika bardziej lotnego t. j. wykazującego większą prężność pary; 2° pierwsze cztery diagramaty, wykreślone sposobem Van der Waalsa wykazują, iż krzywa  $\Pi = \varphi(x_2)$  leży w całej swej rozciągłości poniżej krzywej  $\Pi = f(x_1)$ , stykając się z nią tylko w jednym jedynym punkcie, odpowiadającym maximum prężności; 3° trzy punkty szczególne, odpowiadające: maximum krzywej prężności pary, jako funkcji składu cieczy ( $M_1$ ), jako funkcji składu pary ( $M_2$ ), oraz punktowi zwrotnemu krzywej, wyrażającej zależność składu pary od składu płynu ( $M_3$ ) — przypadają na tę samą odciegt, czem wymownie stwierdzają wypowiedziane przez Ostwalda<sup>2)</sup> prawa schodzenia się przypadków wyróżnionych (Gesetz der Coincidenz der ausgezeichneten Fälle); 4° krzywe prężności częściowych  $p_1 = f(x_1)$ ,  $p_2 = \varphi(x_1)$  wykazują tenże sam typowy charakter na wszystkich zał-

<sup>1)</sup> Ramsay i Young. Zeitschr. f. physik Chemie 12, 470 (1883).

<sup>2)</sup> Ostwald. Berichte d. k. Sächsischen Gesell. 1893, 599.

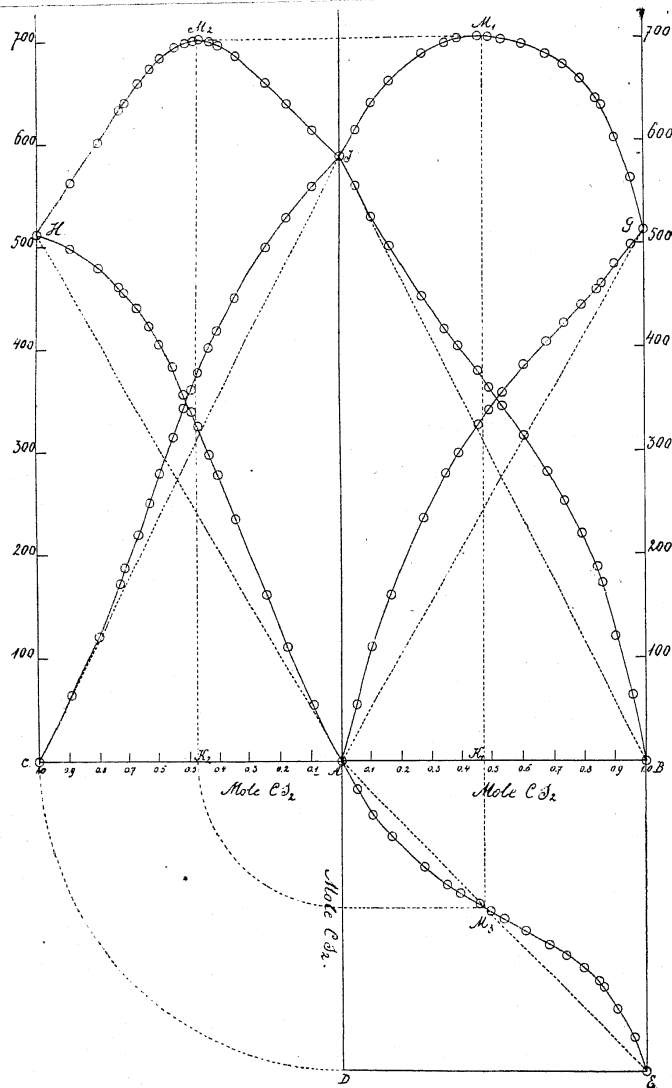


Fig. 12. Dwusiarek węgla i metylal.

czonych figurach, przyczem różnią się zasadniczo od krzywych  $p_1=f(x_1)$ ,  $p_2=f(x_2)$ , których postać nie przedstawia tak jednolitego typu; 5° granice stosowalności praw Henry'ego i Raoult'a są dość różne dla rozmaitych substancji, jak to widać z poszczególnych krzywych  $p_1=f(x_1)$ ,  $p_2=f(x_2)$ ; w większości przypadków rozciągają się one aż do stężenia mniej więcej 0,1 mola, lecz w niektórych razach nie przekraczają stężenia 0,02 mola, jak np. dla  $CS_2$ , metylalu i acetonu.

Po tych uwagach ogólnych rozpatrzmy jeszcze szczegółowo stosunki prężności pary mieszanin  $CS_2$  z metylalem, przedstawione schematycznie na fig. 12. Jak widać, krzywa prężności całkowitych  $\Pi=f(x_1)$  zaczyna się w punkcie  $F$ , odpowiadającym prężności czystego metylalu = 587,7 mm. Dodawanie coraz większych ilości  $CS_2$  do metylalu zwiększa stale tę początkową prężność aż do punktu  $M_1$ , odpowiadającego stosunkowi 47 cząsteczek  $CS_2$  na 53 cząsteczki metylalu. Po przekroczeniu tego stosunku, dalsze dodawanie  $CS_2$  wywołuje stale obniżenie prężności, póki nie osiągniemy punktu  $G$ , odpowiadającego prężności pary czystego  $CS_2$  = 514,5 mm. Toż samo ma miejsce i dla drugiej krzywej prężności całkowitych,  $\Pi=\varphi(x_2)$ , która, jak widać z rysunku, leży całkowicie poniżej krzywej  $\Pi=f(x_1)$ . Punkty maksymalne  $M_1$ ,  $M_2$  obu tych krzywych leżą na tej samej odległości od początku współrzędnych i odpowiadają odciętej = 0,47. Obracając przeto jedną z tych krzywych na 180° względem osi  $AF$ , doprowadzimy oba te punkty do zlania się ze sobą. Odciętej 0,47 odpowiada na krzywej  $x_2=f(x_1)$  punkt zwrotny  $M_3$ , charakteryzujący się tem, iż dla niego  $x_2=x_1$ , t. j. skład pary jest tenże sam, co i skład roztworu, wysyłającego ową parę. Rzędna, przechodząca przez punkt  $M_1$  dzieli diagram prężności pary na dwie części, zachowujące się w sposób różny podczas destylacji izotermicznej. Mieszankiny, leżące po lewej stronie tej rzędnej, wysyłają parę, zawierającą więcej  $CS_2$  aniżeli same roztwory, wobec czego podczas destylacji izotermicznej tych mieszanin prężność ich stale się obniża, póki nie osiągnie punktu  $F$ , t. j. póki w retorcie nie pozostanie czysty metylal. Przeciwnie mieszaniny leżące po prawej stronie wysyłają parę bogatszą w metylal, a ich prężność pary również opada w miarę postępu destylacji, póki w retorcie nie pozostanie czysty  $CS_2$ . A zatem pierwsze z tych mieszanin można rozdzielić za pomocą destylacji na czysty metylal oraz na mieszaninę, zawierającą 47 setnych cząsteczek  $CS_2$ , drugie zaś na czysty  $CS_2$  oraz też samą mieszaninę, zachowującą się jak ciało pojedyncze.

W tablicy 34 zestawiono dla mieszanin  $CS_2$  z metylalem wielkości ciśnień częściowych i całkowitych, obserwowanych z wyliczonymi przy pomocy równań (4). Jak widać, liczby te zgadzają się ze sobą na ogół bardzo dobrze i tylko w bliskości  $x_1=0$  oraz  $x_1=1$ , t. j. w okolicach, gdzie krzywa prężności całkowitych wznosi się bardzo stromo ku górze, różnice pomiędzy doświadczeniem a rachunkiem znacznie wzrastają. Przyczyna tych odstępstw

daje się jednak wytłómaczyć warunkami, w których były dokonane powyższe pomiary, a mianowicie zbyt małym spadkiem temperatury pomiędzy naszym destylacyjnym a oziębialnikiem. We wszystkich bowiem doświadczeniach skraplałem parę, przechodzącą do chłodnicy, za pomocą mieszaniny lodu z wodą. Przy destylacji cieczy o wysokim punkcie wrzenia można było w ten sposób osiągnąć prawie zupełne skroplenie pary. Jednakże dla ciał tak lotnych jak  $CS_2$ , metylal, aceton i chloroform różnica temperatury, wynosząca zaledwie  $35^\circ$ , nie wystarczała do dokładnego skroplenia przechodzącej do oziębialnika pary. Część jej uchodziła, zmieniając skład destylatu, w ten sposób, iż jego prężność pary zmniejszała się. Przy destylacji zatem mieszanin, leżących w okolicach  $x_1=0$  względnie  $x_1=1$ , otrzymano w destylacie nadmiar drugiego lub pierwszego składnika, skutkiem czego obserwowane prężności częściowe  $p_2$  względnie  $p_1$  okazywały się większymi,

Tabl. 34. Dwusiarek węgla <sup>1)</sup> i metylal <sup>2)</sup>.

№	$x$ $CS_2$	z pomiarów			obrach. II.		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0496	55.0	558.3	613.3	55.0	559.3	614.2
2	0.1044	111.1	527.8	638.9	109.1	529.5	638.6
3	0.1651	161.3	498.8	660.1	161.4	498.8	660.3
4	0.2719	235.9	450.1	686.0	236.3	449.6	685.9
5	0.3480	278.5	418.2	696.7	278.3	418.1	696.4
6	0.3904	298.6	401.8	700.4	298.3	401.5	699.8
7	0.4542	325.9	377.3	703.2	324.8	377.4	702.2
8	0.4942	340.3	361.1	701.4	339.4	362.6	702.0
9	0.5377	357.2	343.1	700.3	354.3	346.5	700.8
10	0.6060	380.9	314.6	695.5	375.7	320.4	696.1
11	0.6803	405.9	279.6	685.4	397.6	289.3	686.9
12	0.7353	423.8	251.6	675.5	413.8	262.3	676.1
13	0.7927	441.7	219.9	661.6	431.6	228.8	660.4
14	0.8421	457.2	187.4	644.6	448.1	193.2	641.3
15	0.8573	462.2	172.5	634.7	453.5	180.6	634.1
16	0.9130	482.6	120.6	603.2	474.7	125.6	600.3
17	0.9576	500.5	63.7	564.2	494.0	68.7	562.7

Obrach II:  $T^0 = +578$ ,  $T_1 = -1310$ ,  $a_2 = -1.89$ .

<sup>1)</sup> Według pomiarów Regnaulta (Relation des expériences etc. Paris (1847-1862) gęstość pary  $CS_2$  wynosi 2,67 (teoret. 2,63), a według obserwacji Herwiga (Pogg. Ann. 137, 19 (1869), 141, 83 (1870), 147, 161 (1872) stosuje się ona do prawa Boyle'a. W stanie płynnym wykazuje  $CS_2$  normalną wielkość cząsteczki (wedł. Ramsaya i Shieldsa, loc. cit.).

<sup>2)</sup> Malaguti (Ann. Chim. phys. (2) 70, 390, 1839) i Kane (Lieb. Ann. 19, 175 1836) znaleźli gęstość pary metylalu = 2,625 (teoret. 2,631).

od rzeczywiście. Okoliczność ta była powodem pozorowego odstępstwa krzywych prężności częściowych od prawa Raoult'a a zarazem i omawianych różnic pomiędzy rachunkiem i doświadczeniem.

Nie zadawalając się powyższym sposobem sprawdzenia równania Duhema-Margulesa, przeprowadziłem dla danej pary ciał inny obrachunek, opierający się na uprzednio przytoczonym równaniu:

$$(6) \quad \frac{d\Pi}{dx_2} = \frac{\Pi(x_2 - x_1)}{x_2(1 - x_2)},$$

wyprowadzonym przez Van der Waalsa <sup>1)</sup>. Wyznaczając sposobem graficznym wartość pochodnej  $\frac{d\Pi}{dx_2}$  ze stycznych do krzywej  $\Pi = \varphi(x_2)$ , można przy pomocy tego równania obliczyć wartości liczebne na  $x_1$ , a następnie porównać je z otrzymanymi z pomiarów <sup>2)</sup>. Schreinemakers <sup>3)</sup> podał jednak inny następujący dogodniejszy sposób zastosowania tego równania: Z wiadomych  $\Pi$ ,  $x_1$  i  $x_2$  obliczamy najprzód przy pomocy równania

(6) wartości pochodnej  $\frac{d\Pi}{dx_2}$ , zestawione w tablicy 35. Następnie z tak

otrzymanych pochodnych  $\frac{d\Pi}{dx_2}$  oraz różnicy składu dwóch następujących po sobie mieszanin różnice prężności i zestawiamy je z różnicami obserwowanymi. Tak np. dla przejścia od pomiaru Nr. 1 do pomiaru Nr. 2 przyjmujemy  $\frac{d\Pi}{dx_2}$  równe średniej  $\frac{301,6 + 309,4}{2}$ , zaś  $\Delta x_2 = x_2'' - x_2' = 0,1740 - 0,0898 = +0,0842$ ; otrzymamy wówczas:

$$\Delta\Pi = \frac{d\Pi}{dx_2} \cdot \Delta x_2 = 304,5 \times 0,0842 = +25,7$$

podczas gdy bezpośrednio z pomiarów  $\Delta\Pi$  okazuje się równem  $+25,6$ .

<sup>1)</sup> Van der Waals. Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 191 (1891).

<sup>2)</sup> Gunaus, Zeitschr. f. physik. Chemie, 36, 236 (1901).

<sup>3)</sup> Schreinemakers. Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 470 (1900).

Tabl. 35. Dwusiarek węgla i metylal.

N	$x_1$	$x_2$	$x_2 - x_1$	$\Pi$	$\frac{d\Pi}{dx_2}$	$\Delta \Pi$ z pomiar.	$\Delta \Pi$ obrach.
1	0.0496	0.0898	+0.0402	613.3	+301.6		
2	0.1044	0.1740	+0.0696	638.9	+309.4	+25.6	+25.7
3	0.1651	0.2446	+0.0795	660.1	+284.1	+21.2	+20.9
4	0.2719	0.3439	+0.0750	686.0	+227.1	+25.9	+26.1
5	0.3480	0.3994	+0.0514	696.7	+149.3	+10.7	+9.9
6	0.3904	0.4264	+0.0360	700.4	+103.0	+3.4	+3.4
7	0.4542	0.4634	+0.0097	703.2	+26.0	+2.8	+2.4
8	0.4942	0.4853	-0.0089	701.4	-25.0	-1.8	0.0
9	0.5377	0.5100	-0.0277	700.3	-77.6	-1.1	-1.3
10	0.6060	0.5476	-0.0584	695.5	-163.8	-4.8	-4.5
11	0.6803	0.5922	-0.0881	685.4	-250.1	-10.1	-9.2
12	0.7353	0.6275	-0.1078	675.4	-311.6	-10.0	-9.9
13	0.7927	0.6675	-0.1252	661.1	-373.4	-13.8	-13.7
14	0.8421	0.7094	-0.1326	644.6	-415.1	-17.0	-16.5
15	0.8573	0.7281	-0.1292	634.7	-414.3	-9.9	-7.8
16	0.9130	0.7999	-0.1131	603.2	-426.3	-31.5	-30.1
17	0.9576	0.8923	-0.0653	564.2	-383.3	-39.0	-37.4

Jak widać z załączonej tablicy, wartości  $\Delta \Pi$ , obliczone i otrzymane z pomiarów, zgadzają się ze sobą bardzo dobrze, — różnice pomiędzy nimi nie przekraczają możliwych błędów doświadczalnych. Stąd śmiało można twierdzić, iż równanie Duhema-Margulesa stosuje się zupełnie ściśle do omawianych mieszanin.

Omówiwszy tak obszernie mieszaniny  $CS_2$  z metylalem, możemy dla pozostałych mieszanin ograniczyć się na załączeniu rysunków, obrazujących całokształt pomiarów oraz na przytoczeniu tablic, w których dane doświadczalne zestawiano z wynikami rachunku.

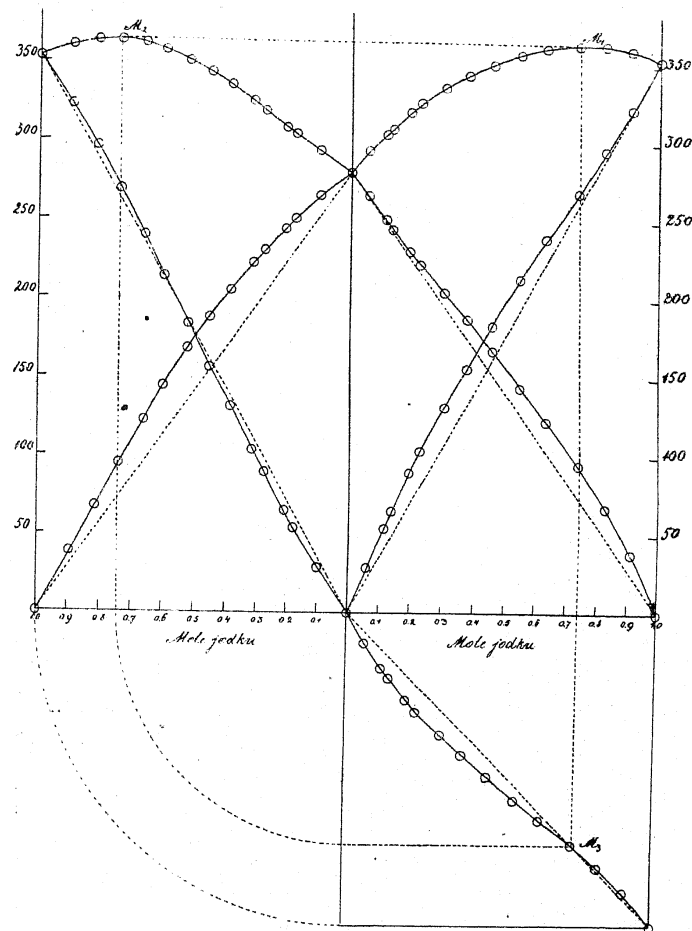


Fig. 13. Dwusiarek węgla i aceton.



Tabl. 36. Dwusiarek węgla i aceton <sup>1)</sup>. $t = 35.17^{\circ}$ 

№	$x$ $CS_2$	z pomiarów			obrach. II		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0624	110.7	331.0	441.7	112.9	323.4	436.3
2	0.0690	121.3	328.2	449.6	123.4	321.5	444.9
3	0.1271	199.1	310.9	510.0	204.7	304.8	509.5
4	0.1857	258.4	295.4	553.8	268.5	290.0	558.5
5	0.2038	277.6	287.0	564.9	285.0	286.1	571.1
6	0.2815	326.9	274.6	600.7	340.7	270.5	611.2
7	0.3526	359.8	263.0	622.8	374.1	259.0	633.1
8	0.4100	380.8	253.7	634.6	392.8	251.5	644.3
9	0.4502	392.3	248.9	641.2	402.3	246.9	649.2
10	0.4953	403.6	242.4	646.1	410.3	242.5	652.8
11	0.5716	419.8	232.4	652.2	420.1	236.1	656.2
13	0.6144	427.6	226.1	653.7	424.6	232.7	657.3
13	0.6713	437.6	217.3	655.0	430.1	227.2	657.3
14	0.7208	447.2	207.4	654.6	435.6	220.5	656.2
15	0.8280	464.9	180.2	645.1	453.2	191.2	644.4
16	0.9216	490.4	121.8	612.2	479.0	125.4	604.4
17	0.9378	492.0	106.4	598.4	484.9	106.5	591.4
18	0.9584	498.5	79.6	578.1	493.2	78.1	571.3
19	0.9692	502.0	62.0	564.0	497.7	60.7	558.4

Obrach. II:  $T_1 = 1675$ ,  $T_0 = -1765$ ,  $a_2 = 4.82$ ,  $a_3 = -3.12$ .

Tabl. 37. Octan etylu i jodek etylu.

 $t = 49.99^{\circ}$ 

№	$x$ jodku	z pomiarów			obrach. I			obrach. II		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0590	28.8	265.5	294.3	28.9	264.1	293.0	29.4	263.5	293.5
2	0.1148	54.0	250.7	304.7	54.5	249.2	303.7	55.6	249.1	304.7
3	0.1376	64.6	244.1	308.7	64.5	243.2	307.7	65.9	243.1	309.0
4	0.1946	89.0	230.5	319.5	88.5	228.5	317.0	90.7	228.3	319.0
5	0.2258	103.1	222.1	325.2	102.3	219.9	322.2	104.7	219.7	324.4
6	0.3057	130.9	204.5	335.4	131.4	200.7	332.1	134.6	200.5	335.1
7	0.3745	155.6	187.8	343.4	155.9	184.0	339.9	159.4	183.9	343.3
8	0.4588	183.2	167.5	350.7	184.0	163.5	347.5	187.7	163.7	351.4
9	0.5486	213.5	143.9	357.4	212.3	141.4	353.7	215.7	142.1	357.8
10	0.6340	239.2	122.5	361.7	238.3	119.6	357.9	241.1	121.0	362.1
11	0.7388	268.9	94.6	363.5	269.8	90.9	360.7	271.6	93.0	364.6
12	0.8253	296.2	67.3	363.5	296.1	64.8	360.9	297.1	67.0	364.1
13	0.9098	322.5	38.2	360.7	322.9	35.9	358.8	323.2	37.8	361.0

Obrach. I:  $a_2 = 1.03$ ,  $a_3 = -0.469$ ;Obrach. II:  $T_0 = +232$ ,  $T_1 = -113.6$ ,  $a_2 = 1.297$ ,  $a_3 = -0.832$ .

<sup>1)</sup> Według Dumasa (Ann. Chim. et phys. 49, 208, 1832; Pogg. Ann. 26, 190 1832) gęstość pary acetonu wynosi 2.002 (teoret. 2.009); w stanie ciekłym cząsteczki jego są w nieznanym stopniu zasycowane (Ramsay i Shields, loc. cit.).

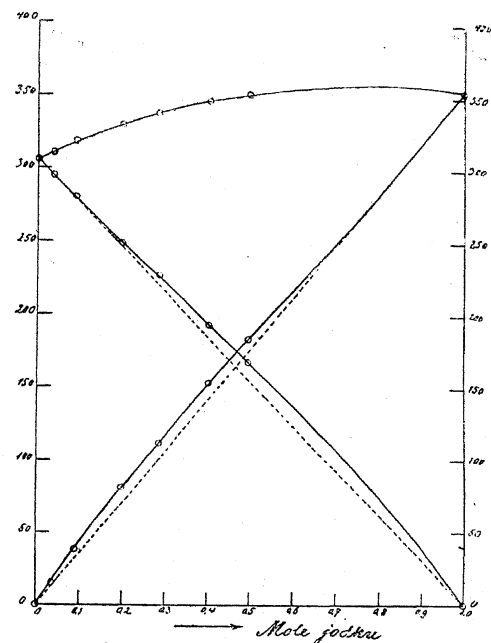


Fig. 14. Jodek etylu i octan etylu.

Tabl. 38. Octan etylu <sup>1)</sup> i tetrochlorok węgla. $t = 49.99^{\circ}$ 

№	$x$ octanu	z pomiarów			obrach. I			obrach. II		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0942	34.3	277.4	311.7	33.3	277.7	311.0	35.6	278.3	313.9
2	0.1195	42.5	272.6	315.1	41.7	270.5	312.2	44.2	271.2	315.4
3	0.1975	66.5	249.3	315.8	66.5	248.2	314.7	68.9	250.0	318.9
4	0.2138	71.6	246.1	317.7	71.5	243.5	315.0	73.7	245.6	319.3
5	0.3264	103.8	214.4	318.2	104.1	212.2	316.4	105.3	215.6	320.9
6	0.4256	126.6	189.2	315.8	131.3	184.8	316.1	131.0	189.0	320.0
7	0.6000	175.4	136.0	311.4	176.4	135.4	311.8	175.0	139.4	314.4
8	0.6848	196.8	110.2	307.0	197.8	110.1	307.9	196.4	113.2	309.6
9	0.7497	213.7	89.6	303.3	214.2	89.8	304.0	213.1	91.9	305.0
10	0.8081	228.7	70.3	299.0	229.2	70.7	299.9	229.3	72.0	300.3
11	0.8502	240.1	55.5	295.6	240.1	56.4	296.5	239.5	57.1	296.6

Obrach. I:  $a_2 = +0.601$ ,  $a_3 = -0.0655$ .Obrach. II:  $T_0 = +106$ ,  $T_1 = -119.3$ ,  $a_2 = 0.302$ ,  $a_3 = +0.70$ .

<sup>1)</sup> Według Gerharta (Lehrbuch der organischen Chemie I, 830) octan etylu wykazuje normalną gęstość pary = 3.067 (teoret. 3.047), również w stanie ciekłym cząsteczki jego posiadają normalną wielkość (Ramsay i Shields, loc. cit.).

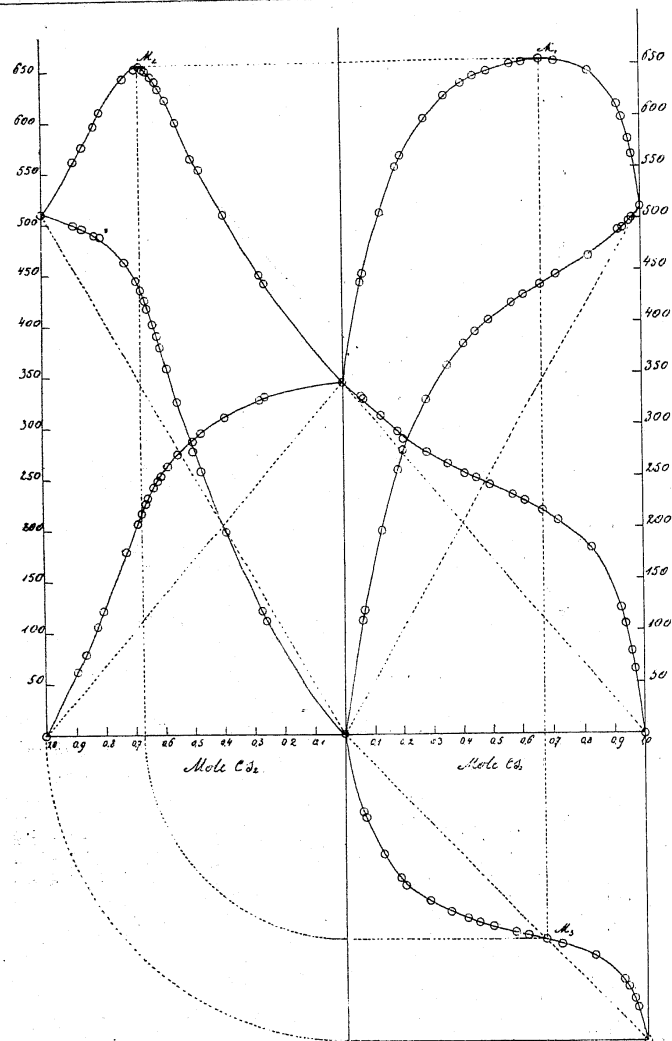


Fig. 15. Octan etylu i czterochlorek węgla.

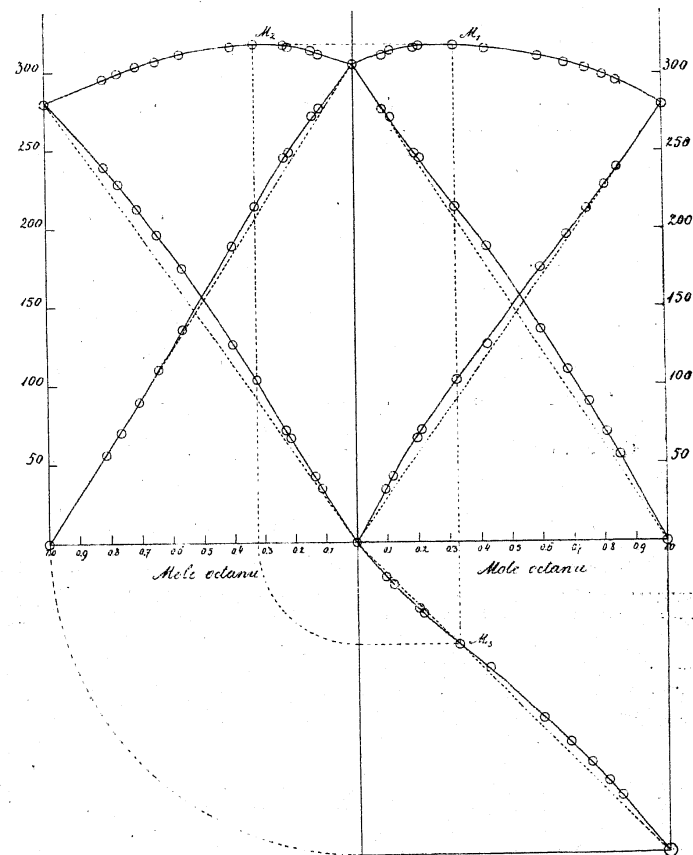


Fig. 16. Jodek etylu i czterochlorek węgla.

Tabl. 39.

Jodek etylu <sup>1)</sup> i czterochiorek węgla. $t = 49.99^{\circ}$ 

№	$x$ jodku	z pomiarów			O b r a c h. II		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0368	15.3	295.6	310.9	16.1	295.2	311.3
2	0.0906	38.4	280.8	319.3	38.7	279.9	318.6
3	0.1975	80.6	249.4	329.5	80.5	251.1	331.6
4	0.2835	110.9	227.1	338.2	112.0	229.2	341.2
5	0.4017	153.1	193.0	346.2	153.1	199.5	352.6
6	0.4958	183.4	167.5	350.9	184.7	173.8	358.5

Obrach. II:  $T_0 = +140$ ,  $T_1 = -20.4$ ,  $a_2 = +0.341$ ,  $a_3 = +0.184$ .

## c) Mieszaniny, wykazujące minimum prężności pary.

Mieszaniny tego rodzaju napotykają się dość rzadko. Dotychczas stwierdzono występowanie minimum prężności pary tylko dla mieszanin wody z lotnymi kwasami mineralnymi oraz dla mieszanin pirydyny <sup>2)</sup> i trimetyliaku z kwasami organicznymi szeregu tłuszczowego. Przypadkowo znalazłem, że mieszaniny acetonu z chloroformem dają również minimum prężności, co następnie potwierdziły pomiary punktów wrzenia tych mieszanin, dokonane przez Haywooda <sup>3)</sup> i Thayera <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Według pomiarów Gay-Lussaca (Ann. Chim. et. phys. 91, 89, 1816) i Marchanda (Journ. f. prakt. Chemie 33, 186, 1844) wykazuje jodek etylu normalną gęstość pary = 5.475, względnie 5.417 (teoret. 5.391) a i w stanie ciekłym zachowuje normalną wielkość cząsteczki (Ramsay i Shields, loc cit).

<sup>2)</sup> Przypuszczać należy, że minimum prężności pary będą dawały również mieszaniny innych bardzo słabych zasad organicznych z kwasami zarówno mineralnymi jak i organicznymi.

<sup>3)</sup> Haywood Journ. of phys. Chem. 3, 317 (1899)

<sup>4)</sup> Thayer. Journ. of phys. Chem. 3, 36 (1899) oraz Ryland, Americ. chemical Journal 22, 384 (1899).

Unikając zbytecznego powtarzania, ograniczam się dla pomienionych mieszanin na przytoczeniu fig. 17, przedstawiającej graficznie całokształt pomiarów oraz tablicy 40, w której zestawiono wyniki obliczeń z danymi doświadczalnymi.

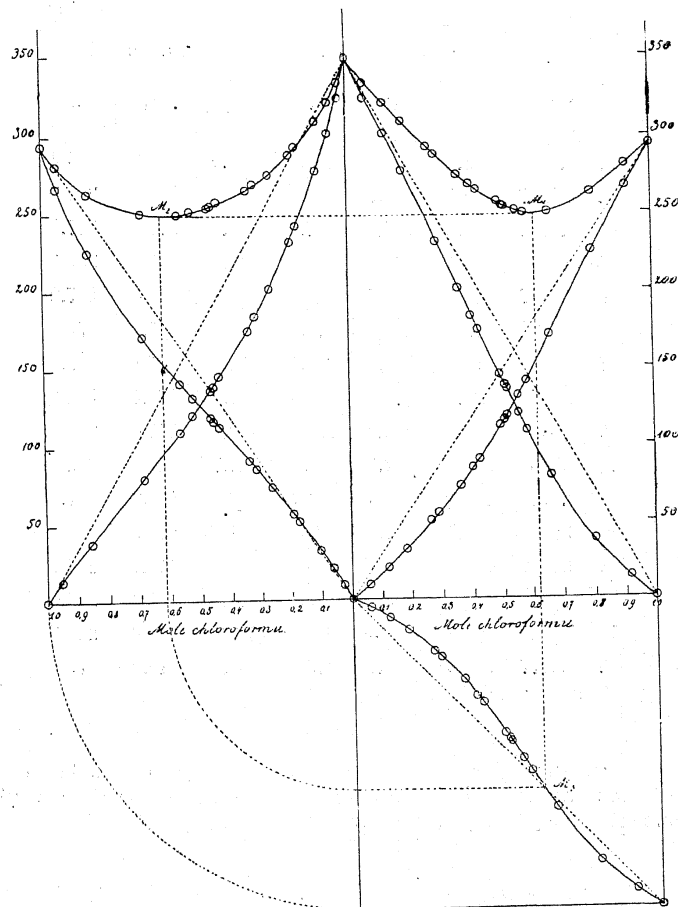


Fig. 17. Aceton i chloroform.

Tabl. 40.

Aceton i chloroform <sup>1)</sup>. $t = 35,17^{\circ}$ 

№	x chlor.	z pomiarów			obrach. II		
		$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	0.0595	9.3	322.9	332.2	8.9	323.3	332.2
2	0.1217	20.1	299.7	319.9	19.5	299.8	319.3
3	0.1835	31.8	275.8	307.6	31.2	276.0	307.2
4	0.2630	50.4	240.5	291.0	48.5	243.5	292.0
5	0.2897	55.1	230.7	285.9	54.8	232.4	287.2
6	0.3613	72.6	200.3	272.9	73.3	201.9	275.2
7	0.4008	84.3	182.8	267.1	84.4	185.1	269.5
8	0.4240	89.4	173.7	263.1	91.2	175.4	266.6
9	0.4934	111.6	143.9	255.5	112.8	146.4	259.2
10	0.5083	115.3	137.6	252.9	117.7	140.3	258.0
11	0.5135	117.4	135.3	252.7	119.4	138.2	257.6
12	0.5523	130.5	119.5	250.1	132.5	122.7	255.2
13	0.5812	139.9	108.5	248.4	142.7	111.4	254.1
14	0.6622	169.9	79.1	249.0	172.2	81.8	254.0
15	0.8022	224.3	37.9	262.2	225.1	38.8	263.9
16	0.9177	266.3	13.4	279.8	266.8	12.9	279.9

Obrach. II:  $a_2 = -2.434$ ,  $a_3 = +1.478$ .

W uzupełnieniu obliczeń, podanych w tabl. 40, przerachowałem dane doświadczalne jeszcze według sposobu Schreinemakersa, szczególnie opisanego przy mieszaninach dwusiarku węgla z metylem.

<sup>1)</sup> Według Dumasa (An. Chem. phys. (2) 56, 113, 1834), gęstość pary chloroformu wynosi 4.18—4.19 (teoret. 4.128), a z pomiarów Herwiga (Pogg. Ann. 137, 37, 1869) wynika, iż stosuje się ona do prawa Boyle'a. Wielkość cząsteczki chloroformu w stanie ciekłym znaleźli Ramsay i Aston (loc. cit.) normalną

Tabl. 41. Aceton i chloroform.

 $t = 35,17^{\circ}$ 

№	$x_1$	$x_2$	$x_2 - x_1$	II	$\frac{dII}{dx_2}$	$\Delta II$ z pomiar	$\Delta II$ z obrach
1	0,0595	0,0280	-0,0315	332,2	-384,4	—	—
2	0,1217	0,0639	-0,0587	319,9	-318,1	-12,3	-12,3
3	0,1835	0,1034	-0,0801	307,6	-265,8	-12,3	-11,8
4	0,2630	0,1732	-0,0898	291,0	-182,5	-16,6	-15,6
5	0,2897	0,1927	-0,0970	285,9	-178,2	-5,1	-3,5
6	0,3613	0,2659	-0,0954	272,9	-133,5	-13,0	-11,4
7	0,4008	0,3157	-0,0851	267,1	-105,2	-5,8	-5,9
8	0,4240	0,3396	-0,0844	263,1	-99,0	-4,0	-2,5
9	0,4934	0,4367	-0,0567	255,5	-58,9	-7,6	-7,7
10	0,5083	0,4557	-0,0526	252,9	-53,6	-2,6	-1,1
11	0,5135	0,4646	-0,0489	252,7	-49,7	-0,2	-0,4
12	0,5523	0,5220	-0,0303	250,1	-30,4	-2,6	-2,3
13	0,5812	0,5632	-0,0180	248,4	-18,2	-1,7	-1,0
14	0,6622	0,6823	+0,0210	249,0	+24,1	+0,6	+0,4
15	0,8022	0,8551	+0,0529	262,2	+111,9	+13,2	+11,8
16	0,9177	0,9517	+0,0340	279,8	+207,0	+17,6	+15,4

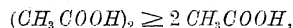
Robiąc jeszcze raz ogólny przegląd tablic od 29 do 41, widzimy, iż w większości przypadków, liczone wielkości ciśnień pary zgadzają się z dokładnością do jednego procentu z ciśnieniami obserwowanymi. W wyjątkowych razach różnice pomiędzy obydwooma szeregami tych wielkości przewyższały wprawdzie jeden procent, lecz, jak już uprzednio zaznaczono, nie przekraczały granic możliwych błędów doświadczalnych. Nadto nie należy zapominać, że i stosowane metody obliczeń nie były zupełnie ścisłe, a tylko przybliżone. Mając to na względzie można twierdzić, że równanie Duhema-Margulesa stosuje się zupełnie ściśle do wszelkiego rodzaju podwójnych mieszanin cieczy z normalną gęstością pary, wykazujących którykolwiek ze znanych typów krzywych prężności pary.

Fakt ten, prócz doniosłości czysto teoretycznej, przedstawia również pewną wartość i pod względem praktycznym, albowiem pozwala on z kilku dorywczych oznaczeń prężności pary, wykonanych na jakiegokolwiek mieszaninie dwóch cieczy w pobliżu  $x_1=0$  oraz  $x_1=1$ , wnioskować o całkowitym przebiegu jej krzywych prężności, zarówno całkowitych jak i częściowych.



### 3. Zastosowanie równania Duhema-Margulesa do mieszanin cieczy z anormalną gęstością pary.

Jak wiadomo, anormalną gęstość pary wykazują substancje, których cząsteczki ulegają w fazie gazowej albo dysocjacji lub też asocjacji. Tak np. para kwasu octowego składa się z mieszaniny cząsteczek pojedynczych  $CH_3COOH$  oraz podwójnych  $(CH_3COOH)_2$ , w stosunku liczebnym zależnym zarówno od temperatury jak i ciśnienia. Rozpatrując przeto stosunki prężności pary mieszanin kwasu octowego z jakimkolwiek ciałem o normalnej gęstości pary, należy o tem pamiętać, iż w fazie gazowej mamy do czynienia nie z dwoma, lecz z trzema rodzajami cząsteczek, a zatem i trzema odrębnymi prężnościami częściowymi. Wobec tego należałoby przypuszczać, iż równanie Duhema-Margulesa utraci swą moc dla podobnych mieszanin, gdyż właściwie reguluje ono stosunek tylko pomiędzy dwiema niezależnie zmiennymi prężnościami częściowymi. Jednakże tak nie jest. Wiemy bowiem, że pomiędzy podwójnymi i pojedynczymi cząsteczkami kw. octowego zachodzi w parze reakcja odwracalna według równania stechiometrycznego:



że równowaga tego układu jest warunkowa na równaniem:

$$\frac{(\text{stężenie } CH_3COOH)^2}{\text{stężenie } (CH_3COOH)_2} = \text{stałej}.$$

Z liczby więc trzech prężności częściowych tylko dwie funkcjonują jako zmienne niezależne i do nich to powinno się stosować równanie Duhema-Margulesa. Należy je wszakże w tym celu nieco inaczej sformułować jak to wykazuje następujący eksperyment myślowy, dokonany z inicjatywy dra Luthera.

Weźmy mieszaninę kw. octowego z benzołem i oznaczmy dla niej przez:

$E_1, E_2$  — wagę pojedynczych, względnie podwójnych cząsteczek kw. octowego.

$B$  — wagę cząsteczek benzolu.

$p_1'$  — prężność częściową pojedynczych cząsteczek kw. octowego.

$p_1''$  — „ „ podwójnych cząsteczek kw. octowego.

$p_2$  — „ „ benzolu.

$H = p_1' + p_1'' + p_2$  — prężność całkowitą pary mieszanin.

Teraz z mieszaniną tą, zawierającą dajmy na to  $m_1$  gramów kw. octowego i  $m_2$  gr. benzolu i wypełniającą dwa naczynia I i II, wykonajmy następujący izotermiczny proces kołowy: Przy pomocy ścianki półprzenikliwej przedestylujmy izotermicznie, w sposób odwracalny z naczynia I do II  $\Delta m_1$

gr. pojedynczych cząsteczek kw. octowego. Skutkiem tego prężność częściowa tych cząsteczek w naczyniu II wzrośnie o  $\Delta p_1'$ , a praca, zużyta na skondensowanie w ten sposób jednej cząsteczki  $CH_3COOH$  wyniesie:

$$\frac{1}{2} \Delta p_1' v = \frac{1}{2} R T \frac{\Delta p_1'}{p_1'}.$$

zaś dla  $\frac{\Delta m_1}{E_1}$  cząsteczek:

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta m_1}{E_1} R T \frac{\Delta p_1'}{p_1'}.$$

Proces ten wywoła w naczyniu II obniżenie prężności częściowej benzolu o pewną wielkość  $\Delta p_2$ , i ażeby ową prężność doprowadzić do pierwotnego jej poziomu, należy z naczynia I przedestylować  $\frac{\Delta m_2}{B}$  cząsteczek benzolu. Tym razem istnieje wszakże na korzyść destylacji różnica ciśnień  $= \Delta p_2$  wobec czego zamiast zatracać, zyskamy pewną pracę, wynoszącą:

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta m_2}{B} R T \frac{\Delta p_2}{p_2}.$$

Chcąc przywrócić rozpatrywany układ do pierwotnego jego stanu, należy przedestylować kw. octowy benzol i w tym samym stosunku wagowym, w jakim się one znajdowały w danej mieszaninie ciekłej, czyli koniecznym jest zachować warunek:

$$\frac{\frac{\Delta m_1}{E_1}}{\frac{\Delta m_2}{B}} = - \frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_2}{B}}.$$

W ten tylko sposób dopełnimy procesu kołowego, przy którym suma prac zyskanych i wydatkowanych sprowadza się do zera, czyli:

$$\left( \frac{\Delta m_1}{E_1} \right) \frac{dp_1'}{p_1'} + \left( \frac{\Delta m_2}{B} \right) \frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

lub

$$\frac{m_1}{E_1} \cdot \frac{dp_1'}{p_1'} + \frac{m_2}{B} \cdot \frac{dp_2}{p_2} = 0.$$

Stąd, zważywszy, iż

$$\frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_1}{E_1} + \frac{m_2}{B}} = x_1'; \quad \frac{\frac{m_2}{B}}{\frac{m_1}{E_1} + \frac{m_2}{B}} = 1 - x_1',$$

otrzymamy pierwotne równanie Duhema - Margulesa:

$$(12) \quad \frac{d \log p_1'}{d \log x_1'} = \frac{d \log p_2}{d \log (1 - x_1')},$$

z tą jednak zasadniczą różnicą, iż w danym przypadku ułamki molowe  $x_1'$  i  $(1 - x_1')$  obrachowują się tak, jak gdyby w rozpatrywanym roztworze cała ilość kwasu octowego znajdowała się pod postacią pojedynczych cząsteczek.

W tenże sam sposób można udowodnić, iż pomiędzy prężnością pary podwójnych cząsteczek kw. octowego a prężnością pary benzolu, zachodzi związek, wyrażający się równaniem:

$$(13) \quad \frac{d \log p_1''}{d \log x_1''} = \frac{d \log p_2}{d \log (1 - x_1'')},$$

w którym  $x_1''$  i  $(1 - x_1'')$  oznaczają skład mieszanin w ułamkach molowych, przeliczonych na podwójne cząsteczki kw. octowego.

Wreszcie i sumaryczne prężności kw. octowego, składające się z prężności pojedynczych i podwójnych jego cząsteczek ( $p_1 = p_1' + p_1''$ ), stosują się do analogicznego równania:

$$(14) \quad \frac{d \log p_1}{d \log x_1} = \frac{d \log p_2}{d \log (1 - x_1)},$$

jeśli odniesiemy w niem ułamki molowe  $x_1$  i  $(1 - x_1)$  do każdorazowej przeciętnej wagi cząsteczkowej (gęstości) kw. octowego w stanie gazowym.

Słuszność tych moich wywodów stwierdził następnie Duhem<sup>1)</sup>, posilując się metodą potencjału termodynamicznego, lecz rozumowania jego są zbyt obszerne i ogólne, bym je miał tutaj przytaczać.

Co się tyczy doświadczalnego sprawdzenia równań (12), (13) i (14), to przeprowadziłem je na mieszaninach kwasu octowego z benzolem, toluolem i pirydyną. Obratem na ten cel specjalnie kwas octowy ze względu, iż posiadamy dlań najdokładniejsze dane co do wpływu temperatury oraz ciśnienia na gęstość jego pary.

<sup>1)</sup> Duhem. Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 605 (1901).

Ażebymóż sprawdzić wzmiankowane powyżej równanie, należy znać dla badanych mieszanin cieczy prócz całkowitej prężności ich pary oraz procentowego ich składu, jeszcze gęstość pary kw. octowego w rozważanej temperaturze oraz przy odpowiednim ciśnieniu. Wielkości tej nie potrzeba jednak bezpośrednio samemu oznaczać, gdyż daje się ono wyliczyć z następującego wzoru interpolacyjnego, wyprowadzonego przez Willarda Gibbsa<sup>1)</sup> z pomiarów, dokonanych przez Bineau<sup>2)</sup>, Playfaira i Wanklyn<sup>3)</sup>, Horstmann<sup>4)</sup> oraz Naumanna<sup>5)</sup> a mianowicie:

$$(15) \quad \log_{10} \frac{2,073 (D - 2,073)}{(4,146 - D)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log_{10} p_1 - 11,349.$$

W równaniu tem oznaczają:  $D$ —gęstość pary kw. octowego,  $p_1$ —jej prężność,  $t$ —temperaturę. Dla użytku praktycznego wzór (15) zmodyfikował Gibbs jeszcze w sposób następujący:

$$(16) \quad L = \log_{10} \frac{1000 (\Delta - 1)}{(2 - \Delta)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log_{10} p_1 - 8,349.$$

Z tego wzoru wylicza się bezpośrednio wielkość  $L$ , a następnie w zestawionej przez Gibbsa tablicy interpolacyjnej odszukuje dla danych  $L$ , odpowiadające im wartości  $\Delta = \frac{D}{D_1}$ , przyczem  $D_1 = 2,073$ .

Dla upewnienia się o stopniu dokładności danych wyliczonych w ten sposób, porównałem je z najnowszymi i przypuszczalnie najstarszymi pomiarami gęstości pary kw. octowego, dokonanymi przez Ramsaya i Younga<sup>6)</sup>. Z porównania tego okazało się, iż dane Ramsaya zgadzały się z wielkościami, otrzymanymi z rachunku w granicach mniej więcej jednego procentu, co najzupełniej wystarczało dla moich celów.

Chcąc wszakże stosować wzory Gibbsa, należało znać prócz temperatury jeszcze prężność cząstciową kwasu octowego w rozpatrywanych mieszaninach, gdy tymczasem z moich pomiarów wiadoma była tylko całkowita prężność tych mieszanin oraz procentowy skład ich pary. Wobec tego po-

<sup>1)</sup> Gibbs. Americ. Journ. of Science (3) 18, 277, 371 (1879).

<sup>2)</sup> Bineau. Compt. rend. 19 (1844); Ann. Chim. phys. 18, 226 (1846).

<sup>3)</sup> Playfair i Wanklyn. Trans. Roy. Soc. Edinb, 22 II, 456; Lieb. Ann. 122, 248 (1862).

<sup>4)</sup> Horstmann. Ber. d. d. Chem. Gesell. 3, 78 (1870); II, 1287 (1878); Lieb. Ann. Suppl. Bd. 6, 51 (1868).

<sup>5)</sup> Naumann. Lieb. Ann. 155, 325 (1870).

<sup>6)</sup> Ramsay and Young. Journ. Chem. Soc. 49, 790, 1886.

stąpiłem w sposób następujący: na razie przyjąłem, iż kwas octowy posiada w fazie gazowej podwójną wagę cząsteczki i wychodząc z tego założenia, obliczyłem przypuszczalną wielkość jego prężności częściowej dla każdej mieszaniny. Wstawiając te dane do wzoru (16), obrachowałem dla poszczególnych mieszanin przypuszczalną gęstość pary kw. octowego, a z tej ponownie jej prężność częściową. Tych ostatnich wielkości ciśnień użyłem do powtórnego wyliczania gęstości par, z których pomocą otrzymałem już wielce do prawdy zbliżone prężności częściowe, bowiem przy dalszem powtarzaniu powyższego rachunku zmieniały się one zaledwie o dziesiątą część procentu.

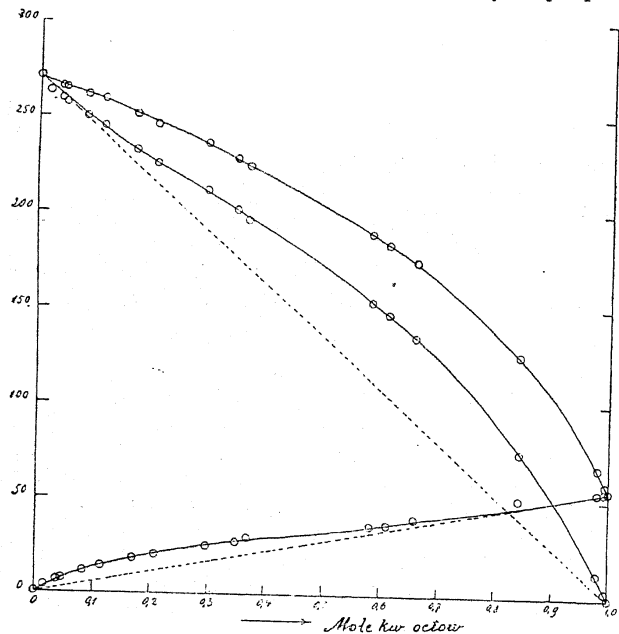


Fig. 18. Kwas octowy i benzol. (Sumaryczne prężności kw. octowego).

Po tych omówieniach przejdźmy do rozbioru danych doświadczalnych. Mieszanki kwasu octowego z benzołem, badane w temperaturze 50°, wykazywały tak małą prężność kwasu octowego, iż możliwem było sprawdzić na nich tylko równanie (14). Ogólny charakter krzywych prężności tych mieszanin podaje fig. 18, a zestawienie danych rachunkowych z doświadczalnymi tabl. 42, różniące się od uprzednich tylko tem, iż dodana

w niej kolumnę zatytułowaną: „Waga cząst. kw. octow.”. Liczby tej kolumny wyrażają przeciętną wielkość cząsteczki kwasu octowego w parze odpowiednich roztworów, wyliczoną ze wzoru (16).

Tabl. 42.

Kwas octowy i benzol <sup>1)</sup>. (Prężności sumaryczne kw. octowego).  $t = 49.99^\circ$

№	Waga cząstki kwasu octow.	R o z t w ó r		Destylat		Z pomiarów			Obrach. III.		
		% wag.	% cząst. kw. octow.	% wag.	% cząst. kw. octow.	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	82.99	1.70	1.60	1.45	1.36	3.63	262.3	265.9	2.84	262.9	265.7
2	89.06	4.13	3.64	2.80	2.46	6.53	258.7	265.2	6.01	258.0	264.0
3	90.07	5.04	4.89	3.15	2.74	7.25	257.2	264.4	7.07	256.3	263.4
4	94.75	9.96	8.35	5.28	4.39	11.51	249.6	261.1	11.8	247.7	259.5
5	97.07	13.77	11.38	6.72	5.47	14.2	244.8	259.0	14.4	241.9	256.3
6	99.33	20.88	17.14	9.16	7.35	18.4	231.8	250.2	19.0	232.1	251.1
7	100.4	25.35	20.89	10.48	8.34	20.5	224.7	245.2	21.2	226.4	247.6
8	102.0	35.66	29.79	13.30	10.51	24.8	211.2	230.0	25.2	213.6	238.8
9	102.5	41.36	34.93	15.07	11.91	27.1	200.4	228.0	27.1	206.3	233.4
10	103.1	43.65	36.96	16.25	12.30	28.7	195.6	224.3	27.8	203.3	231.1
11	104.8	65.30	58.34	24.15	19.16	36.3	153.2	189.5	35.3	162.9	198.2
12	105.0	68.01	61.25	25.17	20.01	36.8	147.2	184.0	36.4	155.4	191.8
13	105.4	72.42	66.04	28.66	22.92	40.2	135.1	175.3	38.4	141.9	180.3
14	107.0	88.09	84.35	47.97	40.21	50.7	75.3	126.0	47.0	73.9	120.9
15	107.9	98.51	97.97	86.27	81.00	54.7	13.3	68.0	54.3	10.0	64.3
16	107.9	99.49	99.31	94.46	92.49	54.7	3.5	59.2	55.0	3.4	58.4

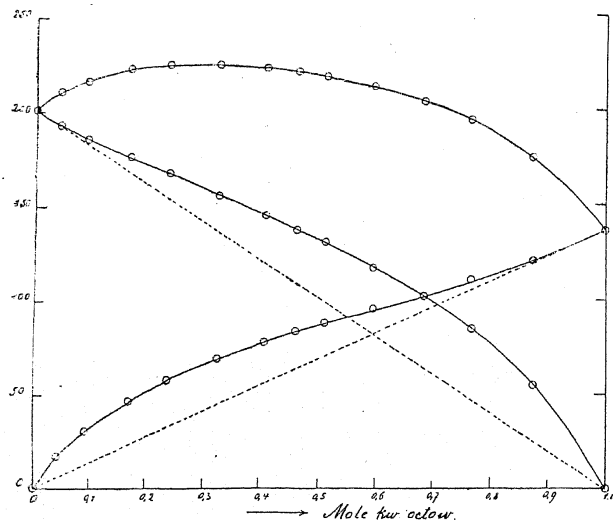
$$\frac{a_0}{2} = 0; \quad \frac{a_3}{2} = 1.22.$$

Stosunki prężności mieszanin kwasu octowego z toluolem badałem w dwóch temperaturach: 70° i 80°, i dla obu tych serj pomiarów przeprowadziłem sprawdzenie wszystkich trzech równań (12), (13) i 14). Załączone figury 19 do 25 dają nam ogólny obraz tych stosunków, a tablice 43 do 48 przynoszą zestawienie danych liczbowych, otrzymanych drogą rachunku z danymi doświadczalnymi.

<sup>1)</sup> Według pomiarów Eöt v ö s a (Wied. Ann. 27, 455, 1886) kwas octowy wykazuje w granicach temperatury od 27° do 107° mniej więcej podwójną wagę cząsteczki. Natomiast Ramsay i Shields (Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 464, 1893) znaleźli, iż w temperaturze od 46° do 70° wielkość jego cząsteczki w stanie ciekłym jest 3.3 razy większą od normalnej. Z drugiej strony Raoult (Ann. Chim. et phis. (6) 2, 77, 1884), H e n t. s c h e l l (Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 308, 1888) oraz B e e k m a n n (Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 729, 1888) podają jednoznacznie, iż w roztworach benzolowych kwas octowy zachowuje podwójną wielkość cząsteczki nawet w największych rozcieńczeniach. W tym względzie porównaj jeszcze badania N e r n s t a (Zeitschr. f. physik. Chemie, 8, 132, 1891).

Wagę cząsteczki benzolu w roztworach kwasu octowego znalazł Beckmann (Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 734, 1888) normalną.

Fig. 19. Kwas octowy i toluol w temp. 69,94°.  
(Sumaryczne prężności kw. octowego).

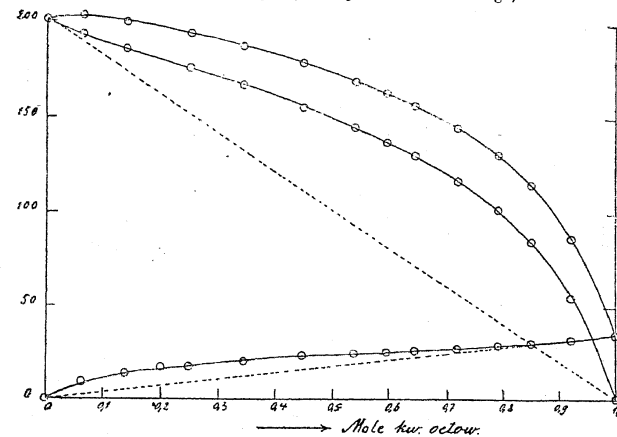


Tabl. 43. Kwas octowy i toluol w temp. 69,94°.  
(Sumaryczne prężności kw. octowego).

Nr	Waga cząst. kw. octow.	Roztwór		Destylat		Z pomiarów			Obrach. II.		
		% wag.	% cząst.	% wag.	% cząst.	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
1	87.7	4.15	4.35	7.79	8.15	17.2	193.5	210.7	17.5	192.9	210.4
2	93.1	9.51	9.42	14.22	14.08	30.5	186.1	216.6	33.0	184.5	217.5
3	96.9	17.85	17.11	21.74	20.87	46.5	176.2	222.7	49.5	173.9	223.4
4	98.8	25.34	24.03	27.01	25.05	57.8	167.3	225.1	59.9	165.5	225.4
5	100.2	34.69	32.80	32.66	30.82	69.3	155.7	225.0	69.8	156.1	225.9
6	101.1	43.15	40.88	37.15	34.99	78.2	145.2	223.4	77.1	147.2	224.3
7	101.6	48.96	46.51	40.18	37.83	85.7	137.6	221.3	81.8	140.6	222.4
8	102.1	53.95	51.40	42.78	40.28	88.2	130.7	218.9	85.7	134.4	220.1
9	102.7	62.33	59.81	47.51	44.82	95.7	117.8	213.5	92.7	121.7	214.4
10	103.1	71.14	68.79	53.09	50.24	103.0	101.9	204.9	100.8	104.7	205.5
11	103.6	78.91	76.90	59.48	56.61	110.8	84.8	195.6	108.7	85.1	193.8
12	104.2	88.79	87.50	71.37	68.77	120.5	54.8	175.3	120.5	82.0	172.5

$$P_1 = +260, T_2 = -338.5, \frac{a_2}{2} = 0.508, \frac{a_3}{3} = 0.714.$$

Fig. 20. Kwas octowy i toluol w temp. 69,94°.  
(Prężności pojedynczych cząsteczek kw. octowego)



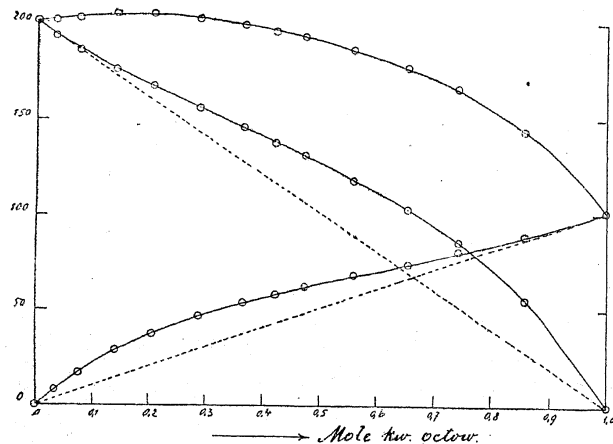
Tab. 44. Kwas octowy i toluol w temp. 69,94°.  
(Prężności pojedynczych cząsteczek kw. octowego).

Nr.	Roztwór		Z pomiarów			Obrach. II.		
	% wag.	% cząst.	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
	(CH <sub>3</sub> COOH)							
1	4.15	6.18	9.27	193.5	202.8	9.9	190.3	200.2
2	9.51	13.82	13.7	186.1	199.8	16.2	181.0	197.2
3	17.85	24.98	17.9	176.2	194.1	20.0	172.5	192.5
4	25.34	34.27	20.5	167.3	187.8	21.5	167.5	189.0
5	34.69	44.69	23.0	155.7	178.7	22.7	161.7	184.4
6	43.15	53.76	24.6	145.2	169.8	23.9	153.9	177.8
7	48.96	59.56	25.8	137.6	163.5	24.8	146.8	171.6
8	53.95	64.32	26.4	130.7	157.1	25.6	139.0	164.6
9	62.38	71.86	27.7	117.8	145.5	27.2	122.4	149.6
10	71.14	79.12	29.2	101.9	131.1	28.9	100.3	129.2
11	78.91	85.14	30.5	84.8	115.3	30.6	77.2	107.8
12	88.79	92.33	31.9	54.8	86.8	32.9	43.1	76.0

$$\frac{a_2}{2} = 0.4; \quad \frac{a_3}{3} = 1.4.$$



Fig. 21. Kwas octowy i toluol w temp. 69.94°. (Prężności podwójnych cząst. kw. octowego.)

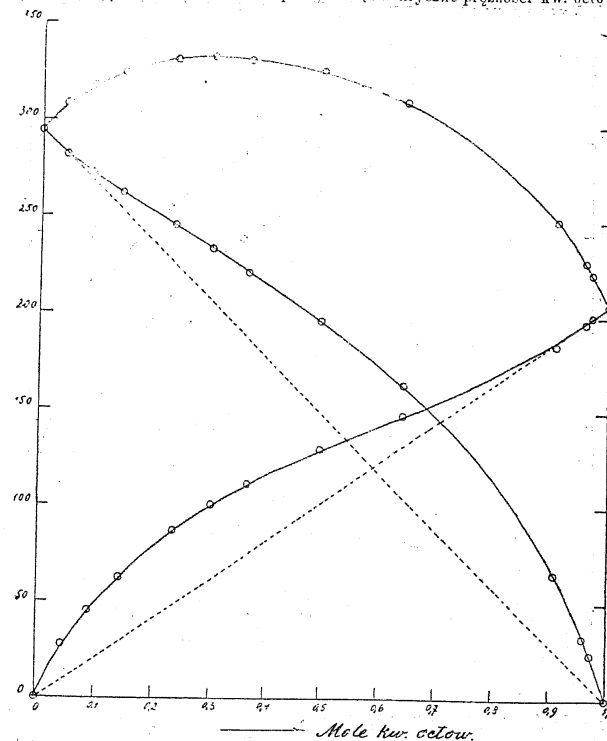


Tab. 45. Kwas octowy i toluol w temp. 69.94°. (Prężności podwójnych cząst. kw. octowego.)

Nr.	Roztwór		z pomiarów			obrach. III.		
	% wag.	% cząst.	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
	2 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )							
1	4.15	3.25	7.93	193.5	201.4	7.78	194.6	202.4
2	9.51	7.48	16.78	186.1	202.9	16.6	186.7	203.3
4	17.85	14.25	28.56	176.2	204.8	28.3	175.6	203.9
4	25.34	20.64	37.28	167.3	204.6	37.2	165.9	203.1
5	34.69	28.97	46.29	155.7	202.0	46.6	154.3	200.9
6	43.15	36.80	53.57	145.2	198.8	53.7	143.9	197.6
7	48.96	42.41	57.84	137.6	195.4	58.1	136.7	194.8
8	53.95	47.38	61.75	130.7	192.4	61.8	130.1	191.9
9	62.38	56.08	67.95	117.8	185.7	67.6	118.0	185.6
10	71.14	65.47	73.84	101.9	175.7	73.8	103.0	176.8
11	78.91	74.24	80.30	84.8	165.1	79.7	86.0	165.7
12	88.79	85.86	88.55	54.8	143.3	88.3	56.0	144.3
13	100	100	101.0	0	101.0	101.0	0	101.0

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{5}{2} = 0.921.$$

Fig. 22. Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Sumaryczne prężności kw. octowego.)

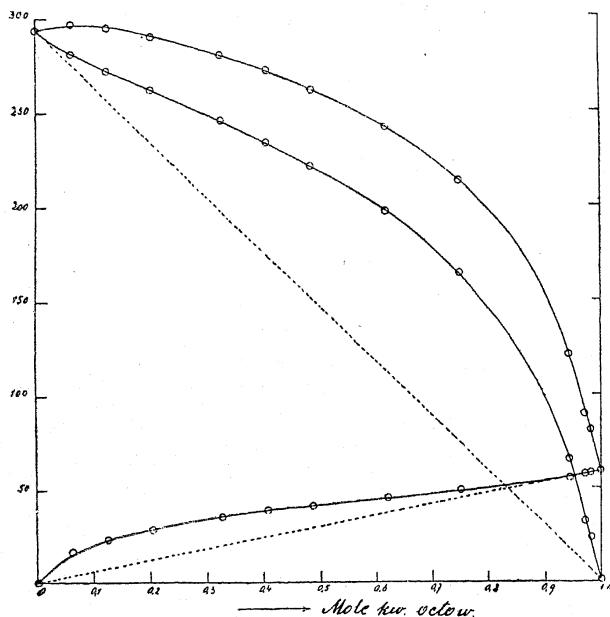


Tab. 46. Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Sumaryczne prężności kw. octowego.)

Nr.	Waga cząst. kwasu octow.	Roztwór		Destylat		Z pomiarów			obrach. II.		
		% wag.	% cząst.	% wag.	% cząst.	$P_1$	$P_2$	$\pi$	$P_1$	$P_2$	$\pi$
		kw. octow.		kw. octow.							
1	84.71	4.14	4.48	8.34	9.01	27.8	280.6	308.4	25.5	281.5	307.0
2	89.84	8.70	8.90	14.0	14.32	45.4	272.1	317.5	45.9	270.4	316.3
3	92.83	14.26	14.16	19.35	19.23	62.3	261.9	324.2	65.5	258.3	323.8
4	95.92	24.21	23.46	26.94	26.14	86.7	245.0	331.7	91.3	239.8	331.1
5	97.14	31.04	29.91	31.17	30.02	100.2	233.4	333.6	104.5	228.4	332.9
6	98.06	38.14	36.67	35.06	33.64	111.7	220.4	332.1	115.8	217.0	332.8
7	99.33	51.47	49.58	41.64	39.81	130.1	196.7	326.8	133.2	195.2	328.4
8	100.3	66.33	64.40	49.61	47.46	148.1	164.0	312.1	151.1	165.0	316.1
9	102.1	91.88	91.07	75.82	73.91	184.8	65.3	250.1	189.1	63.2	252.3
10	102.5	96.37	95.9	87.39	86.16	197.5	31.8	229.3	197.6	31.2	228.8
11	102.6	97.50	97.23	90.71	89.76	199.8	22.8	222.6	200.4	22.0	222.4

Obrech. II.  $T_1 = +338$ ,  $T_2 = -630$ ;  $\frac{\alpha_2}{2} = 0.97$ ,  $\frac{\alpha_3}{3} = 0.15$ .

Fig. 23. Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Prężności pojedynczych cząst. kw. octow.)

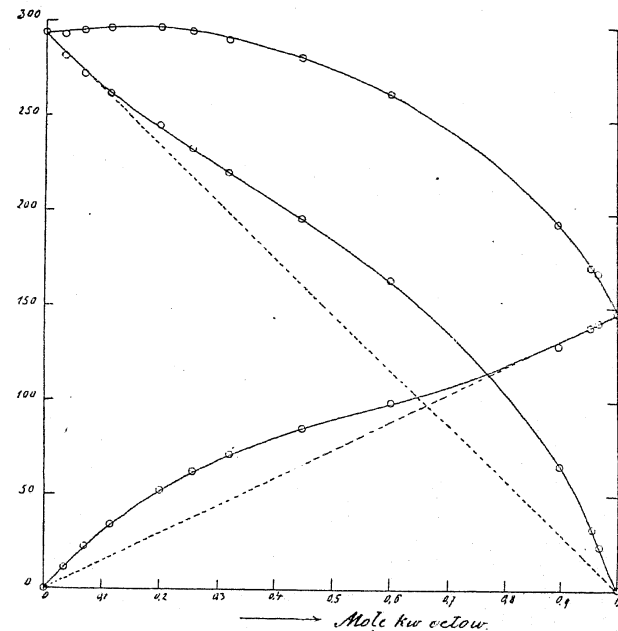


Tab. 47. Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Prężności pojedynczych cząst. kw. octow.)

Nr.	Roztwór		Z p o m i a r ó w			O b r a c h. III.		
	% wag. (CH <sub>3</sub> COOH)	% cząst.	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π
1	4.14	6.20	16.35	280.6	296.9	13.4	277.3	290.7
2	8.70	12.75	22.84	272.1	294.8	23.1	262.6	285.7
3	14.26	20.26	28.24	261.9	290.1	30.5	249.0	279.5
4	24.21	32.88	34.82	245.0	279.8	37.6	231.3	268.9
5	31.04	40.86	38.22	233.4	271.6	40.4	222.2	262.6
6	38.14	48.56	40.79	220.4	261.2	42.3	213.9	256.2
7	51.47	61.97	44.87	196.7	241.6	45.3	196.6	241.9
8	66.33	75.18	48.60	164.0	212.6	48.6	107.5	216.1
9	91.88	94.48	55.2	65.3	120.5	56.1	60.3	116.4
10	96.37	97.17	57.5	31.8	89.3	57.5	33.3	90.8
11	97.50	98.22	57.9	22.8	80.7	58.1	24.6	79.7
12	100	100	59.1	0	59.1	59.1	0	59.1

$$\frac{a_1}{2} = \frac{P_1}{2} = 0.147.$$

Fig. 24. Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Prężności podwójnych cząst. kw. octowego.)



Tab. 48.

Kwas octowy i toluol w temp. 80.05°. (Prężności podwójnych cząsteczek kw. octowego.)

Nr.	Roztwór		Z p o m i a r ó w			O b r a c h. III.		
	% wag. 2 (CH <sub>3</sub> COOH)	% cząst.	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π
1	4.14	3.25	11.4	280.6	292.0	11.1	284.6	295.7
2	8.70	6.82	22.6	272.1	294.7	21.9	275.1	297.0
3	14.26	11.33	34.1	261.9	296.0	33.8	263.6	297.4
4	24.21	19.97	51.9	245.0	296.9	52.2	243.9	296.1
5	31.04	25.66	62.0	233.4	295.4	62.0	231.8	293.8
6	38.14	32.09	70.9	220.4	291.3	71.4	219.1	290.5
7	51.47	44.90	85.2	196.7	281.9	86.7	194.2	280.9
8	66.33	60.26	99.5	164.0	263.5	102.1	161.9	284.0
9	91.88	89.72	129.6	65.3	194.9	133.0	62.4	195.4
10	96.37	95.30	140.0	31.8	171.8	140.3	31.3	171.6
11	97.50	96.74	141.9	22.8	164.7	143.2	22.3	165.5

$$\frac{a_1}{2} = \frac{P_1}{2} = 0.90.$$

Przeglądając powyższe tablice, widzimy, iż dla podwójnych cząsteczek kwasu octowego (patrz tabl. 45 i 48) wielkości ich ciśnień, otrzymane z rachunku, zgadzają się nadspodziewanie dobrze z danymi doświadczalnymi, podczas gdy dla cząsteczek pojedynczych (patrz tabl. 44 i 47) różnice pomiędzy danymi wyliczonymi a otrzymaniem z pomiarów dochodzą czasami do kilku procentów. Fakt ten nie przedstawia jednak nic szczególnego, albowiem w danych warunkach temperatury i ciśnienia w fazie gazowej znacznie przeważała liczba cząsteczek podwójnych, skutkiem czego i wszelkie błędy, popełniane zarówno podczas pomiarów jak i wyliczeń w mniejszym stopniu dotyczyły ich prężności, aniżeli prężności cząsteczek pojedynczych. Nadto w rozpatrywanych przypadkach mógł wywierać pewien wpływ ujemny na dokładność pomiarów stosunkowo krótki czas trwania poszczególnych destylacji, a to ze względu następującego. Ramsay i Young<sup>1)</sup> zauważyli swego czasu, iż podczas ściskania pary kwasu octowego w chwili, gdy poczyniała się ona skraplać, ciśnienie skraplania zamiast pozostawać stałym, nieco wzrastało. Zjawisko to tłumaczyli oni, zakładając, iż w początkowym stadium skraplania najprzód zaczynają się skraplać cząsteczki podwójne kwasu octowego, a dopiero—gdy ciśnienie nieco wzrośnie—cząsteczki pojedyncze. W zasadzie tego rodzaju zjawiska są możliwe, albowiem, jak to już Gibbs<sup>2)</sup> zaznaczył, przy szybkich zmianach równowagi układów, zarówno fizycznych jak i chemicznych natężenia wchodzących w grę energii mogą wykazywać na razie inną wartość, aniżeli po pewnej chwili. Dla przykładu wystarczy w tym względzie wskazać zmiany ciśnień, towarzyszące zjawiskom nagłego rozprężania lub ściskania gazów, zmiany napięcia powierzchniowego przy szybkim wytwarzaniu nowych powierzchni i t. d. Na ogół ma to miejsce wówczas, gdy szybkość ustalania się równowagi w danym układzie jest znacznie mniejsza od szybkości działania wpływów zakłócających. A zatem fakt, obserwowany przez Ramsay'a i Young'a, dowodzi tego, iż stan równowagi pomiędzy podwójnymi a pojedynczymi cząsteczkami kwasu octowego utrwała się powoli i że prędkość tworzenia i rozpadania się cząsteczek złożonych jest znacznie mniejsza od szybkości, z jaką się one skraplają. W takim zaś razie jest rzeczą bardzo naturalną, iż szybko destylując roztwory kwasu octowego, otrzymamy w destylacie więcej kwasu octowego, aniżeli zawierać powinna nasycona para tych roztworów, przyczem dla roztworów bardzo stężonych (w okolicach  $x_1=1$ ) różnice te będą widoczniejsze, aniżeli dla roztworów rozcieńczonych.

<sup>1)</sup> Ramsay and Young. Phil. Mag. (5) 23, 129, 1887; patrz również Bauhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasentheorie, tom I, 54 (1901).

<sup>2)</sup> Gibbs. Thermodynamische Studien, str. 320.

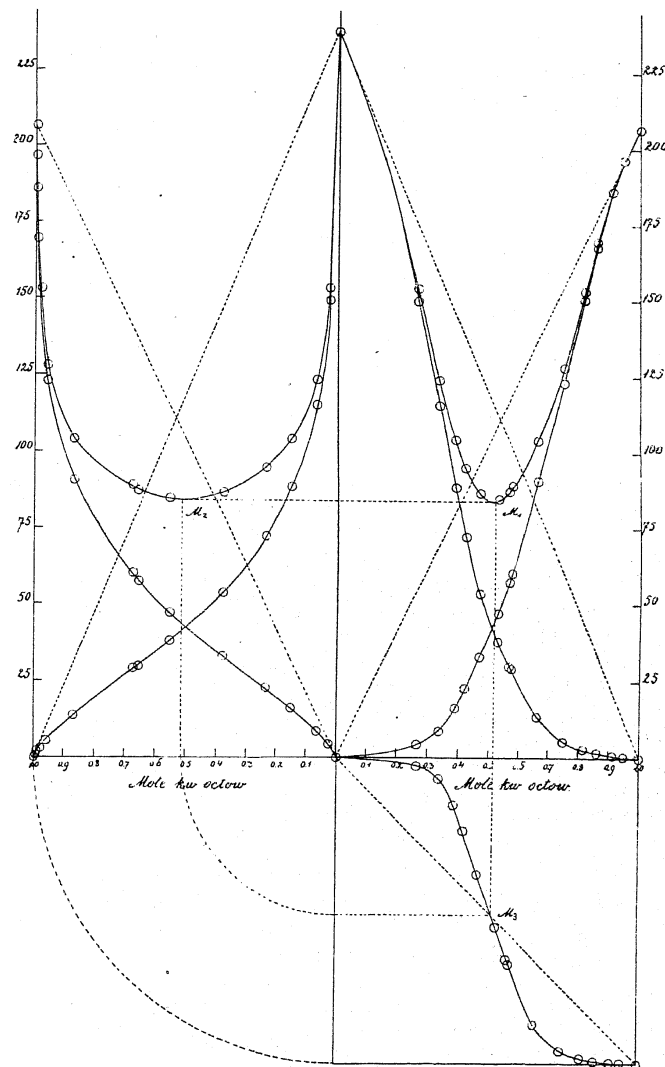


Fig. 25. Kwas octowy i pirydyna w temp. 80.05°. (Sumaryczne prężności kw. octowego).

Tab. 49. Kwas octowy i pirydyna w tem. 80.05° (Sumaryczne prężności kw octowego.)

№	Waga		Roztwór		Destylat		Z pomiarów			Obrah. III.		
	cząst. kw. octow.	% wag. % cząst. kw. octow.	% wag. % cząst. kw. octow.	% wag. % cząst. kw. octow.	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	π
1	68.39	23.70	26.43	2.43	2.80	4.30	149.3	153.6	7.6	136.3	143.9	
2	73.62	32.05	33.62	6.52	6.97	8.61	114.9	123.5	13.9	105.2	119.2	
3	79.32	38.74	38.69	15.50	15.45	16.10	88.0	104.1	20.3	85.0	105.3	
4	82.75	42.82	41.72	24.90	24.07	22.7	71.8	94.6	25.0	73.9	98.9	
5	86.40	48.72	46.51	40.34	38.23	33.0	53.4	86.4	33.9	58.1	92.0	
6	89.97	55.87	52.06	58.70	55.54	47.0	37.6	84.6	48.1	41.2	89.3	
7	91.79	59.98	56.36	69.19	65.95	57.4	29.6	87.0	58.2	32.8	91.0	
8	92.30	60.86	57.12	70.80	67.50	60.0	28.9	88.9	60.4	31.2	91.6	
9	96.14	70.24	66.01	89.20	87.18	90.6	13.5	104.0	89.4	16.6	106.1	
10	98.77	78.64	74.86	96.74	95.96	123.1	5.2	128.2	122.1	7.9	130.1	
11	100.4	84.82	81.51	98.75	98.19	150.4	2.8	153.2	148.7	3.9	152.6	
12	101.3	88.52	85.80	99.17	98.95	167.8	1.8	169.6	164.6	2.3	166.9	
13	101.8	92.83	90.97	99.56	99.42	185.3	0.9	186.2	182.4	1.06	183.5	
14	102.2	95.73	94.56	99.67	99.56	195.9	0.8	196.7	193.2	0.5	193.7	

$$\frac{\alpha_1}{2} = \frac{\beta_1}{2} = -3.64$$

Zważywszy powyższe względy oraz okoliczność, iż materiał doświadczalny, użyty do sprawdzenia równań (12), (13) i (14), pochodził z dwóch źródeł zupełnie od siebie niezależnych, jakimi były moje pomiary oraz wzór interpolacyjny G i b b s a — śmiało możemy powiedzieć, iż osiągnięta w tych warunkach zgodność rachunku z doświadczeniem zupełnie wystarcza do wykazania stosowności równania M a r g u l e s a do mieszanin ciał z anormalną gęstością pary <sup>1)</sup>.

Mniej zadawalające wyniki otrzymałem dla mieszanin kwasu octowego z pirydyną, lecz, jak już wyżej zaznaczyłem, użyta do doświadczeń pirydyna nie była dostatecznie czysta, wobec czego i wykonane z nią pomiary nie mogą rościć pretensji do zbytnej ścisłości.

Badania G a r d n e r a <sup>2)</sup> i A n d r é <sup>3)</sup> wykazały, iż pirydyna wchodzi w nietrwałe połączenia chemiczne z kwasem octowym. Z zachowania się mieszanin obu tych ciał podczas destylacji przerywanej wywnioskował najprzód G a r d n e r, iż tworzą one związek chemiczny, odpowiadający wzorowi:  $2C_6H_5N, 3CH_3COOH$ . Ma on wykazywał stały punkt wrzenia 139—140°, lecz podczas destylacji rozkłada się częściowo, a w stanie gazo-

<sup>1)</sup> Ścisłość prawa Henry'ego dla obu rodzajów cząsteczek kwasu octowego w rozcieńczonych roztworach benzolowych wykazał już dawniej N e r n s t (Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 132, 1891).

<sup>2)</sup> G a r d n e r, Ber. d. d. Chem. Ges. 23, 1587 (1890).

<sup>3)</sup> A n d r é, Compt. rend. 125, 1187 (1897); 126, 1105 (1898).

wym zupełnie nie występuje <sup>1)</sup>. Powyższe obserwacje G a r d n e r a stwierdził następnie A n d r é, który w dodatku wyznaczył jeszcze ciepło tworzenia się omawianego związku (+ 5,75 względnie 5,9 kal).

Wobec tych danych ciekawem było spróbować, czy równanie M a r g u l e s a da się zastosować i do tego złożonego przypadku, w którym, prócz anormalnych gęstości pary, wchodzi w grę jeszcze działania chemiczne. Z punktu widzenia termodynamiki nie zachodziła w tym względzie żadna wątpliwość, tembardziej iż pomiary G a r d n e r a wykazały, że związek  $2C_6H_5N, 3CH_3COOH$  nie istnieje w fazie gazowej. W istocie też badania moje, których wyniki przedstawia załączona fig. 25 oraz tablica 49, stwierdzają słuszność wniosków termodynamicznych.

Wprawdzie szeregi liczb, otrzymane przy pomocy wzoru (14) dla prężności częściowych i całkowitych, zgadzają się niezbyt dobrze z danymi wyliczonymi z doświadczeń, lecz trudno było oczekiwać lepszej zgodności raz wobec tego, że użyta pirydyna nie była dostatecznie czysta, a następnie ze względu, iż wykazuje ona gęstość pary znacznie większą (prawie o 6%) od teoretycznej <sup>2)</sup>.

#### 4. Zestawienie i przegląd dotychczas zbadanych mieszanin cieczy.

Na zakończenie niniejszej pracy podaję zestawienie mieszanin cieczy, których stosunki prężności pary zbadano przynajmniej w ogólnych zarysach. Nie jest ono zbyt dokładne, gdyż uwzględniałem prawie wyłącznie badania, specjalnie poświęcone tej kwestyi, pomijając z konieczności liczne obserwacje przygodne, rozrzucone w pracach eksperymentalnych z dziedziny chemii organicznej. Pomimo tego zgromadziłem w ten sposób dość obfity materiał faktyczny, by mógł wyciągnąć zeń pewne ogólniejsze wnioski.

W załączonej tablicy 50 wymieniono w kolumnie drugiej odnośne kombinacje cieczy, przyczem nazwy ciał asocjowanych w stanie ciekłym wydrukowano kursywem, w kolumnie trzeciej tejże tablicy podano nazwiska uczonych, którzy owę mieszaninę cieczy badali wraz z odsylaczami, odnoszącymi się do wykazu literatury.

<sup>1)</sup> Gęstość pary pirydyny znalazł T h e n i u s (Dissertation, Göttingen 1861) równą 2,916 zamiast 2,736, odpowiadających normalnej wielkości jej cząsteczek.

Tabl. 50.

M	MIESZANINY.	OBSERWOWALI.
<b>1. Krzywa prężności I-go typu.</b>		
1.*	Woda i alk. metylowy	21 Haywood, 27 Konowałow, 52 Dupré.
2.*	„ alk. etylowy (maxim?)	21 Haywood, 27 Konowałow, 50 Magnus, 51 Dupré i Page
3.*	„ gliceryna	19 Gerlach.
4.*	„ kwas octowy	27 Konowałow, 53 Aldenkrott, 38 Roscoe.
5.*	„ kwas propionowy	27 Konowałow.
6.*	„ aceton	10 Carveth, 21 Haywood, 41 Taylor
7.*	Alk. metylowy i eter	22 Haywood, 39 Ryland.
8.	„ „ toluol	39 Ryland.
9.	Alk. etylowy i alk. metylowy	22 Haywood, 53 Aldenkrott.
10.	„ „ alk. propylowy	39 Ryland.
11.*	„ „ aceton	21 Haywood, 42 Thayer.
12.*	„ „ eter	13 Dalton, 21 Haywood, 32 Pet- tit, 42 Thayer.
13.	„ „ amylen	20 Guthrie,
14.	„ „ toluol	39 Ryland, 54 Wulf.
15.	Alk. propylowy i alk. izobutyłowy	„ „
16.	„ „ octan etylu	„ „
17.	Alk. izopropylowy i chloroform	„ „
18.	„ „ toluol	„ „
19.	Alk. izobutyłowy i jodek etylu	„ „
20.	„ „ benzol	„ „
21.	„ „ metaksylen	„ „
22.	Alk. amylowy i toluol	„ „
23.	Kwas octowy i CS <sub>2</sub>	„ „
24.*	„ „ benzol	39 Ryland, 48 Zawidzki.
25.*	Aceton i eter	12 Haywood, 39 Ryland.
26.	„ octan etylu	39 Ryland.
27.	„ CCl <sub>4</sub>	21 Haywood, 39 Ryland.
28.	„ bromek etylu	39 Ryland.
29.	„ jodek etylu	„ „
30.	„ benzol	14 Ebersoll, 22 Haywood, 39 Ryland.

31.	Eter i chloroform	20 Guthrie, 25 Kohnstamm, 39 Ryland.
32.	„ bromek etylu	39 Ryland.
33.	„ benzol	22 Haywood.
34.	Octan etylu i chloroform	39 Ryland.
35.	„ „ benzol	„ „
36.	Dwusiarek węgla i CCl <sub>4</sub>	7 Brown.
37.	„ „ jodek etylu	39 Ryland.
38.	„ „ benzol	6 Brown, 10 Carveth, 39 Ryland
39.	Czterochlorek węgla i chloroform	21 Haywood.
40.	„ „ benzol	22 Haywood, 24 Kohnstamm, 29 Lehfeldt, 30 Linebar- ger, 48 Zawidzki.
41.	„ „ toluol	29 Lehfeldt, 39 Linebarger
42.	Chloroform i bromek etylu	39 Ryland.
43.	„ jodek etylu	„ „
44.	„ benzol	30 Linebarger, 39 Ryland.
45.	„ toluol	22 Haywood, 30 Linebarger.
46.	Jodek etylu i bromek etylu	20 Guthrie.
47.	„ „ benzol	39 Ryland.
48.	Jodek izobutyłu i benzol	„ „
49.	Benzol i heksan	45 Young i Jackson.
50.	„ toluol	44 Young.

**2. Prostoliniowe krzywe prężności.**

41.	Czterochlorek węgla i toluol	29 Lehfeldt.
51.	Chlorek etylenu i benzol	48 Zawidzki
52.	Bromek etylenu i bromek propylenu	„ „
53.	Chlorek metylu i CO <sub>2</sub>	23 Hartmann
54.	Chlorek benzolu i benzol	30 Linebarger
55.	„ „ toluol	„ „
56.	Bromek benzolu i benzol	„ „
57.	„ „ toluol	„ „

**3. Maxima prężności**

58.	Woda i alk. propylowy	21 Haywood, 27 Konowałow, 33 Ramsay, 39 Ryland, 49 Pierre et Puchot.
59.	„ „ izopropylowy	15 Erlenmeyer, 31 Linnemann 39 Ryland.



60.	..	trójmetylkarbinol	8 Butlerow.
61.	..	alk. allylowy	28 Konowalów.
62.	..	fenol	50 Schreinemakers
63.	..	kwas masłowy	27, 28 Konowalów, 39 Ryland.
64.	..	chlorał	11 Christensen.
65.	..	pirydyna	18 Goldschmidt, 48 Zawidzki.
66.	Alk. metylowy i aceton		21 Haywood, 32 Pettit, 39 Ryland.
67.	..	octan metylu	39 Ryland.
68.	..	octan etylu	..
69.	..	CCl <sub>4</sub>	21 Haywood, 43 Thorpe.
70.	..	chloroform	21 Haywood, 32 Pettit, 39 Ryland.
71.	..	jodek etylu	6 Brown, 29 Ryland,
72.	..	jodek izobutyłu	39 Ryland.
73.	..	bromek etylu	..
74.	..	cyanek metylu	46 Vincent et Delachanel.
75.	..	benzol	22 Haywood, 39 Ryland.
76.	Alk. etylowy i octan etylu		39 Ryland.
77.	..	CS <sub>2</sub>	3 Alluard, 5 Berthelot, 7 Brown, 39 Ryland.
78.	..	CCl <sub>4</sub>	21 Haywood.
79.	..	chloroform	21 Haywood, 32 Pettit, 30 Ryland, 42 Thayer.
80.	..	bromek etylu	39 Ryland.
81.	..	jodek etylu	..
82.	..	jodek izobutyłu	..
83.	..	cyanek metylu	46 Vincent et Delachanel.
			21 Haywood, 29 Lehfeldt, 39 Ryland, 42 Thayer,
84.	..	benzol	54 Wolf.
			29 Lehfeldt, 39 Ryland,
85.	..	toluol	54 Wulf.
86.	Alk. propylowy i jodek etylu		39 Ryland
87.	..	jodek izobutyłu	..
88.	..	benzol	..
89.	..	toluol	..
90.	Alk. izopropylowy i octan etylu		..
91.	..	CS <sub>2</sub>	..
93.	..	jodek etylu	..
94.	..	benzol	..

95.	Alk. izobutyłowy i bromek etylenu	39 Ryland
96.	.. .. jodek izobutyłu	..
97.	.. .. toluol	..
98.	Alk. amylowy i bromek etylenu	..
99.	.. .. jodek izobutyłu	..
100.	.. .. ortoksylen	..
101.	.. .. metaksylen	..
102.	.. .. paraksylen	..
103.	Alk. allylowy i benzol	..
104.	.. .. toluol	..
105.	Kwas octowy i toluol	.. 48 Zawidzki
106.	.. .. meteksylen	..
107.	Kwas masłowy i bromek benzolu	..
108.	Aceton i octan metylu	..
109.	.. CS <sub>2</sub>	.. 48 Zawidzki
110.	Octan etylu i CCl <sub>4</sub>	48 Zawidzki.
111.	.. .. jodek etylu	39 Ryland, 48 Zawidzki.
112.	.. .. CS <sub>2</sub>	7 Brown, 39 Ryland.
113.	Octan metylu i CS <sub>2</sub>	39 Ryland.
114.	Eter i CS <sub>2</sub>	3 Alluard, 20 Guthrie, 34 Regnault, 39 Ryland.
115.	Metylal i CS <sub>2</sub>	48 Zawidzki.
116.	Dwusiarek węgla i chloroform	20 Guthrie, 39 Ryland.
117.	.. .. bromek etylu	39 Ryland.
118.	Czterochlorek węgla i jodek etylu	48 Zawidzki.
<b>4. Minima prężności.</b>		
119.	Woda i HCl	4 Bineau, 12 Dalton, 35 Roscoe-Dittmar.
120.	.. HFl	36 Roscoe.
121.	.. HBr	.. 4 Bineau.
122.	.. HI	..
123.	.. HNO <sub>3</sub>	4 Bineau, 12 Dalton, 35 Roscoe-Dittmar, 36 Roscoe.
124.	.. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36 Roscoe.
125.	.. HClO <sub>4</sub>	..
126.	.. kwas mrówkowy	27 Konowalów, 38 Roscoe.
127.	pirydyna i kwas mrówkowy	1 André, 17 Gardner.
128.	.. kwas octowy	.. 48 Zawidz-
129.	.. kwas propionowy	.. [ki.
130.	Trzymetyliak i kwas mrówkowy	2 ..
131.	.. kwas octowy	..

132. Chloroform i aceton 21 Haywood, 39 Ryland,  
42 Thayer, 48 Zawidzki.  
133. „ octan metylu 39 Ryland.  
134. Eter i HCl. 16 Friedel, 26 Kuenen.

**Literatura.** (1) André, *Compt. rend.* 125, 1187 (1897) *destyl.* — (2) André, *Compt. rend.* 126, 1105 (1898) *destyl.* — (3) Alluard, *Ann. Chim. phys.* (4), 1, 243 (1864), *temp. wrzenia.* — (4) Bineau, *Ann. Chim. phys.* (3), 7, 257 (1843) *destyl.* — (5) Berthelot, *Compt. rend.* 57, 430 (1863) *destyl.* — (6) Brown, *Journ. Chem. Soc.* 35, 547 (1879) *destyl. i temp. wrz.* — (7) Brown, *Journ. Chem. Soc.* 39, 517 (1881); *Chem. Centralbl.* 13, 6 (1882) *destyl. i temp. wrz.* — (8) Butlerow, *Žurnatrusk fiz. chim. obszcz.* 1871, 155; *Lieb. Ann.* 162, 229 (1872) *destyl.* — (9) Chanceel, *Lieb. Ann.* 151, 298 (1869). — (10) Carveth, *Journ. of phys. Chem.* 3, 193 (1899) *temp. wrz.* — (11) Christensen, *Journ. of phys. Chem.* 4, 585 (1900) *temp. wrz.* — (12) Dalton, patrz Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, 5-e Ausg. 1, 512, 780 (1843) *destyl.* — (13) Dalton, *Schweigg. Journ.* 28, 363 (1820) *temp. wrz.* — (14) Ebersole, *Journ. of phys. Chem.* 5, 239 (1901) *temp. wrz.* — (15) Erlennmeyer, *Lieb. Ann.* 126, 307 (1863) *destyl.* — (16) Friedel, *Bull. Soc. Chim.* (2) 24, 160 (1875) *prężn.* — (17) Gardner, *Ber. d. d. Chem. Ges.* 23, 1587 (1890) *destyl.* — (18) Goldschmidt und Constam, *Ber. d. d. Chem. Ges.* 16, 2976 (1883) *destyl.* — (19) Gerlach, *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 24, 110 (1885); *Chem. Industrie* 1884, *temp. wrz.* — (20) Guthrie, *Phil. Magazine* (5) 18, 495 (1884) *prężn.* — (21) Haywood, *Journ. of phys. Chem.* 3, 317 (1899) *temp. wrz.* — (22) Haywood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 994 (1899) *temp. wrz.* — (23) Hartmann, *Commun. Phys. Laborat. Leiden*, № 43 (1898), *prężn.* — (24) Kohnstamm, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 36, 51 (1901) *prężn.* — (25) Kohnstamm und Van Dalfsen, *Proceedings Akad. the Amsterdam*, 4, 156 (1901) *prężn.* — (26) Kuenen, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 37, 485 (1901) *prężn.* — (27) Konowalow, *Wied. Ann.* 14, 34 (1881) *prężn.* — (28) Konowalow, *Ob uprugosti parow*, rozprawa, Petersburg 1884, *prężn.* — (29) Lehfelddt, *Phil. Magazine* (5) 40, 397 (1895); 5, 46, 42 (1898) *prężn.* — (30) Linebarger, *Journ. of American Chem. Soc.* 17, 615, 690 (1895) *prężn.* — (31) Linneemann, *Lieb. Ann.* 136, 40 (1865) *destyl.* — (32) Pettit, *Journ. of phys. Chem.* 3, 349 (1899) *temp. wrz.* — (33) Ramsay and Young, *Proc. Chem. Soc.* 1889, 191, *prężn.* — (34) Regnault, *Mém. de l'Académie de France*, 26, 715 (1862) *prężn.* — (35) Roscoe und Dittmar, *Lieb. Ann.* 112, 327 (1859) *destyl.* — (36) Roscoe, *Lieb. Ann.* 116, 203 (1860) *destyl.* — (37) Roscoe, *Lieb. Ann.* 121, 353 (1861) *destyl.* — (38) Roscoe, *Lieb. Ann.* 125, 319 (1892) *destyl.* — (39) Ryland, *Americ. Chem. Jour.* 22, 384 (1899) *destyl.* — (40) Schreinmakers, *Zeitschr. f. physik. Chemie* 35, 459 (1900) *prężn.* — (41) Taylor, *Journ. of phys. Chem.* 4, 290, 354, 674 (1900) *prężn.* — (42) Thayer, *Journ. of phys. Chem.* 3, 36 (1899) *temp. wrz.* — Thorpe, *Chem. Soc. Journ.* 35, 544 (1875) *destyl.* — (44) Young, *Journ. Chem. Soc.* 75, 679 (1899) *temp. wrz.* — (45) Young and Jackson, *Journ. Chem. Soc.* 73, 922 (1898) *temp. wrz.* — (46) Vincent et Delachanel, *Ann. Chim. phys.* (5) 20, 207 (1880) *temp. wrz.* — (47) Wanklyn, *Proceed. Roy. Soc.* 12, 534 (1863) *destyl.* — (48) Zawidzki, *Zeitschr. f. physik. Chemie* 35, 129 (1900) *prężn.* — (49) Pierre et Puchot, *Ann. Chim. phys.* (4) 25, 236 (1872) *destyl.* — (50) Magnus, *Pogg. Ann.* 38, 481 (1836) *destyl. prężn.* — (51) Dupré und Page, *Pogg. Ann. Ergänz. Bd.* 5, 221 (1872) *temp. wrz.* — (52) Dupré, *Pogg. Ann.* 148, 236 (1873) *temp. wrz.* — (53) Aldenkrott, *Symbola ad distillationem fractionatam accuratius cognoscendam collata*. Dissert. Bonn. 1865. — (54) Wulff, *P. Beiträge zur Kenntniss der fractionierten Destillation*. Dissert. Berlin 1853.

\* Krzywe prężności pary mieszanin cieczy oznaczonych gwiazdką, kształtem swym zbliżają się do krzywych, wykazujących maximum prężności.

Z powyższego zestawienia widać przedewszystkiem, iż dotychczas nie zdołano wykryć ani jednej takiej pary cieczy, której krzywa prężności wykazywała by więcej nad jeden punkt szczególny (maximum lub minimum). Wobec tego przypuszczenie Ostwalda<sup>1)</sup>, wysnute przezeń z rozważania możliwych kombinacji krzywych prężności częściowych, a orzekające, iż w pewnych szczególnych przypadkach krzywe prężności całkowitych mogą wykazywać większą (nieparzystą) liczbę punktów szczególnych, wydaje się dość nieprawdopodobnem; natomiast przeciwnie twierdzenie Van der Waalsa<sup>2)</sup>, stanowiące jedną z konsekwencji jego teorii powierzchni  $\psi$ , iż „krzywe prężności pary jednorodnych mieszanin cieczy mogą wykazywać tylko po jednym maximum względnie minimum“, zyskuje na wadze. Wprawdzie w ostatnich czasach miał wykazać Caubet<sup>3)</sup> spólistnienie maximum i minimum w krzywych prężności gazowych mieszanin  $SO_2$  z  $CH_3Cl$ . Wykreślając wszakże z jego danych izoterm prężności pary dla kilku różnych temperatur, otrzymałem, zamiast dwóch, 4, 5, a nawet i 6 punktów szczególnych, co zdaje się dowodzić tylko niezbyt wielkiej ściśłości odnoszonych pomiarów, dokonanych metodą statyczną. Z tego też względu uważam wnioski, wyciągnięte przez Duhema<sup>4)</sup> z doświadczeń Caubeta, a wymierzone przeciw Van der Waalsowskiej teorii powierzchni  $\psi$  za przedczesne.

Rozważając charakter substancji, wchodzących w skład mieszanin wyszczególnionych w tablicy 50, dochodzimy mimowolnie do wniosku, iż ciała asocjowane wykazują niezaprzeczoną tendencję do wytwarzania maximum prężności pary. Wprawdzie nie można twierdzić ogólnie, by tylko mieszaniny ciał asocjowanych dawały maximum prężności (patrz № 110 do 118) lecz twierdzenie przeciwnie, iż dla tych ciał można zawsze znaleźć temperaturę, w której wykazują one widoczne maximum prężności, zdaje się być bliżkiem prawdy.

Dalej co się tyczy krzywych, wykazujących minimum prężności pary to najprawdopodobniejszem wydaje mi się przypuszczenie, iż występują one tylko w mieszaninach ciał, oddziaływujących na się pod względem chemicznym. Najwidoczniejszem jest to dla zbadanych przez Andrego mieszanin trzymetaliału z kwasem mrówkowym i octowym. Nasycając w nis-

<sup>1)</sup> Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2-e wyd. 3, 619, 623 (1899). Przed Ostwaldem dopuścił Nernst (*Theoretische Chemie*, 99, 1898) możliwość jednoczesnego występowania maximum i minimum prężności pary, której to możliwości Ostwald zupełnie nie uznaje. W tej kwestyi porównaj jeszcze rozprawę polemiczną Kohnstamma (*Zeitschr. f. physik. Chemie*, 36, 41, 1901).

<sup>2)</sup> Caubet, *Compt. rend.* 131, 108 (1900).

<sup>3)</sup> Van der Waals, *Zeitschr. f. physik. Chemie* 5, 148 (1890).

<sup>4)</sup> Duhem, *Zeitschr. f. physik. Chemie* 36, 605 (1901).

kiej temperaturze kwas mrówkowy lub octowy metyliakiem, otrzymał on krystaliczne połączenia, których skład odpowiadał wzorom:  $5HCOOH$ ,  $2(CH_3)_3N$ , względnie  $4CH_3COOH$ ,  $(CH_3)_3N$ . Związki te wykazywały stałe punkty wrzenia, a podczas destylacji zarówno pod zmniejszonym (16 mm.) jak i atmosferycznym ciśnieniem nie zmieniały swego składu, chociaż w fazie gazowej okazały się zupełnie zdysocjowanymi. Podobnie kwasy, wymienione pod № 119—125 dają z wodą w niskich temperaturach krystaliczne wodziany, a procesowi rozpuszczania się towarzyszy wydzielanie się znacznych ilości ciepła. Tak samo przy zmieszaniu pirydyny z kwasami tłuszczowymi (№ 127 do 129) wytwarza się niemala ilość ciepła ze względu, iż w pomienionych mieszaninach mamy do czynienia z ciałami o przeciwnym charakterze chemicznym, mianowicie z jednej strony ze słabymi zasadami (woda, pirydyna, trzymetyliak), z drugiej zaś z kwasami; wytwarzanie się w tych warunkach połączeń obojętnych (soli) nie powinno nas wcale dziwić. Fakt zaś, iż dla wielu mieszanin tego rodzaju stwierdzono przesuwanie się minimum prężności pary wraz z temperaturą (Roscoe, Konow<sup>1)</sup>), bynajmniej temu nie przeczy. Jeśli bowiem dana reakcja chemiczna będzie zachodziła z wydzielaniem, względnie pochłanianiem ciepła, to wraz z obniżeniem temperatury układu  $A_n + B_m \geq A_n B_m$  jego równowaga przesunie się na korzyść względnie niekorzyść związku  $A_n B_m$ , a jednocześnie i minimum prężności pary zarysuje się bardziej lub mniej wyraźnie i przesunie się cokolwiek ku środkowi, względnie ku końcom krzywej prężności, jakto np. zupełnie wyraźnie widać dla zbadanych przez Konow<sup>1)</sup> mieszanin kwasu mrówkowego z wodą.

Wytwarzanie się związków chemicznych pomiędzy chloroformem a acetonem i octanem metylu (№ 132, 133) wydaje się pozornie dość nieprawdopodobne<sup>2)</sup>, jednakże przy mieszaniu chloroformu z acetonem konstatawalem bardzo znaczne podniesienie się temperatury. Wreszcie co się tyczy mieszaniu eteru z kwasem solnym (№ 134), to istnienia chemicznych działań pomiędzy temi ciałami dowiódł Friedel drogą wolumetryczną. Słowem dla wszystkich mieszanin, wymienionych pod № 119—134, daje się wykazać prawdopodobieństwo powstawania w nich luźnych połączeń chemicznych.

Na zakończenie pozostają nam jeszcze do omówienia te mieszaniny, których krzywa prężności całkowitych przedstawia linię prostą. Van der Waals<sup>3)</sup> dowodzi, iż przypadek ten może zajść tylko wówczas, gdy oba składniki rozważanych mieszanin wykazują tę samą prężność krytyczną. Materiał faktyczny, zestawiony przez Konstamm<sup>4)</sup> na poparcie

<sup>1)</sup> Willgerodt (Ber. d. d. Chem. Ges. 14, 2451 (1881); 16, 1585 (1883); Journ. f. prakt. Chem. (2) 37, 361 (1888) otrzymał dwa izometryczne związki acetonu z chloroformem, działające na ich mieszaniny ługiem potasowym.

<sup>2)</sup> Van der Waals, Constinität etc. tm 2, 146.

<sup>3)</sup> Konstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 52 (1901).

powyższego twierdzenia, nie zupełnie je usprawiedliwia. Ze względu jednak, iż ścisłość danych, odnoszących się do ciśnień krytycznych, pozostawia dotychczas wiele do życzenia, nie można w tej sprawie wyrzec ostatecznego zdania.

## IV. Zestawienie wyników ogólnych.

Ogólne wyniki pracy niniejszej dadzą się streścić w następujących punktach:

1<sup>o</sup> Wypracowano dogodną metodę jednoczesnego wyznaczania prężności oraz składu pary podwójnych mieszanin cieczy.

2<sup>o</sup> Stwierdzono doświadczalnie równanie Duhema-Margulesa dla dziewięciu par cieczy z normalną gęstością pary, wykazujących wszystkie trzy znane typy krzywych prężności.

3<sup>o</sup> Podano dowód stosowności równania Duhem-Margulesa do mieszanin cieczy z anormalną gęstością pary i stwierdzono prawdziwość tego równania w czterech przypadkach.

4<sup>o</sup> Wykazano, iż z kilku punktów początkowych i końcowych krzywej prężności całkowitych jakiejkolwiek pary cieczy można z góry obliczyć przebieg tej krzywej, zarówno jak i przebieg obu krzywych prężności częściowych oraz skład pary, wysyłanej przez którąkolwiek ciekłą mieszaninę.

5<sup>o</sup> Podano zestawienie mieszanin cieczy, których stosunki prężności pary zostały dotychczas zbadane przynajmniej w ogólnych zarysach.

Niniejsze badania doświadczalne zostały wykonane z inicjatywy profesora W. Ostwald<sup>1)</sup> w Lipskim Instytucie Chemii Fizycznej w przeciągu czasu od października 1898 r. do grudnia 1899 r. Memu uwielbianemu nauczycielowi składam niniejszem serdeczne podziękowanie za stałe okazaną życzliwość oraz pomoc. Również wdzięczny jestem Dr. Bredigowi a szczególnie Dr. Luth<sup>2)</sup>erowi za ich cenne wskazówki i rady.

## T R E S C.

	Str.
I. Wstęp historyczny . . . . .	11 (1)—25(15)
II. Dane doświadczalne . . . . .	25(15)—51(41)
1. Metoda pomiarów . . . . .	25(15)
2. Analizy . . . . .	33(23)—39(29)
3. Granice błędów doświadczalnych . . . . .	36(26)
a) przy pomiarach prężności pary . . . . .	36(26)
b) przy oznaczaniu składu mieszanin . . . . .	37(27)
c) błędy systematyczne . . . . .	38(28)
4. Materiał użyty do doświadczeń . . . . .	39(29)
5. Dane doświadczalne . . . . .	40(30)
a) Spółczynniki refrakcji mieszanin syntetycznych . . . . .	40(30)
b) Prężność i skład pary badanych mieszanin cieczy . . . . .	42(32)
III. Rozbiór teoretyczny danych doświadczalnych . . . . .	51(41)—105(95)
1. Równanie Duhem-Margulesa . . . . .	51(41)
2. Sprawdzenie równania Duhem-Margulesa na mieszaninach cieczy z normalną gęstością pary . . . . .	58(48)
a) Mieszaniny, wykazujące I-szyty typ krzywych prężności . . . . .	58(48)
b) Mieszaniny, wykazujące maximum prężności pary . . . . .	67(57)
c) Mieszaniny, wykazujące minimum prężności pary . . . . .	78(68)
3. Zastosowanie równania Duhem-Margules'a do mieszanin cieczy z normalną gęstością pary . . . . .	82(72)
4. Zestawienie i przegląd dotychczas zbędanych mieszanin cieczy . . . . .	97(97)
IV. Zestawienie wyników ogólnych . . . . .	105(95)

## O WŁASNOŚCIACH PEWNEJ CAŁKI WIELOKROTNEJ, będącej uogólnieniem dwóch twierdzeń z teorii wirów.

NAPISAŁ

K. ŻORAWSKI.

W artykule „O zachowaniu ruchu wirowego” zajmowałem się takimi ruchami ciągłego skupienia punktów materialnych, podczas których linie wirowe składają się z tych samych materialnych elementów liniowych, a w szczególności wyprowadziłem wzory, które określają, jak podczas takich ruchów zmieniają się natężenia wirów. Nadto wyznaczyłem całki podwójne, niezmiennie przy wszystkich przemieszczeniach wzdłuż linii wirowych. W niniejszej pracy zamiast równań różniczkowych linii wirowych, uważam układ  $r < n$  niezależnych równań Pfaffa o  $n$  zmiennych niezależnych i określiam, jak przy przekształceniu układu Pfaffa zmienia się pewna całka  $r$ -krotna, odpowiadająca natężeniu wiru, a także zajmuję się wyznaczeniem całek  $r$ -krotnych, niezmiennych przy wszystkich przemieszczeniach wzdłuż elementów liniowych układu równań Pfaffa. Część rachunków tej pracy opieram na pewnym wzorze ogólnym, wyprowadzonym w wstępie 1, a określającym nieskończenie małe przekształcenie jakiejkolwiek całki, rozpostartej na  $r$ -wymiarową rozmaitość w przestrzeni o 4 wymiarach. O ile mi wiadomo, wzór ten w swej zupełnie ogólnej postaci nigdzie dotychczas podany nie został. Pierwsze z zagadnień tu wymienionych, t. j. określenie zachowania się całki, odpowiadającej natężeniu wiru i wywodów z tem związanych, wykonywam i bezpośrednio za pomocą nieskończenie małego

<sup>1)</sup> Rozprawy Wydz. mat. przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, t. XXXIX.