

procesów chemicznych, odgrywa dominującą rolę zarówno w przemyśle, jako też w gospodarstwie domowym, wreszcie w gospodarstwie energetycznym wszelakich jestestw żyjących. Doniosłość praktyczna energii chemicznej polega przede wszystkim na tem, że ze wszystkich rodzajów energii ten najlepiej nadaje się do przechowywania i do przenoszenia z miejsca na miejsce. Korzystamy więc z tej właściwości energii chemicznej, posilując się spalaniem węgla w celu poruszania parowców, lub spalając benzynę w silnikach samolotów. Żaden inny rodzaj energii nie nadawałby się do tego celu. ☒

☒ Zaznaczyć należy, że reakcyj spalania węgla, drzewa, nafty albo benzyny nie wykonywamy bynajmniej w celu otrzymania pewnych produktów tych reakcyj. Przeciwnie, produkty spalania (dwutlenek węgla i parę wodną) wyrzucamy zapomocą specjalnych urządzeń (kominów). Mamy przeto na widoku inny cel, mianowicie uwolnienie zasobów energii chemicznej, nagromadzonych w materiałach palnych przed wiekami pod działaniem energii promieniowania słońca. ☒

☒ W tym samym celu każde zwierzę wchłania pokarm, który jest dla niego tem, czem węgiel dla maszyny parowej. Jednakże procesy chemiczne, odbywające się w organizmach, są daleko zawilsze, niż zjawiska spalania węgla albo innych ciał palnych i dotąd jeszcze nie całkowicie wyjaśnione. Ogólnikowo więc tylko powiedzieć możemy, że energia chemiczna substancyj pokarmowych i tlenu jest źródłem zarówno ciepła, jakoteż pracy, wykonywanej przez organizm. W następnych rozdziałach jeszcze niejednokrotnie zajmować się będziemy temi zjawiskami, stanowiącemi treść zagadnienia »życia i śmierci«. ☒

## IV. ROZTWORY.

### 1. ZJAWISKA ROZPUSZCZANIA.

Jeśli wrzucić kryształ soli kamiennej lub cukru do wody, to w zetknięciu z wodą substancje te przechodzą samorzutnie w stan ciekły i mieszają się z wodą, tworząc cieczy fizycznie jednorodne zwane roztworami. Roztwory powstają nie tylko przez rozpuszczanie w cieczach substancyj stałych, ale również i substancyj ciekłych oraz gazowych. Mamy przeto roztwory ciał stałych w cieczach, roztwory cieczy w cieczach, oraz roztwory gazów w cieczach.



Istnieją jednak nie tylko ciekłe mieszaniny jednorodne. Wszystkie gazy mieszają się ze sobą całkowicie we wszelkich stosunkach, tworząc układy fizycznie jednorodne, czyli roztwory gazowe. Podobnie i mieszaniny substancji stałych stopione, a następnie ochłodzone, często tworzą również układy jednorodne, znane pod nazwą roztworów stałych. Mamy przeto naogół roztwory stałe, ciekłe oraz gazowe.

Wzajemne rozpuszczanie się substancji, czyli dokładne wzajemne ich przenikanie, przedstawia naogół zjawisko ograniczone. Jeżeli bowiem dodamy do wody soli kuchennej w nadmiarze, to tylko pewna ograniczona ilość soli przejdzie do roztworu, czyli rozpuści się. Pozostała, nierozpuszczona sól pozostanie nadal w równowadze z utworzonym roztworem soli. Roztwór tego rodzaju, zawierający największą ilość substancji stałej, jaką dany rozpuszczalnik zdolny jest pobrać w danych warunkach temperatury, nazywamy roztworem nasyconym. Stopień nasycenia zależy zarówno od natury rozpuszczalnika, jak i od natury ciał rozpuszczanych, a nadto — w wysokim stopniu — również i od temperatury i w mniejszym stopniu od ciśnienia.

Rozpuszczalność ciał stałych w cieczach oraz cieczy w cieczach wzrasta zazwyczaj wraz z temperaturą, natomiast rozpuszczalność gazów w cieczach maleje w miarę wzrostu temperatury.

W poniższej tabelce przytaczamy kilka danych liczbowych, ilustrujących rozpuszczalność niektórych soli w wodzie w temperaturze 0° oraz 100°. Dane te wskazują liczbę gramów wymienionych substancji, rozpuszczonych w 100 gr wody.

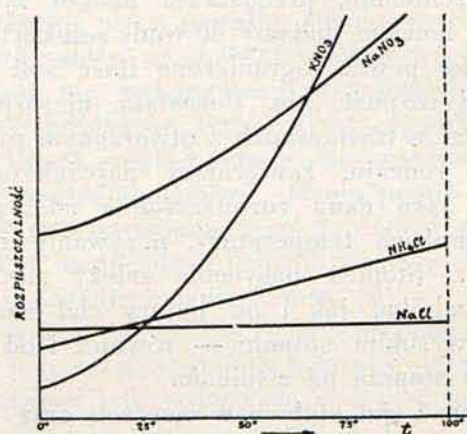
#### ROZPUSZCZALNOŚĆ SUBSTANCYJ STAŁYCH W WODZIE.

	w 0°	w 100°
Sól kamienna NaCl	35,81	39,18
Saletra potasowa KNO <sub>3</sub>	13,14	246,2
Saletra chilijska NaNO <sub>3</sub>	73,0	174,0
Salmiak NH <sub>4</sub> Cl	29,7	77,36
Azotan srebra AgNO <sub>3</sub>	115,1	910,0
Cukier trzcinowy	179,2	487,2

Jak widać z powyższych danych, wzrost rozpuszczalności wraz z temperaturą jest niejednakowy dla różnych substancji stałych. Stosunki te uwidocznia poglądowo wykres na rys. 18, z którego okazuje się, iż każda substancja stała posiada charaktery-

styczną, ciągłą krzywą rozpuszczalności, różną dla różnych rozpuszczalników.

⊗ Jeśli porównamy krzywe przytoczone na rys. 18 z krzywą prężności pary wody (podaną na rys. 6 na str. 25), to niepodobna nie zauważyć podobieństwa pomiędzy ich przebiegiem. To podobieństwo nie jest bynajmniej przypadkowe, ale wynika z analogji pomiędzy parowaniem i rozpuszczaniem, na którą



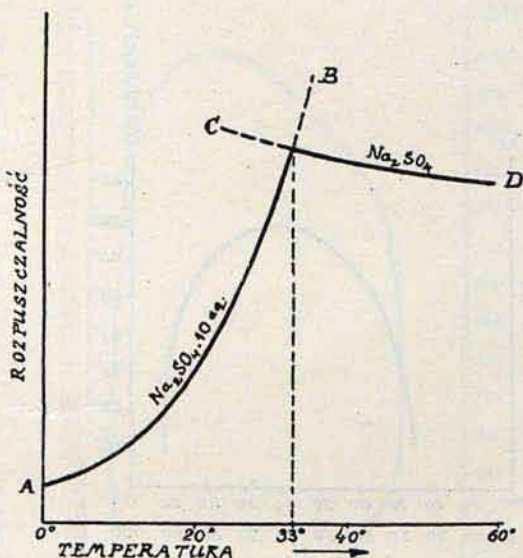
Rys. 18.  
Krzywe rozpuszczalności niektórych soli w wodzie.

niejednokrotnie zwracali uwagę uczeni (van't Hoff, Nernst i inni). Mianowicie cząsteczki ciał stałych (soli, cukru) w zetknięciu z odpowiednim rozpuszczalnikiem okazują, tak jak i cząsteczki gazu albo pary, dążenie do zajęcia jak największej objętości. Z tego względu możemy zapatrywać się na rozpuszczanie jako na parowanie wśród rozpuszczalnika. Odwrotnie zaś parowanie można uważać za »rozpuszczanie w próżni«. ⊗

Nadmienić wszakże wypada, że rozpuszczalność w wodzie, bardzo nielicznych substancyj stałych, w szczególności pewnych soli wapniowych, jak np. cytrynianu wapnia lub gipsu, nie tylko nie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, lecz nawet maleje. Co więcej, zdarzają się takie substancje jak np. sól glauberska, której rozpuszczalność wzrasta do pewnej temperatury, a następnie maleje. W tego rodzaju przypadkach mamy



jednak stale do czynienia z rozpuszczalnością nie jednej i tej samej substancji, lecz dwóch różnych. Np. rozpuszczalność soli glauberskiej, czyli dziesięciowodnego siarczanu sodowego, wzrasta do temperatury  $33^{\circ}$ , w której to temperaturze sól ta rozkłada się całkowicie na bezwodny siarczan sodowy oraz na wodę; a więc opadająca krzywa  $CD$  wyraża krzywą rozpuszczalności bezwodnego siarczanu sodowego (rysunek 19).

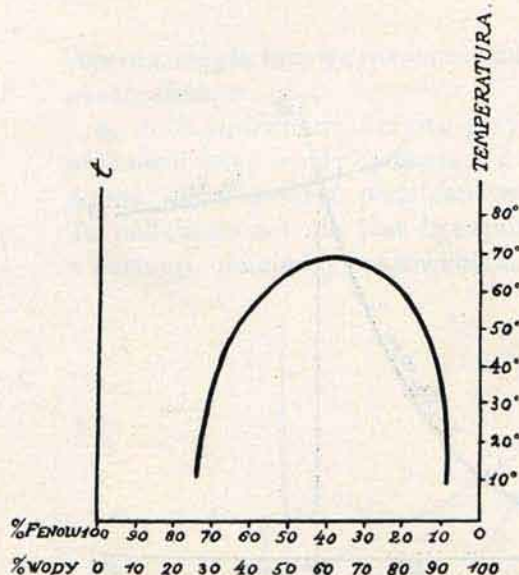


Rys. 19.

Krzywa rozpuszczalności soli glauberskiej ( $AB$ ) i bezwodnego siarczanu sodowego ( $CD$ ).

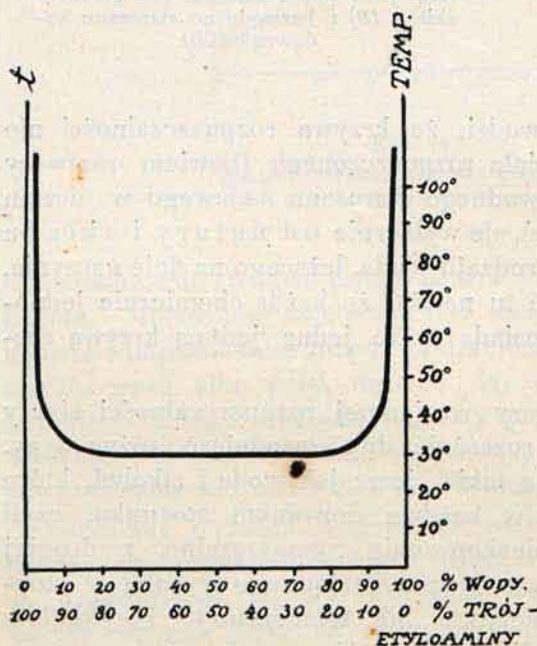
☒ Przykład ten dowodzi, że krzywa rozpuszczalności nie zależy od charakteru ciała rozpuszczonego (bowiem roztwory soli glauberskiej i bezwodnego siarczanu sodowego w niczem nie różnią się od siebie), ale wyłącznie od natury i składu fazy stałej, t. j. od rodzaju ciała, leżącego na dnie naczynia. W ogólności zaznaczyć tu należy, że każda chemicznie jednolita substancja stała posiada tylko jedną jedyną krzywą rozpuszczalności. ☒

Wreszcie co się tyczy wzajemnej rozpuszczalności cieczy w cieczach, to należy rozróżnić dwa zasadniczo różne typy. Z jednej strony istnieją takie ciecze jak woda i alkohol, które się mieszają ze sobą w każdym dowolnym stosunku, czyli są jedna w drugiej nieskończenie rozpuszczalne, z drugiej zaś strony istnieją ciecze, rozpuszczające się w sobie w stopniu ograniczonym, zależnym od temperatury. Przykładem tych ostatnich są fenol i woda, trójetyloamina i woda, oraz nikotyna i woda, których stosunki rozpuszczalności wyrażają załączone wykresy (rys. 20, 21 i 22).



Rys. 20.

Krzywa wzajemnej rozpuszczalności  
fenolu i wody.



Rys. 21.

Krzywa wzajemnej rozpuszczalności  
trójetylaminy i wody

Z tych wykresów rozpuszczalności okazuje się, że fenol i woda rozpuszczają się wzajemnie nieograniczenie w temperaturach, leżących powyżej pewnej określonej temperatury, w przeciwieństwie do trójetylaminy i wody, które rozpuszczają się wzajemnie nieograniczenie poniżej pewnej określonej temperatury. Nikotyna i woda okazują ograniczoną wzajemną rozpuszczalność w pewnych granicach temperatur, powyżej zaś i poniżej nich, wzajemna ich rozpuszczalność jest nieograniczona.

To samo dotyczy również rozpuszczalności substancji stałych w ciałach stałych, czyli t. zw. roztworów stałych. Zdolność wzajemnego przenikania tych substancji może być ograniczona, zależna od temperatury, lub nieograniczona, zupełna.

Każdy roztwór nienasycony można za-

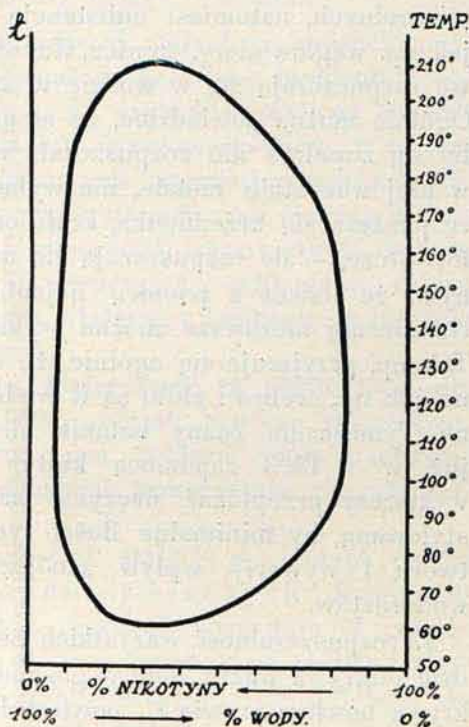


mienić na nasycony bądź przez dodanie brakującej ilości substancji rozpuszczonej, bądź przez usunięcie (np. przez odparowanie) nadmiaru rozpuszczalnika, bądź wreszcie przez oziębienie roztworu do temperatury, w której ilość substancji zawartej w roztworze wystarcza do nasycenia rozpuszczalnika.

Skoro w ten sposób dany roztwór osiągnie stan nasycenia, wtenczas dalsze jego odparowywanie, lub dalsze oziębianie wywołuje wydzielanie nadmiaru substancji z roztworu. Substancje stałe wydzielają się w tych warunkach zazwyczaj w postaci krystalicznej, stąd ów proces zowiemy procesem krystalizacji, lub też procesem przekrystalizowania.

W pewnych razach, np. podczas raptownego ochładzania w nieobecności zarodków krystalicznych, możemy przekroczyć temperaturę nasycenia i otrzymać t. zw. roztwory przesycone, przechłodzone, w których najdrobniejszy kawałek kryształu danej soli powoduje obfitą, gwałtowną krystalizację. Jeśli np. do przesyconego roztworu octanu sodowego w wodzie wprowadzić drucik platynowy, którym dotknęliśmy się kryształka octanu sodowego, wywoła on natychmiast obfitą krystalizację tej soli.

Różne ciecze wykazują w różnym stopniu zdolność rozpuszczania substancji stałych. Ze znanych nam cieczy, woda posiada w najwyższym stopniu zdolność rozpuszczania substancji



Rys. 22.  
Krzywa wzajemnej rozpuszczalności  
nikotyny i wody.



mineralnych, natomiast substancje pochodzenia organicznego, jak np. węglowodory, żywice, tłuszcze i oleje oraz ciała białkowe rozpuszczają się w wodzie w stopniu naogół nieznacznym. Ogólnie można powiedzieć, że niema takiej substancji, która by się zupełnie nie rozpuszczała w wodzie. Rozpuszczają się w niej wszystkie metale, nie wyłączając nawet szlachetnych, rozpuszcza się krzemionka, szkło oraz wszystkie minerały skałotwórcze, — ale rozpuszczają się one w stopniu tak nieznacznym, że nawet z pomocą najsubtelniejszych metod analizy chemicznej niezawsze można wykryć ich obecność w wodzie. Tak np. przyjmuje się ogólnie, że metale, zwłaszcza szlachetne, jak np. srebro i złoto są w wodzie zupełnie nierozpuszczalne. Tymczasem znany botanik niemiecki Nägeli stwierdził już w r. 1893 zapomocą kultur pewnych wodorostów, że wystarczy przepłókać naczynie srebrne lub złote wodą destylowaną, by minimalne ilości tych metali przeszły do roztworu i wywarły wpływ zabójczy na wrażliwe organizmy wodorostów.

Ta rozpuszczalność wszystkich bez wyjątku substancyj w wodzie odgrywa ważną rolę w gospodarce przyrody. Woda, pokrywa bowiem prawie  $\frac{3}{4}$  powierzchni kuli ziemskiej, a na lądzie stałym występuje na każdym kroku, działając rozpuszczająco na wszystkie substancje, z którymi się styka. Dzięki temu woda wywołuje bezustanny obieg materij mineralnych na powierzchni naszego globu, powoduje procesy wietrzenia skał, powstawania złoży soli kamiennej, gipsu, soli glauberskiej, soli potasowych, powstawanie olbrzymich pokładów kredy i wapieni i t. p. A że działania chemiczne zachodzą pomiędzy substancjami rozpuszczonymi w szybszem tempie, aniżeli pomiędzy substancjami stałymi lub gazowymi, przeto obecność wody ożywia powierzchnię naszej kuli ziemskiej, czyniąc ją terenem bardzo energicznych, przytem wprost gigantycznych procesów chemicznych. ■

Woda ożywia powierzchnię ziemi również i w ścisłym tego słowa znaczeniu, wszystkie bowiem organizmy żywe, wszystkie rośliny i zwierzęta składają się w przeważnej części z wody, a nadto karmią się wyłącznie substancjami gazowymi lub substancjami rozpuszczonymi w wodzie. Bez wody, bez jej zdolności roztwórczych nie mielibyśmy życia organicznego, — tak jak go niema na powierzchni księżyca, tego trabanta ziemi.



## 2. CIEPŁO UTAJONE ROZPUSZCZANIA.

Zjawiska rozpuszczania substancyj stałych w cieczach można w pewnej mierze przyrównać do procesów topnienia tychże substancyj. Mamy bowiem do czynienia zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku, przedewszystkiem z rozluźnieniem sił spójności, powodujących sztywność i twardość danych substancyj. Pokonanie owych sił spójności wymaga znacznego nakładu pracy, to też procesowi rozpuszczania, podobnie jak i procesowi topnienia towarzyszy pochłanianie znacznych ilości ciepła, t. zw. ciepła utajonego topnienia, względnie ciepła utajonego rozpuszczania.

Podczas procesu topnienia dostarczamy to ciepło topnienia zzewnątrz zapomocą palników, podczas procesu rozpuszczania substancja rozpuszczana sama pobiera ciepło bezpośrednio od swego otoczenia, obniżając temperaturę rozpuszczalnika.

⊗ Zjawiska rozpuszczania ciał stałych w cieczach należą przeto do kategorii zjawisk *endotermicznych*. Pomimo to zachodzą one *samorzutnie*, czyli nie wymagają od nas nakładu pracy. Stanowią one wybitny wyjątek od reguły, przytoczonej na str. 53, podług której w przyrodzie odbywać się mogą jakoby tylko procesy egzotermiczne.

Wreszcie zauważyć należy, że pochłanianie ciepła towarzyszy tylko procesom rozpuszczania ciał stałych i (czasem) ciekłych. Rozpuszczaniu gazów natomiast towarzyszy wydzielanie ciepła. ⊗

Ochładzanie rozpuszczalnika wskutek rozpuszczania w nim substancyj stałych możemy z łatwością wykazać na przykładzie saletry chilijskiej, która rozpuszcza się w wodzie dosyć szybko i obficie, co obniża znacznie jej temperaturę początkową.

Analogja procesów rozpuszczania z procesami topnienia jest nie tylko charakteru jakościowego. W wielu przypadkach istota obu tych procesów jest w gruncie rzeczy ta sama, co się uwiadcza w tem, że ciepło utajone rozpuszczania jest prawie identyczne z ciepłem utajonym topnienia tychże substancyj. Dla ilustracji przypadków tego rodzaju, przytoczono kilka danych liczbowych, zaczerpniętych z prac prof. Timofiejewa, dotyczących ciepła rozpuszczania naftalenu i kwasu benzoowego w różnych cieczach.



CIEPŁO ROZPUSZCZANIA  $Q_r$  (w Kal na kg).

	naftalenu	kwasu benzoowego
ciepło topnienia $Q_t$	-4,55	-2,34
ciepło rozpuszczania		
w benzenie	-4,44	-3,4
w eterze	— —	-2,4
w octanie etylowym	-4,10	-3,1
w alkoholu metylowym	-4,70	-3,0
w alkoholu etylowym	-4,70	-3,0
w alkoholu propylowym	-4,90	-3,4

Naogół wszakże ciepło rozpuszczania różni się bardzo znacznie od ciepła utajonego topnienia, jak to widać z następujących danych liczbowych:

CIEPŁO ROZPUSZCZANIA W WODZIE ( $Q_r$ )I CIEPŁO TOPNIENIA ( $Q_t$ ) (w Kal na kg).

	$Q_r$	$Q_t$
chlorku potasu	- 4,44	-86,0
saletry potasowej	- 8,52	-47,37
chlorku wapnia ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	- 4,31	-40,7
czterochlorku cyny ( $\text{SnCl}_4$ )	+ 29,9	-30,5

Okazuje się, że ciepło rozpuszczania jest nie tylko znacznie mniejsze od ciepła topnienia, ale czasami nawet różnego od niego znaku. Pochodzi to stąd, że procesy rozpuszczania substancji stałych w cieczach, zwłaszcza w wodzie, są natury bardzo złożonej i że oprócz zmiany stanu skupienia, prócz fizycznego przenikania i mieszania się cząstek substancji stałej z substancją rozpuszczalnika, zachodzą w nich jeszcze inne działania natury fizyko-chemicznej, działania połączone z przeciwnymi efektami cieplnymi. Do spraw tych powrócimy później, gdy będziemy rozporządzali większym zasobem doświadczenia chemicznego.

## 3. TEMPERATURY KRZEPNIĘCIA I TOPNIENIA ROZTWORÓW.

Wiadomo, że substancje chemicznie jednorodne wykazują stałe temperatury topnienia identyczne z ich temperaturami krzepnięcia. Czysta woda np. krzepnie i topi się w temperaturze  $0^\circ$ . Jeśli wszakże rozpuścić w wodzie jakąkolwiek obcą substancję, np. sól kamienną, to skutkiem tego temperatura krzepnięcia wody obniży się. Lekarz angielski Blagden stwierdził,

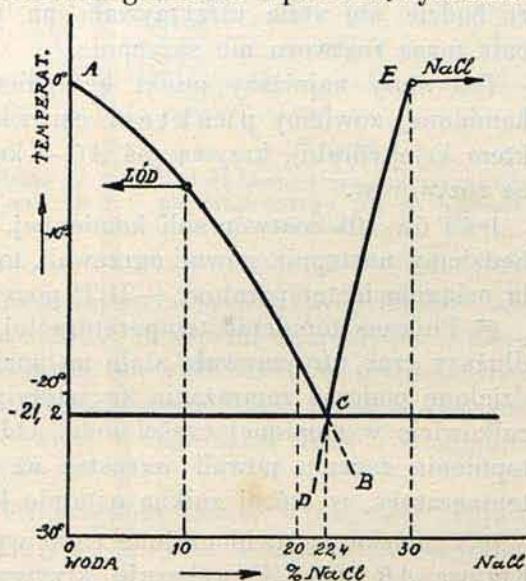
dził już w r. 1788, że w przypadku roztworów rozcieńczonych to obniżenie temperatury krzepnięcia wody jest wprost proporcjonalne do ilości rozpuszczonej w niej soli. W roztworach bardziej stężonych obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika wzrasta nieco szybciej aniżeli stężenie substancji rozpuszczonej.

Dla wody obserwowano np. następujące obniżenie temperatury krzepnięcia, wywołane rozpuszczaniem w niej coraz większych ilości soli kamiennej.

TEMPERATURY KRZEPNIĘCIA WODNYCH ROZTWORÓW  
SOLI KAMIENNEJ.

% soli kamiennej	temperatura krzepnięcia
0%	0°
5%	— 3,2°
10%	— 6,6°
15%	— 10,88°
22,42%	— 21,2°

Wyrażając powyższe stosunki graficznie w prostokątnym układzie współrzędnych, otrzymamy następujący wykres (rys. 23), którego krzywa *AB* przedstawia nam krzywą temperatur krzepnięcia wodnych roztworów soli kamiennej. Jak wynika z tego wykresu, przez rozpuszczanie wzrastających ilości soli kamiennej można obniżyć temperaturę krzepnięcia wody aż do  $-21,2^{\circ}$ , co odpowiada roztworowi, zawierającemu 22,42 gr soli na 100 gr roztworu (lub na 77,58 gr wody). Dodatek większych ilości soli nie tylko nie wywołuje



Rys. 23.

Zależność temperatur krzepnięcia roztworów soli kamiennej w wodzie od stężenia.



dalszego obniżenia temperatury krzepnięcia, lecz przeciwnie szybko ją podnosi (krzywa *DE*).

Celem należytego zrozumienia tych stosunków rozpatrzmy szczegółowo zjawiska, zachodzące w rozcieńczonych wodnych roztworach soli kamiennej. Dla przykładu weźmy np. 10% roztwór soli i zaczniemy go powoli ochładzać. Z chwilą, gdy temperatura tego roztworu spadnie do  $-6,6^{\circ}$ , pocznie on krzepnąć, t. j. zacznie się z niego wydzielać lód — i to lód całkiem czysty. Skutkiem tego stężenie roztworu względem soli wzrośnie nieco, a tem samem jego temperatura krzepnięcia nieco się obniży. W miarę wydzielania się coraz większych ilości lodu, stężenie roztworu będzie wciąż wzrastało, a tem samem temperatura krzepnięcia będzie wciąż opadała. Wreszcie z chwilą, gdy roztwór będzie zawierał 22,42% soli kamiennej, a temperatura krzepnięcia opadnie do  $-21,2^{\circ}$ , pocznie wykryształizowywać z roztworu obok lodu również i sól kamienna w tym samym stosunku ilościowym, w jakim obie te substancje znajdowały się w roztworze, t. j. w stosunku 22,42 części soli na 77,58 części lodu. Teraz temperatura roztworu będzie się stale utrzymywała na poziomie  $-21,2$ , póki cała masa roztworu nie skrzepnie.

Ten stały najniższy punkt krzepnięcia (*C*) roztworów soli kamiennej zowiemy punktem eutektycznym (lub punktem krjohydratu), krzywą zaś *AC* — krzywą krzepnięcia tychże roztworów.

Jeśli ów 10% roztwór soli kamiennej, całkowicie zamrożony, będziemy następnie powoli ogrzewali, to zauważymy, że z chwili osiągnięcia temperatury  $-21,2^{\circ}$  pocznie się on powoli topić.

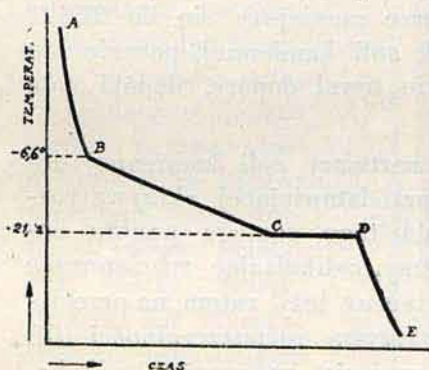
☒ Podczas topnienia temperatura tej masy będzie się przez dłuższy czas utrzymywała stale na poziomie  $-21,2$ , póki wydzielone podczas zamrażania kryształy soli nie rozpuszczą się całkowicie w stopionej części lodu. Od tej chwili temperatura topnienia zacznie powoli wzrastać aż do  $-6,6^{\circ}$ , czyli do tej temperatury, w której znikną ostatnie kryształy soli. ☒

☒ Zjawiska te uwidocznione są w wykresach na rys. 24 i 25. Krzywa *AB* (rys. 24) wskazuje krzywą ochładzania roztworu soli. Punkt *B* odpowiada temperaturze, w której krzepnięcie roztworu rozpoczyna się ( $-6,6^{\circ}$ ). Pozioma część *CD* odpowiada temperaturze eutektycznej ( $-21,2^{\circ}$ ), w której krzepnięcie się kończy. Krzywa *E<sub>1</sub>D<sub>1</sub>C<sub>1</sub>B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>* (rys. 25)



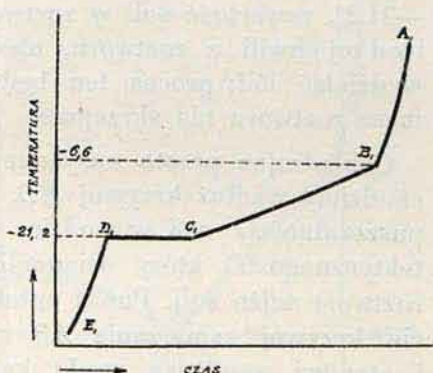
ilustruje zmianę temperatury podczas topnienia zamrożonego roztworu soli. Pozioma prosta  $D_1C_1$  odpowiada temperaturze eutektycznej ( $-21,2$ ), w której zaczyna się proces topnienia, punkt zaś  $B_1$ , odpowiada »temperaturze krzepnięcia« roztworu ( $-6,6^\circ$ ), czyli tej temperaturze, w której proces topnienia dobiega końca. ☒

☒ Porównanie wykresów zamarzania i topnienia roztworów (rys. 24 i 25) z wykresami zamarzania i topnienia czystej wody (rys. 3 str. 19) wskaże nam różnicę zachowania się substancji chemicznie jednolitych (indywidualów chemicznych) i układów chemicznie niejednolitych (mieszanin, roztworów). ☒



Rys. 24.

Zmiana temperatury podczas zamarzania 10%-go roztworu soli kamiennej.



Rys. 25.

Zmiana temperatury podczas topnienia zamrożonego 10%-go roztworu soli kamiennej.

W podobny sposób będzie się zachowywał 15%-wy roztwór soli kamiennej, z tą tylko różnicą, że pocznie on krzepnąć w temperaturze  $-10,88^\circ$ , a zestali się całkowicie w temperaturze  $-21,2^\circ$ . Roztwór zestalony pocznie się topić podczas nagrzewania w temperaturze  $-21,2^\circ$ , a całkowicie stopi się dopiero w temperaturze  $-10,88^\circ$ .

Podobnie zachowują się roztwory innych substancji zarówno w wodzie, jak i w innych cieczach. Temperatury początku ich krzepnięcia leżą naogół poniżej temperatur krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, a zawsze powyżej temperatur początku topnienia, odpowiadających punktowi eutektycznemu. Proces przeto krzepnięcia i topnienia roztworów zachodzi nie w stałej temperaturze, lecz w pewnych



granicach temperatur, mogących się rozciągać od kilku do kilkuset stopni.

Dla uzupełnienia obrazu zjawisk przedstawionych na naszym wykresie krzepnięcia (rys. 23, str. 63), rozpatrzmy jeszcze zjawiska, którym odpowiada krzywa *DE*. W tym celu przygotujmy w temperaturze  $0^{\circ}$  nasycony roztwór soli kamiennej. Jak wiadomo roztwór ten będzie zawierał na 100 części wagowych wody 35,76 części wagowych soli kamiennej, czyli będzie 26,34%-wym. Jeśli roztwór ten będziemy powoli ochładzali, to w miarę obniżania się temperatury będzie on wydzielał coraz to większe ilości soli. Wreszcie, gdy temperatura roztworu opadnie do  $-21,2^{\circ}$ , zawartość soli w roztworze zmniejszy się do 22,42% i od tej chwili z roztworu, obok soli kamiennej, pocznie się wydzielać lód; proces ten będzie trwał dopóty, dopóki cała masa roztworu nie skrzepnie.

Ochładzając przeto nasycone roztwory soli kamiennej dochodzimy wzdłuż krzywej *ED*, przedstawiającej »krzywą rozpuszczalności« soli w wodzie, do tego samego punktu eutektycznego *C*, który osiągnęliśmy, ochładzając rozcieńczone roztwory tejże soli. Punkt eutektyczny leży zatem na przecięciu krzywej zamarzania *AB* z krzywą rozpuszczalności *DE* i stanowi najniższy punkt krzepnięcia roztworów soli kamiennej w wodzie.

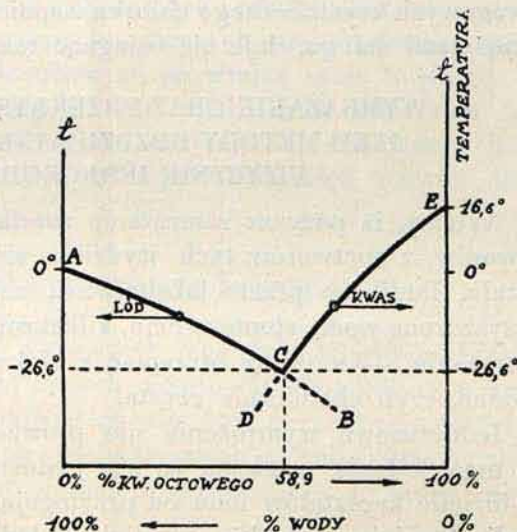
Wzdłuż krzywej krzepnięcia *AB* wydzielal się z roztworu lód, jako jedyna faza stała, wzdłuż zaś krzywej rozpuszczalności *DE* wydzielala się w stanie stałym tylko sól kamienna. W punkcie przecięcia dwu tych krzywych *C*, czyli w punkcie eutektycznym, wydzielają się z roztworu jako fazy stałe jednocześnie lód oraz sól i to w tym samym stosunku wagowym, w jakim się znajdowały w roztworze. Gdybyśmy przeto przygotowali »eutektyczny roztwór« soli kamiennej, t. j. roztwór zawierający 22,42 części soli w 77,58 częściach wody, to taki roztwór zachowywałby się tak samo, jak substancje chemicznie jednorodne, mianowicie krzepnąłby oraz topił się w tej samej temperaturze  $-21,2^{\circ}$ .

Krzywą *DE* — nazwaliśmy krzywą rozpuszczalności soli kamiennej w jej roztworze wodnym, bowiem wzdłuż tej krzywej wydzielala się jako faza stała sól kamienna. Analogicznie krzywą krzepnięcia *AB* — winniśmy nazwać krzywą rozpu-



szczalności lodu w wodnym roztworze soli kamiennej, bowiem wzdłuż tej krzywej wydziela się lód jako faza stała.

Nomenklatura ta wydaje się nam nieco dziwaczna, bowiem przywykliśmy rozpatrywać i obserwować sól kamienną jako substancję stałą, która się stapia dopiero w wysokiej temperaturze 800°. Pozorna niezwykłość tych stosunków zniknie jednak z chwilą, gdy rozpatrzmy temperatury krzepnięcia nie roztworów soli kamiennej w wodzie, lecz np. wodnych roztworów kwasu octowego. Otrzymalibyśmy wówczas diagram przedstawiony na rys. 26, którego krzywa *AB* byłaby krzywą temperatur krzepnięcia rozcieńczonych wodnych roztworów kwasu octowego, krzywa zaś *DE* krzywą temperatur krzepnięcia bardzo stężonych roztworów tegoż kwasu. Ściślej zaś rzeczy biorąc, krzywa *AB* wyrażałaby rozpuszczalność lodu w roztworze kwasu octowego, krzywa zaś *DE*—rozpuszczalność stałego kwasu octowego w octowym roztworze wody.



Rys. 26.

Wykres krzepnięcia roztworów wody i kwasu octowego.

#### MIESZANINY OZIĘBIAJĄCE.

Z tego zachowania się roztworów podczas ochładzania korzystamy zarówno w życiu codziennym, jak i w technice. A więc np., chcąc zapobiec zamarzaniu wody podczas silnych mrozów, rozpuszczamy w niej sól kamienną. W tym celu posypuje się np. solą kamienną śnieg, pokrywający szyny tramwajowe, skutkiem czego ulega on stopieniu. Podobnie podczas procesu wytapiania żelaza w wielkich piecach dodaje się do rudy żelaznej różnych substancji ziemistych w celu obniżenia temperatury topnienia powstającego żużla.

Procesy endotermiczne, zachodzące podczas topnienia mie-



szanin lodu oraz śniegu z różnemi solami, służą do otrzymywania niskich temperatur. Jeśli bowiem dodać do śniegu pewną ilość soli kamiennej, to lód zaczyna się topić, a sól się rozpuści w powstającej wodzie. Skutkiem topnienia lodu zostają pochłaniane znaczne ilości ciepła, jednocześnie zaś proces rozpuszczania soli pochłania ciepło, przez co temperatura mieszaniny obniża się dopóty, póki cała ilość soli nie rozpuści się w wodzie. Przy użyciu 28,9 części wagowych soli na 100 części śniegu, temperatura mieszaniny opadnie do  $-21,2^{\circ}$ , czyli do punktu eutektycznego. Przez zmieszanie 142,8 części wagowych krystalicznego chlorku wapniowego ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) z 100 częściami śniegu, daje się osiągnąć temperaturę  $-54,9^{\circ}$ .

#### 4. WYMRAŻANIE ORAZ PRZEKRYSTALIZOWYWANIE JAKO METODY ROZDZIELANIA MIESZANIN FIZYCZNIE JEDNORODNYCH.

Wiemy, iż podczas zamrażania rozcieńczonych wodnych roztworów, z roztworów tych wydziela się czysty lód jako faza stała. Poddając przeto jakąkolwiek, najbardziej nawet zanieczyszczoną wodę, stopniowemu, kilkakrotnie powtarzanemu wymrażaniu, — możemy otrzymać z niej wodę chemicznie jednorodną, czyli chemicznie czystą.

Jednorazowe wymrożenie nie prowadzi wprawdzie do celu, z tego jedynie względu, że nie jesteśmy w stanie dokładnie oddzielić kryształów lodu od przylegającego do nich roztworu soli. Stapiając jednakże wydzielony lód i poddając otrzymany z niego bardziej rozcieńczony roztwór soli ponownemu częściowemu wymrożeniu, otrzymujemy lód prawie całkowicie pozbawiony soli.

Tą drogą częściowego wymrażania możemy rozdzielać roztwory właściwe na ich składniki, pozbawione wszelkich obcych domieszek.

W inny nieco sposób postępujemy celem rozdzielania mieszanin substancyj stałych, wykazujących różną rozpuszczalność, np. mieszaniny saletry potasowej z solą kamienną. W tym celu przygotowujemy nasycony wodny roztwór mieszaniny tych soli w temperaturze wyższej od pokojowej, np. w  $100^{\circ}$  i roztwór ten powoli ochładzamy. Ze względu na to, iż rozpuszczalność saletry w wodzie zmienia się wraz z temperaturą w stopniu bardzo znacznym (w 100 gr wody w temp.  $0^{\circ}$  — 13,14 gr, a