

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° 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° — 13,14 gr, a

w 100° — 246,2 gr), natomiast rozpuszczalność soli kamiennej w stopniu nieznacznym, przeto podczas ochładzania pomienionego roztworu wydzieli się z niego przede wszystkim saletra, w roztworze zaś pozostanie sól kamienna. Powtarzając ten proces i poddając wydzieloną saletrę ponownemu przekrystalizowaniu z czystej wody, możemy otrzymać saletrę w stanie zupełnie czystym, bowiem nowy roztwór będzie całkowicie nienasycony względem soli kamiennej, — przesycony zaś względem saletry.

Wymrażanie roztworów zarówno jak i przekrystalizowywanie substancji stałych z roztworów gorących stanowi jedną z najważniejszych metod, stosowanych na wielką skalę w praktyce chemicznej laboratoryjnej, w celu rozdzielania mieszanin fizycznie jednorodnych oraz w celu otrzymywania substancji chemicznie jednorodnych, pozbawionych wszelkich obcych domieszek.

5. TEMPERATURY WRZENIA ROZTWORÓW.

Przez rozpuszczenie w cieczach chemicznie jednorodnych jakichkolwiek substancji obcych nielotnych, temperatury wrzenia tych cieczy nie ulegają obniżeniu, lecz przeciwnie podwyższają się. W roztworach rozcieńczonych to podwyższenie ich temperatur wrzenia jest wprost proporcjonalne do ilości substancji rozpuszczonych.

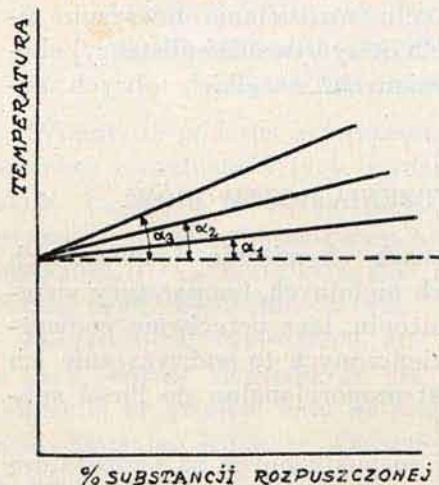
Wpływ jednakże substancji rozpuszczonych na temperaturę wrzenia roztworów jest naogół znacznie mniejszy od wpływu tychże substancji na temperaturę krzepnięcia ich roztworów. Wynika to bezpośrednio z danych liczbowych dla wodnych roztworów soli kamiennej (NaCl), które są przytoczone w poniższej tabelce.

TEMPERATURY WRZENIA WODNYCH ROZTWORÓW SOLI KAMIENNEJ.

% NaCl	t_w
0	100°
1	$100,17^{\circ}$
2	$100,35^{\circ}$
5	$100,87^{\circ}$
10	$101,75^{\circ}$

Ten wpływ substancji rozpuszczonych na podniesienie temperatury wrzenia cieczy możemy okazać doświadczalnie na przykładzie wody, w której rozpuszczono pewną ilość zwykłej saletry chilijskiej. Jak widzimy, dodatek saletry podwyższa bardzo nieznacznie temperaturę wrzenia wody, przyczem daje się zauważyć, iż osiągnięta początkowo temperatura wrzenia nie pozostaje stała lecz powoli wzrasta, wskutek tego, że podczas wrzenia część wody ulatnia się pod postacią pary, a pozostały roztwór staje się coraz bardziej stężony.

Różne substancje wpływają w różnym stopniu na temperaturę wrzenia wody oraz innych rozpuszczalników. Że zaś wpły-



Rys. 27.

Wpływ dodatków substancji rozpuszczonych na temperaturę wrzenia roztworów.

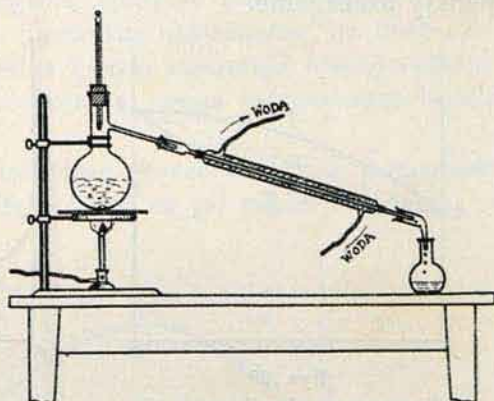
wy te są dla roztworów rozcieńczonych wprost proporcjonalne do ilości substancji rozpuszczonej (rys. 27), przeto ów współczynnik proporcjonalności jest różny dla różnych substancji. Nadmienić należy, że dodatek substancji lotnych do cieczy może w różny sposób wpływać na ich temperaturę wrzenia. W przeważnej ilości przypadków podwyższa on owe temperatury podobnie jak dodatek substancji stałych, nielotnych—w niektórych wszakże razach może owe temperatury również i obniżać.

6. ROZDZIELANIE ROZTWORÓW ZAPOMOCĄ ODPAROWYWANIA ORAZ DESTYLACJI.

Chcąc wydobyć z roztworu soli kamiennej lub z roztworu jakiejkolwiek innej substancji nielotnej, samą tę substancję nielotną, wystarczy odparować roztwór, czyli usunąć z niego rozpuszczalnik zapomocą ogrzewania. Jeśli wszakże chodzi o to by dany roztwór rozdzielić na oba jego składniki, t. j. na rozpuszczalnik oraz na substancję w nim rozpuszczoną, wówczas

roztwór ten poddajemy procesowi t. zw. destylacji, polegającej na tem, iż daną ciecz doprowadzamy do wrzenia, a wydzielającą się z niej parę skraplamy w chłodnicy i zbieramy w odbieralniku (rys. 28). Doprowadziwszy proces ten do końca, otrzymamy w kolbie destylacyjnej substancję nie-lotną, w odbieralniku zaś lotny rozpuszczalnik.

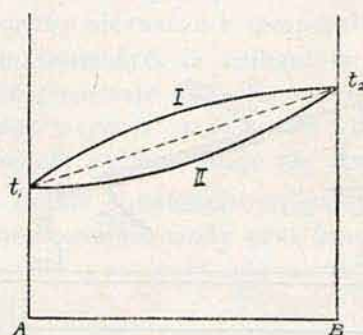
Podobnie jak zapomocą wymrażania, tak samo i zapomocą destylacji można zatem rozdzielać roztwory na ich części składowe.



Rys. 28.
Destylacja cieczy zapomocą
chłodnicy Liebigha.

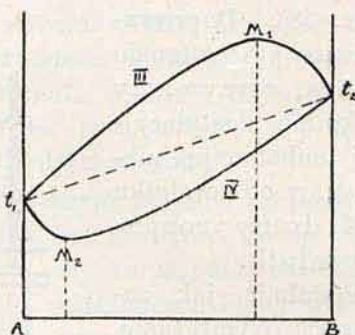
Rozdzielanie to jest proste i zupełne w wypadku roztworów substancyj stałych w cieczach, natomiast bardziej zawile wtedy, gdy chodzi o rozdzielanie zapomocą destylacji roztworów cieczy w cieczach. W szczególności zaś, rozdzielanie zapomocą destylacji roztworów substancyj lotnych (np. wodnego roztworu alkoholu) przedstawia znaczne trudności techniczne, a przytem niezawsze daje się skutecznie ilościowo. Zależy to mianowicie od kształtu jaki posiadają krzywe temperatur wrzenia mieszanin dwóch cieczy. Jeśli bowiem utworzymy z dwóch cieczy A i B , o temperaturze wrzenia t_1 oraz t_2 , ciągly szereg mieszanin, to temperatury ich wrzenia będą leżały na krzywej, łączącej punkty t_1 i t_2 . Kształt tej krzywej może być jednak bardzo różny. Mianowicie może ona przebiegać powyżej lub poniżej prostej łączącej punkty t_1 i t_2 w ten sposób, że wszystkie jej punkty będą leżały poniżej t_2 oraz powyżej t_1 (krzywe I i II, rys. 29), lub też może posiadać przebieg tego rodzaju, iż część jej punktów będzie leżała powyżej t_2 , (krzywa III, rys. 30), lub też poniżej t_1 (krzywa IV). W pierwszym przypadku mieszaniny cieczy A i B wykazują maksimum temperatury wrzenia (M_1), w drugim zaś minimum temperatury wrzenia (M_2).

Mieszaniny cieczy, których krzywe temperatur wrzenia nie wykazują ani maksimum ani minimum, zachowują się podczas destylacji inaczej, aniżeli mieszaniny wykazujące tego rodzaju punkty szczególne.



Rys. 29.

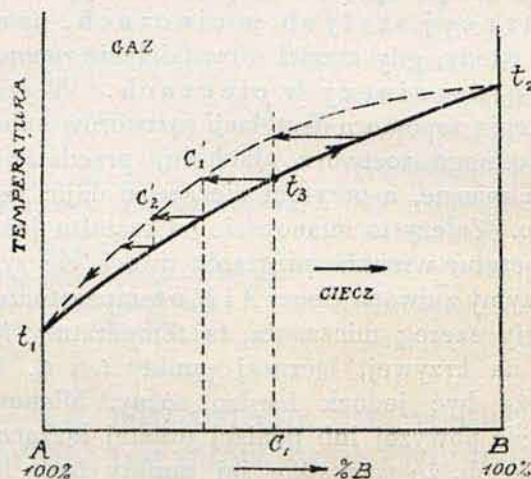
Krzywe wrzenia mieszanin cieczy nie wykazujące maksimum ani minimum (I i II).



Rys. 30.

Krzywe wrzenia mieszanin cieczy wykazujące maksimum (III) albo minimum (IV).

Rozpatrzmy przebieg destylacji w mieszaninach pierwszej kategorii. Mieszanina o składzie C_1 i temperaturze wrzenia t_3



Rys. 31.

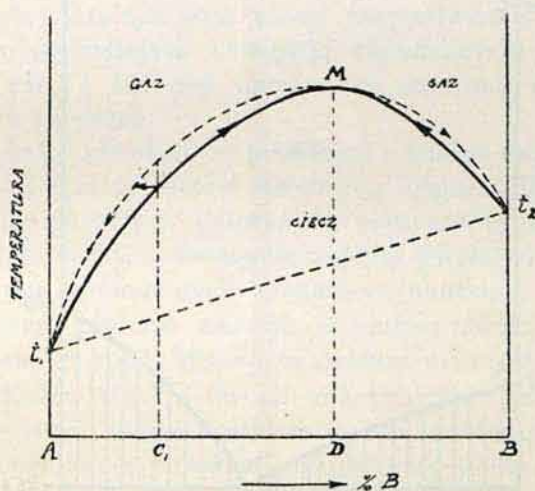
Wykres przebiegu destylacji mieszaniny dwóch cieczy lotnych w wypadku nieobecności maksimum lub minimum krzywej wrzenia.

(rys. 31) będzie dawała podczas destylacji parę naogół bogatszą w lotniejszy składnik A, dajmy nato parę o składzie C_1' .

W miarę przeto postępu destylacji skład cieczy pozostającej w kolbie będzie się przesuwiał w kierunku *B*, czyli będzie się wzbogacał w składnik mniej lotny.

☒ Zbierając więc oddzielnie destylat lotny i frakcje mniej lotne, możemy rozdzielić pierwotną mieszaninę na dwie części (frakcje), z których jedna będzie zawierała więcej składnika A aniżeli pierwotna mieszanina, druga zaś zawierać będzie więcej składnika B. ☒

Ponawiając przeto wielokrotnie proces destylacji mieszaniny C_1 , możemy ją całkowicie rozłożyć na jej części składowe.



Rys. 32.

Wykres przebiegu destylacji mieszaniny dwóch cieczy lotnych, wykazujący maksimum na krzywej temperatur wrzenia.

W przeciwieństwie do tego, mieszanina C_1 układu cieczy A i B , wykazującego maksimum temperatury wrzenia (rys. 32), daje się rozdzielić na jeden tylko z czystych składników A oraz na mieszaninę D , odpowiadającą owemu maksimum temperatury wrzenia.

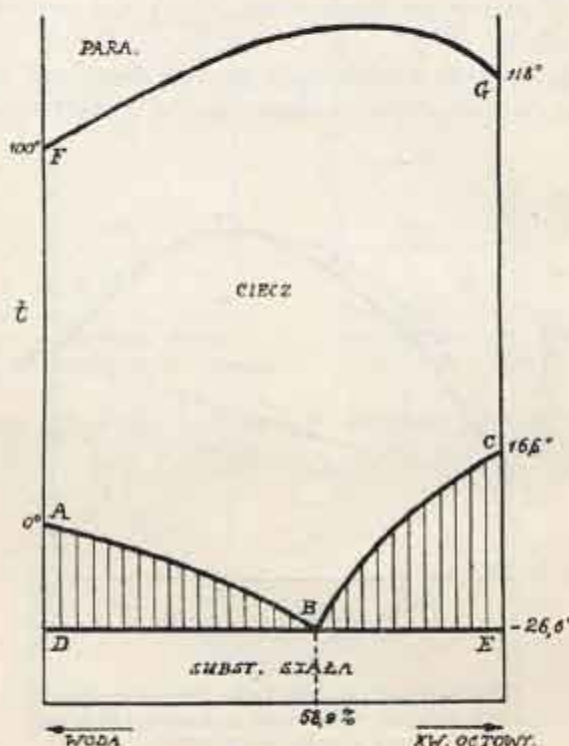
Uzupełniając podane uprzednio diagramaty temperatur wrzenia mieszanin dwóch substancyj lotnych A i B wykresami ich temperatur krzepnięcia i topnienia, otrzymamy ogólne diagramaty tych układów, wyrażające zależność ich stanów równowagi fazowej od dwóch czynników, a mianowicie od składu mieszaniny C oraz od temperatury t . W przypadku mieszanin wody

i kwasu octowego otrzymalibyśmy następujący wykres stanów równowagi fazowej (rys. 33), na którym oznaczają:

AB i *BC* — krzywe temperatur krzepnięcia

DE — prostą eutektyczną,

FG — krzywą temperatur wrzenia.



Rys. 33.

Całkowity wykres równowag fazowych w układzie, składającym się z wody i kwasu octowego.

Chcąc wyrazić jeszcze wpływ ciśnienia na stany równowagi fazowej, otrzymalibyśmy zamiast wykresu w płaszczyźnie bryłowy model przestrzenny.