

Rozpuszczalność wapna w wodzie i w roztworach sacharozy.

Sur la solubilité de la chaux dans l'eau et les solutions
de saccharose.

(Otrzymano 29.XI.1935 r.).

Rozpuszczalność wapna w *wodzie* była przedmiotem badań Herzfelda, Mabena, Guthrie'go. Rozpuszczalność ta jest wogóle nieznaczna (w 20° ok. 0,12 g CaO w 100 cm³), a ze wzrostem temperatury—spada. Oddawna było wiadomo, że w *roztworach sacharozy* rozpuszczalność wapna jest znacznie większa, co tłumaczono powstawaniem rozpuszczalnych w wodzie cukrzanów wapniowych. Ścisłejsze badania, dotyczące rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w zależności od różnych czynników, wykonane były przez Claassena¹⁾. Na zasadzie licznych pomiarów autor ten doszedł do następujących wniosków: 1) rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy maleje ze wzrostem temperatury, 2) wzrasta ze wzrostem stężenia sacharozy, 3) zależy od ilości dodanego wapna, wzrastając (do pewnych granic) ze zwiększeniem nadmiaru wapna, 4) przy użyciu suchego tlenku wapnia przechodzi do roztworu więcej wapna, aniżeli przy użyciu wodorotlenku. Przyjęty do niedawna powszechnie pogląd, dopatrujący się przyczyny zwiększonej rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w powstawaniu rozpuszczalnych cukrzanów wapniowych, został w ostatnich latach zaatakowany przez van Akena²⁾, który neguje wpływ chemiczny reakcji tworzenia się cukrzanów i tłumaczy rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy adsorpcyjną peptyzacją silnie rozproszonego układu CaO (otrzymanego przez wypalenie CaCO₃)³⁾, w której sacharoza odgrywa rolę peptyzatora i stabilizatora. Podobną opinię wypowiada Dědek⁴⁾.

Saalmann⁵⁾ zajmuje stanowisko pośrednie.

Oryginalny punkt widzenia zajmuje Dubourg⁶⁾, który, pozostając na gruncie chemicznego rozumienia procesu, tłumaczy pewne anomalje, występujące przy rozpuszczaniu wapna w roztworach sacharozy, przypuszczeniem o powstawaniu na powierzchni cząstek rozpuszczanego wapna powłoczki nieprzepuszczalnego cukrzanu trójwapniowego, znajdującego się w równowadze z rozpuszczalnymi cukrzanami w roztworze.

Nie negując możliwości wpływu zjawisk koloidalnych, jako towarzyszących rozpuszczaniu się wapna w roztworach sacharozy, nie mogliśmy

pogodzić się ze skrajnym stanowiskiem, zajętem przez v. A k e n a i D ě d e k a, pozostając w przeświadczeniu, że w procesie rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy pierwszorzędną rolę odgrywać musi chemiczna reakcja tworzenia się cukrzanów. Sacharoza jest niewątpliwie kwasem, choć niezwykle słabym (stała dysocjacji $K_{20} = \text{ok. } 2 \cdot 10^{-13}$ *). Rozpuszczanie się wapna w roztworach sacharozy winno być zjawiskiem, analogicznem do rozpuszczania się trudno rozpuszczalnych w wodzie zasad w roztworach słabych kwasów. Odchylenia od najprostszej zasady, według której ilość rozpuszczonej zasady winna być w prostym stosunku do ilości użytego kwasu, mogła, jak się nam zdawało, znaleźć wytłumaczenie w niezwyklej słabości sacharozy jako kwasu.

Badania więc nasze miały głównie na celu przekonanie się, w jakiej mierze w zjawisku rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy bierze udział reakcja powstawania cukrzanów. Badania nasza rozpoczęliśmy od serii doświadczeń, dotyczących rozpuszczalności wapna w czystej wodzie. Dla ścisłości zaznaczamy, że wszystkie doświadczenia, opisane w pracy niniejszej, wykonane były z *wodorotlenkiem wapniowym*, używanym w postaci mleka wapiennego, o ściśle oznaczonej (metodą fenolową) zawartości CaO, właściwie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wapno, używane przez nas, było bardzo czystym CaO, wypalonym z marmuru, o nieznacznej domieszce CaCO_3 .

1. Rozpuszczalność wapna w wodzie.

Do oznaczania rozpuszczalności wapna w wodzie posługiwaliśmy się prostą aparaturą, powszechnie do tego celu stosowaną, składającą się z kolby z energicznie działającym mieszadłem, z której zapomocą sprężonego powietrza można było wypychać pewną ilość cieczy z zawiesiną wapna do lejka, umieszczonego (narówni z kolbą) w termostacie, i odcedzać pod zmniejszonym ciśnieniem do naczynia, umieszczonego w lodzie. Na 100 cm^3 mieszaniny używaliśmy 1 g CaO w postaci mleka wapiennego. Rozpuszczalność ustala się po upływie 1—2 godzin.

Oznaczenia zostały wykonane w temperaturach: 0° , 20° , 40° , 60° i 80° . Dla otrzymanych roztworów wapna oznaczano też p_H (w 20°) przy użyciu precyzyjnego potencjometru.

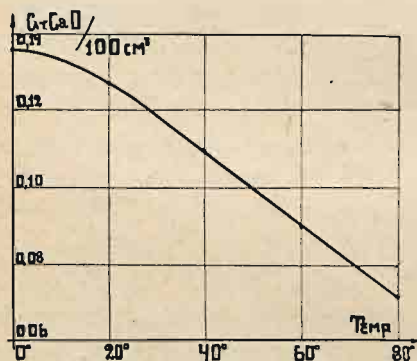
Wyniki zestawione są w tabl. 1 i na wykresach: rys. 1 (zależność rozpuszczalności od temperatury) i rys. 2 (zależność p_H od stężenia wapna). Na tym wykresie przerysowano krzywą p_H roztworów NaOH, zapożyczoną z pracy K. S m o l e ń s k i e g o i W. K o z ł o w s k i e g o ¹⁾.

*) Potwierdziliśmy to raz jeszcze w pracy, ogłoszonej niedawno wspólnie z p. Wł. K o z ł o w s k i m.

T a b l i c a 1.

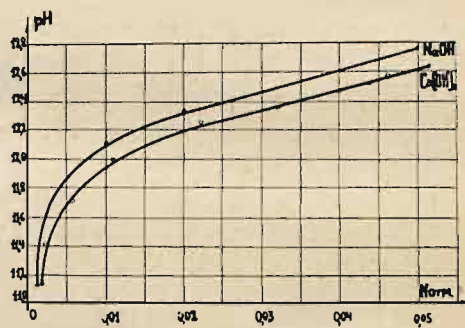
Rozpuszczalność wapna w wodzie w zależności
od temperatury.

Tempe- ratura	Rozpuszczalność		p_{H2O} roztworu
	g CaO w 100 cm ³	g równo- ważników w litrze	
0°	0,136	0,049	12,61
20°	0,127	0,046	12,56
40°	0,110	0,039	12,47
60°	0,089	0,032	12,37
80°	0,072	0,026	12,32



Rys. 1.

Rozpuszczalność wapna w wodzie
w zależności od temperatury.



Rys. 2.

Zależności p_H od stężenia $Ca(OH)_2$ i $NaOH$.

Znalezione przez nas rozpuszczalności nie różnią się — w granicy błędów doświadczalnych — od znalezionych dawniej przez innych autorów (Maben, Guthrie). Z wykresu rys. 2 widzimy, że $Ca(OH)_2$ jest zasadą, wyraźnie słabszą od $NaOH$.

Rozpuszczalność wapna w roztworach $NaOH$. Tabl. 2 podaje rozpuszczalność (w 20°) wapna w roztworach $NaOH$ o stężeniach: 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 i 0,5 normalnych. Zawartość CaO w roztworze oznaczano: 1) ze wzrostu alkaliczności roztworu i 2) bezpośrednio przez mianowanie mydłem, znajdując zgodne dla obydwóch metod wyniki.

Ze wzrostem stężenia $NaOH$ rozpuszczalność wapna znacznie spada, dochodząc w 0,5 n $NaOH$ do około 5% rozpuszczalności w czystej wodzie.

T a b l i c a 2.

Rozpuszczalność wapna w roztworach NaOH (w 20%).

	H ₂ O:	NaOH:				
		0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,2 n	0,5 n
p_H pierwotnego roztworu NaOH	—	12,34	12,74	13,06	13,24	13,59
p_H roztworu wapna	12,54	12,50	12,74	12,98	13,19	13,54
Rozpuszczalność g CaO/100 cm ³	0,127	0,087	0,061	0,030	0,014	0,006
Iloczyn rozpuszczalności	$1342 \cdot 10^{-6}$	$834 \cdot 10^{-6}$	$1030 \cdot 10^{-6}$	$878 \cdot 10^{-6}$	$684 \cdot 10^{-6}$	$684 \cdot 10^{-6}$

Ten spadek rozpuszczalności znaleźć może najprostsze wytłumaczenie we wzroście stężeń jonów OH', co w myśl zasady „stałego iloczynu rozpuszczalności“ prowadzić musi do zmniejszenia stężenia jonów Ca".

Iloczyny rozpuszczalności, obliczone jako: $[Ca'] \times [OH']$, podane są w tabl. 2.

II. Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy.

A priori można było przewidzieć, iż zjawisko rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy, zachodzące w układzie: *woda-sacharoza-wapno* [zawiesina Ca(OH)₂], musi być wielce złożone, trudne do należytego zbadania, a tembardziej do wytłumaczenia.

Mamy tu do czynienia z układem dwufazowym, w którym najistotniejsze procesy zachodzą na powierzchni zetknięcia faz lub w błonie, otaczającej cząstki wapna. Szybkość takich procesów i dojście ich do stanu równowagi zależą od wielu czynników, które winny być brane pod uwagę.

Samo chemiczne zjawisko tworzenia się soli wapna z sacharozą (cukrzanów) nie jest też proste, zarówno z tej racji, że sacharoza jest kwasem niezmiernie słabym, jako też i z tego powodu, że według dotychczas powszechnie przyjętego poglądu — sacharoza może tworzyć z wapnem różne cukrzany, o różnej liczbie cząstek wapna na cząsteczkę sacharozy; jedne z nich (cukrzany jedno- i dwuwapniowy) uważane są za dobrze rozpuszczalne w wodzie, inne (cukrzan trójwapniowy) za bardzo trudno rozpuszczalne.

Otrzymywanie poszczególnych cukrzanów w czystym, indywidualnym stanie jest bardzo trudne, tak, iż nie są one dostatecznie zbadane.

Wreszcie w omawianym układzie mogą zachodzić zjawiska koloidalne. Cząstki zawiesiny Ca(OH)₂ są bardzo silnie rozproszone i za-

pewne zdolne do przechodzenia w stan koloidalnego roztworu. Jest też rzeczą wysoce prawdopodobną, że w roztworze cukrzanów mamy do czynienia z cząstkami koloidalnymi.

Na silnie rozwiniętej powierzchni zetknięcia cząstek zawiesiny Ca(OH)_2 z roztworem cukrzanów mogą zachodzić procesy powierzchniowe, np. adsorpcja i t. p. Ta wielka złożoność zjawiska wymagać będzie licznych, z różnych stron i z różnych punktów widzenia podejmowanych badań, zanim uda się dojść do wystarczającego wytłumaczenia. Pośpieszne wnioski i przedwczesne uogólnienia w takich sprawach nie są godne polecenia.

1) *Równowaga w układzie: wapno-woda-cukier.* Sprawą pierwszą, która winna być poddana dokładnemu zbadaniu, jest pytanie, czy przy zachowaniu wszystkich jednakowych warunków dochodzimy po dostatecznie długim czasie zawsze do tego samego stanu równowagi i jaki jest czas, potrzebny w poszczególnych przypadkach do osiągnięcia równowagi. Niestety, w pierwszej części naszych badań, których wyniki tu podajemy, niezawsze w dostatecznej mierze liczyliśmy się z dojściem układu do stanu równowagi.

Poniżej podajemy pewne wyniki, dotyczące sprawy szybkości rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy, uważamy je jednak za fragmentaryczne i mamy zamiar powrócić do tej sprawy w dalszych badaniach.

2) *Szybkość rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy.* Szybkość ta, jak wogóle szybkość procesów, zachodzących między dwiema fazami, zależy przede wszystkim od wielkości powierzchni zetknięcia, a więc od powierzchni cząstek Ca(OH)_2 . Ta znów zależy: 1) od stopnia rozproszenia (powierzchni właściwej) cząstek i 2) od absolutnej ilości Ca(OH)_2 , przypadającej na pewną objętość roztworu.

W miarę biegu rozpuszczania szybkość rozpuszczania się winna spadać, głównie z dwóch powodów: 1) powierzchnia cząstek ulega stopniowemu zmniejszeniu, 2) roztwór stopniowo zbliża się do równowagi i różnica napięć reakcyjnych (np. różnica stężeń jonów wodorotlenowych) spada, dążąc do zera. Dalszym ważnym czynnikiem, wpływającym na szybkość, a powszechnie znanym, będzie w każdym momencie stopień wyrównania napięć reakcyjnych w fazie ciekłej, a więc energia mieszania.

We wszystkich dotychczasowych doświadczeniach stosowaliśmy stale to samo mieszanin, o znacznej a stałej liczbie obrotów. Ważnym czynnikiem winna być temperatura.

Wreszcie czynnikiem dużej wagi, z różnych względów, winno być stężenie sacharozy.

Z dotychczasowych naszych badań wynika, że czas, potrzebny do ustalenia się równowagi, może być różny, w pewnych przypadkach względnie długi (do 3—4 godzin), w innych — krótki (poniżej 1 godz.). Czas rozpuszczania przedłuża się: ze wzrostem stężenia sacharozy, z obniżeniem temperatury. Jest rzeczą godną uwagi, że już po upływie 5 min. rozpuszcza się zwykle 85—95% ogólnej ilości, zdolnej do przejścia do roztworu, przyczem dalszy przyrost zachodzi powoli. To, co tu było powiedziane, dotyczy badań w temperaturze: 0°, 20°, 40° i stężeń sacharozy od 1,5 g/100 cm³ do 36 g/100 cm³. W temperaturach wyższych, w 60° i 80°, przy niższych stężeniach sacharozy (6—18 g w 80°) rozpuszczalność dochodzi do maksimum już po upływie ok. 5 min., gdy rozpuszczanie przedłużać, zachodzi przytem *spadek rozpuszczalności*; wobec wysokich jednak stężeń sacharozy (30—36 g w 80°) i tu zachodzi wzrost rozpuszczalności.

Są to wszystko bardzo ciekawe fakty, na które zwracamy uwagę czytelnika. Próbę wytłumaczenia odkładamy do wykonania specjalnych w tej sprawie badań.

3. *Wpływ nadmiaru wapna na rozpuszczalność*. Jest to fakt, znany od dawna (Claassen) i potwierdzony przez kilku badaczy (ostatnio Dubourg), że rozpuszczalność wapna wzrasta ze zwiększaniem nadmiaru wapna, użytego do rozpuszczania.

Z badań, wykonanych przez nas dotychczas, wynika, że w miarę używania coraz to większego nadmiaru wapna, rozpuszczalność wzrasta coraz to słabiej i przy pewnym nadmiarze ustala się. Ilość wapna, przy której zachodzi ustalenie się rozpuszczalności, zależy od stężenia sacharozy i da się w przybliżeniu wyrazić, jako odpowiadająca stosunkowi wagowemu wapna (CaO) do sacharozy, równemu około 1:2.

Przyrost rozpuszczalności w granicach stosunku 1:6 do 1:2 wynosi (w 20°, dla stężeń sacharozy 6—18 g) około 20—30%.

Do stałej rozpuszczalności dochodzi się wtedy, kiedy ilość rozpuszczonego wapna w stosunku do użytego jest dostatecznie niska, np. nie przekracza 20%. Ten wielce ciekawy wpływ nadmiaru wapna może znaleźć różne wytłumaczenia. Jednym z nich byłoby przypuszczenie, iż po rozpuszczeniu pewnej części wapna powierzchnia cząstek wodorotlenku wapniowego staje się „nieaktywną”; Dubourg przypuszcza, że ta „nieaktywność” pochodzi z utworzenia powłoczki nierozpuszczalnego cukrzanu trójwapniowego.

Sprawa ta wymaga dalszych, obszerniejszych badań, do których obecnie przystąpiliśmy.

4. *Wpływ stężenia sacharozy i temperatury*. Głównie nasze doświadczenia dotyczą zależności rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy i od temperatury. Zbadaliśmy stężenia sacharozy $C_s = 1,5, 3, 6, 12$,

18, 24, 30, 36 g w 100 cm³ i temperatury: 0, 20, 40, 60 i 80°. Nie mając jeszcze przed wykonaniem tych badań dostatecznych danych, dotyczących wpływu czasu rozpuszczania i nadmiaru użytego wapna, stosowaliśmy przeważnie czas równy 60 min. i stosunek wapna do sacharozy: dla doświadczeń w 0° i w 20° równy 1:3 (około 2 moli CaO na 1 mol sacharozy) i w 40°, 60° i 80° — 1:6 (ok. 1 mola CaO na 1 mol sacharozy).

Nie we wszystkich doświadczeniach doszliśmy do maksimum rozpuszczalności; dotyczy to szczególnie rozpuszczalności w 0°, kiedy ilość rozpuszczonego wapna wynosiła powyżej 50% ilości użytego.

Doświadczenia wykonywaliśmy w aparaturze, wskazanej w jednym z poprzednich rozdziałów. Jako wapna, używaliśmy we wszystkich doświadczeniach mleka wapiennego o ściśle oznaczonej zawartości CaO. Przygotowywaliśmy większą ilość takiego mleka; przed rozpoczęciem doświadczeń przez czas pewien było ono przechowywane, lżby „dojrzało”, doszło do stałego stopnia rozproszenia cząstek, które wtedy przez czas względnie długi nie ulega zmianie.

Potrzebną ilość roztworu sacharozy o znanym stężeniu i potrzebną ilość mleka wapiennego, jedno i drugie tak obliczone, ażeby po zmieszaniu ich otrzymać potrzebne

T a b l i c a 3.

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od temperatury i od stężenia sacharozy CaOg/100 cm³.

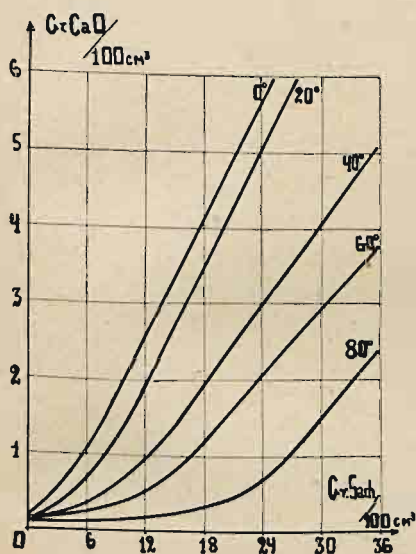
Stężenie sacharozy g/100 cm ³	T e m p e r a t u r a				
	0°	20°	40°	60°	80°
0,0	0,136 $p_H = 12,61$	0,127 12,56	0,110 12,47	0,089 12,37	0,072 12,32
1,5	0,253 $p_H = 12,63$	0,176 12,49	0,133 12,28	0,119 12,29	
3,0	0,477 $p_H = 12,65$	0,281 12,50	0,201 12,30	0,146 12,25	
6,0	1,173 $p_H = 12,61$	0,661 12,50	0,311 12,25	0,213 12,17	0,131
12,0	2,539 $p_H = 12,60$	1,970 12,50	0,937 12,26	0,423 12,18	0,205
18,0	4,141 $p_H = 12,62$	3,554 12,50	1,943 12,27	1,169 12,17	0,357
24,0	5,207 $p = 12,60$	5,154 12,51	2,825 12,28	1,978 12,23	0,591
30,0		6,967 $p_H = 12,50$	4,162 12,26	3,062 12,20	1,415
36,0			5,216 $p_H = 12,26$	3,729 12,21	2,502

stężenie sacharozy i wapna, wstawiano do termostatu i przetrzymywano przez czas, potrzebny do przyjęcia temperatury; poczem szybko je mieszano i rozpoczynano rozpuszczanie.

Przy odciedzaniu roztwory o większym stężeniu sacharozy (powyżej 24 g w 100 cm³) szczególnie w niskich temperaturach (0°, 20°), cedziły się bardzo wolno.

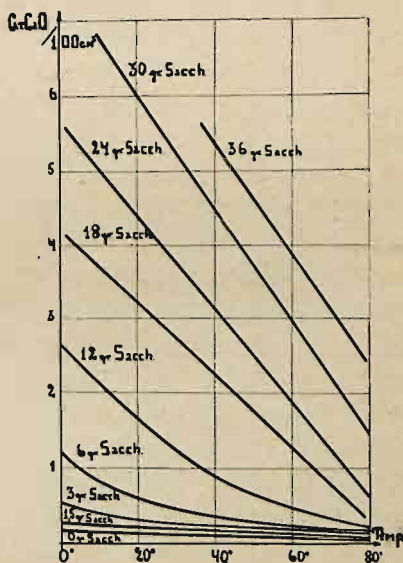
W przesączu oznaczano zawartość wapna mianowaniem wobec oranżu metyloвого i polaryzacją (po uprzednim zobojętnieniu). Rezultaty wyrażamy wszędzie według zwyczaju, przyjętego w chemii cukrowniczej, w gramach CaO w 100 cm³. Dla otrzymanych roztworów oznaczano też dokładnie p_H w 20°.

Główne wyniki podajemy w tabl. 3 i w postaci dwóch wykresów (rys. 3 i rys. 4), z których pierwszy ilustruje *zależność rozpuszczalności od stężenia sacharozy*, a drugi — od *temperatury*.



Rys. 3.

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od stężenia sacharozy.



Rys. 4.

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy w zależności od temperatury.

Krzywe tych wykresów zostały graficznie poprawione; dotyczy to głównie wykresu rys. 4.

Z danych tych dochodzimy przede wszystkim do stwierdzenia raz jeszcze znanego już faktu, iż między stężeniem rozpuszczonego wapna i sacharozy nie ma stałego stosunku, jakby to miało miejsce dla zwykłych soli. Stosunek ten waha się w szerokich granicach i jest zależny zarówno od temperatury, jak i od stężenia sacharozy. Tablica 4 podaje stosunek moli CaO do moli sacharozy w poszczególnych przypadkach; waha się on od 1,42 do 0,11.

T a b l i c a 4.

Rozpuszczalność wapna w zależności od temperatury i stężenia sacharozy.

Stosunek: mol CaO/mol sacharozy.

Stężenie sacharozy g/100 cm ³	T e m p e r a t u r a				
	0°	20°	40°	60°	80°
1,5	1,03	0,71	0,54	0,48	—
3,0	0,97	0,56	0,41	0,30	—
6,0	1,19	0,67	0,32	0,21	0,13
12,0	1,29	0,96	0,48	0,21	0,11
18,0	1,40	1,20	0,66	0,40	0,12
24,0	1,32	1,31	0,71	0,48	0,15
30,0	—	1,42	0,85	0,60	0,29
36,0	—	—	0,88	0,61	0,42

Stosunek ten wzrasta ze spadkiem temperatury, dochodząc w 0° do 1,0 — 1,4. W każdej temperaturze stosunek ten jest wyższy przy dużych stężeniach sacharozy.

Z wykresu rys. 3 zauważyć można, że w niskich temperaturach krzywa zależności rozpuszczalności od stężenia sacharozy bardziej zbliża się do prostej. Ogólny jednak charakter danych jest tak zakrzywiony, iż można zwątpić w chemiczny charakter oddziaływania sacharozy — kwasu, na wapno — zasadę, i szukać wytłumaczenia w zjawiskach fizyko-chemicznych, np. koloidalnych, jak to uczynili v. Aken i Dědek.

5) *Próba wytłumaczenia zależności rozpuszczalności wapna od temperatury i od stężenia sacharozy.* W tym stanie rzeczy, nie mogąc pogodzić się z założeniem, że w rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy jej kwasowy charakter miałby pozostać bez wpływu, doszliśmy do następującej koncepcji.

Podczas rozpuszczania silnych zasad, bardzo trudno lub trudno rozpuszczalnych w wodzie, w roztworze kwasów (z którymi dają one rozpuszczalne sole) przy użyciu nadmiaru zasady rozpuszczanie się zasady trwać winno póty, póki p_H powstającego roztworu nie zrówna się z p_H roztworu danej zasady w wodzie (w danej temperaturze).

Jeżeli do rozpuszczania używamy mocnego kwasu, np. solnego, którego sole z mocnymi zasadami posiadają $p_H = 7$, to utworzy się, niezależnie od stężenia kwasu, obojętna sól, poczem rozpuści się jeszcze pewna ilość zasady aż do osiągnięcia wskazanego p_H .

Jeżeli mamy do czynienia ze słabymi kwasami, np. z octowym, których sole t. zw. „obojętne“ posiadają p_H ok. 9,0, i jeżeli p_H roztworu zasady w wodzie jest wysokie, np. 12,5, to również utworzy się, nieza-

leżnie od stężenia kwasu, sól t. zw. „obojętna“ i rozpuści się jeszcze pewna ilość zasady. Jeżeli jednak mamy do czynienia z tak niezwykle słabym kwasem, jakim jest sacharoza ($K = 2 \cdot 10^{-13}$), która może dawać z silną zasadą sole o p_H powyżej p_H roztworu tej zasady w wodzie, to rozpuszczalność zasady w sacharozie winna się zatrzymać po dojściu do tego ostatniego p_H , przyczem ustosunkowanie się stężenia wapna do stężenia sacharozy może być różne, w zależności od temperatury i stężenia sacharozy.

Chcąc się przekonać, w jakiej mierze koncepcja nasza zgadza się z faktycznym stanem rzeczy, wykonaliśmy oznaczenia p_H dla roztworów wapna w czystej wodzie, otrzymanych w różnej temperaturze (p. wyżej tabl. 1) oraz dla roztworów wapna w roztworach sacharozy, dla różnych temperatur rozpuszczania i różnych stężeń sacharozy (tabl. 3). Dane tych tablic prowadzą do wniosków:

1) że dla każdej temperatury rozpuszczania p_H otrzymanych roztworów jest prawie stałe, niezależnie od stężenia sacharozy, np. w t. 20° równa się około 12,50, i 2) dla każdej temperatury p_H roztworu jest bardzo bliskie (ale raczej nieco niższe) do p_H roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej temperaturze.

Na zasadzie tych doświadczeń możnaby wypowiedzieć słuszną w pierwszym przybliżeniu zasadę: *niezależnie od temperatury i stężenia sacharozy rozpuszczanie wapna prowadzi do roztworu, którego p_H równe jest p_H roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej temperaturze.* Ilość wapna, rozpuszczającego się w danych warunkach temperatury i stężenia, możnaby wtedy odnaleźć z tablic, podających p_H roztworów wapna w roztworach sacharozy. Krzywe zależności rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy w różnych temperaturach byłyby *krzywymi „izo- p_H -owymi“* t. j. krzywymi jednakowych p_H dla różnych stężeń sacharozy.

W pracy, wykonanej przez jednego z nas wspólnie z p. inż. P o r e j k o, oznaczyliśmy p_H roztworów wapna w roztworach sacharozy dla różnych stężeń obydwu substancyj. Z danych tych ułożyliśmy wykres krzywych izo- p_H -owych, które mają taki sam bieg, jak krzywe rozpuszczalności.

Powstaje jednak przy ściślejszem ujęciu sprawy pytanie, dlaczego w doświadczeniach naszych znajdujemy p_H przeważnie nieco niższe od p_H roztworu wapna w czystej wodzie. Możliwe jest tu przede wszystkim szukać wyjaśnienia w tym fakcie, iż w doświadczeniach naszych niezawsze zachowaliśmy warunki dostatecznego nadmiaru wapna i czasu, potrzebne do dojścia do stanu równowagi. W wyższych temperaturach (60°), jak o tem mówiliśmy, rozpuszczalność przy przedłużaniu rozpuszczania spada, co znów mogło wywołać pewne obniżenie p_H ; możliwe jest też obniżenie p_H przez powstanie pewnej ilości słabych kwasów organicznych z roz-

kładu sacharozy. Zdaje się nam jednak, że istnieje jeszcze inna przyczyna obniżenia p_H : obecność w roztworze cukrzanu wapniowego, zmniejszająca rozpuszczalność wapna i p_H jego roztworów. Wykonaliśmy serię doświadczeń, w których rozpuszczaliśmy wapno w roztworach kwasów względnie słabych, ale znacznie silniejszych, aniżeli sacharoza, a mianowicie: w *kwasie karbolowym* i w *kwasie octowym* o różnych stężeniach. Sole „obojętne“ tych kwasów, ich sole sodowe, mają p_H następujące: fenolan sodowy 11,5 w roztworze 0,1 n i 12,0 w roztworze 1 n; octan sodowy — 8,9 w 0,1 n roztworze i 9,4 w roztworze 1 n.

Wychodząc z ogólnej koncepcji, rozwiniętej na wstępie niniejszego rozdziału, wolno było myśleć, że rozpuszczanie się wapna dojdzie do stadium utworzenia obojętnych soli, a wobec tego, że ich p_H jest niższe od 12,0, rozpuści się jeszcze pewna ilość wolnego wapna, aż do p_H ok. 12,50 (w 20°),

Doświadczenia nasze potwierdziły, że rzeczywiście rozpuszcza się tyle wapna, ile trzeba do otrzymania obojętnych soli, niezależnie od stężenia użytego kwasu (od 0,05 n aż do 1,0 n) plus pewien nadmiar wapna, mniej więcej równy ilości rozpuszczającej się w czystej wodzie, jednakże p_H otrzymanych roztworów było niższe od 12,50. Dla rozpuszczania w 0,1 n CH_3COOH wynosiło ono — 12,47, a dla 1,0 n — 12,33.

Wykonaliśmy też doświadczenia z rozpuszczaniem wapna w roztworach octanu wapniowego o stężeniach 0,1 n i 1,0 n. Otrzymaliśmy wyniki takie same, jak przy rozpuszczaniu wapna w kwasie octowym i p_H roztworów: 12,46 i 12,32.

Możemy więc myśleć, że przy rozpuszczaniu się wapna w roztworach sacharozy winno również następować obniżenie p_H przez utworzony w roztworze cukrzany wapniowy.

6. *Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy, zawierających NaOH.* Rozumowaliśmy jak następuje: jeżeli do rozpuszczania wapna użyjemy roztworu sacharozy z dodaniem NaOH, to przy użyciu mniejszych ilości NaOH, póki p_H roztworu NaOH jest niższe od $p_H = 12,50$ (w 20°), rozpuszczalność wapna winna się zmniejszyć i rozpuścić się winna taka ilość, ażeby p_H roztworu doszło ostatecznie do 12,50. W miarę wzrostu stężenia NaOH rozpuszczalność wapna winna się wtedy zmniejszać. Jeżeli p_H roztworu sacharozy z ługiem przekroczy 12,50, można się było spodziewać bardzo znacznego obniżenia rozpuszczalności, zgodnie z obniżeniem rozpuszczalności wapna w roztworach NaOH (patrz wyżej tablica 2).

Doświadczenia wykonano dla stężeń sacharozy: 6 g i 24 g w 100 cm^3 i dla stężeń NaOH: 0,02 n, 0,05 n, 0,1 n, 0,2 n i 0,5 n.

W tablicy 5 podajemy część otrzymanych wyników.

Wyniki tych doświadczeń potwierdziły, w pierwszym przybliżeniu, nasze przypuszczenia.

Roztwory sacharozy o stężeniu NaOH: 0,02 n i 0,05 n, których

T a b l i c a 5.

Rozpuszczalność wapna w roztworach sacharozy (6 g w 100 cm³), zawierających NaOH
 $t = 20^{\circ}\text{C}$

	Stężenie NaOH					
	0,0	0,02 n	0,05 n	0,1 n	0,2 n	0,5 n
p_H roztworu sacharozy z NaOH	—	11,66	12,11	12,50	12,94	13,42
p_H roztworu po rozpuszczeniu CaO	12,50	12,50	12,54	12,58	12,92	13,35
Rozpuszczalność wapna g/100 cm ³	0,620	0,518	0,446	0,414	0,297	0,093

p_H jest niższe od 12,50, rozpuszczają jeszcze tyle wapna, iż p_H dochodzi do ok. 12,50. Roztwory o p_H powyżej 12,50 rozpuszczają jeszcze pewną ilość wapna, a p_H ich, w granicy błędu, pozostaje bez zmiany *). Podobne wyniki otrzymaliśmy dla roztworów sacharozy o stężeniu 24 g w 100 cm³.

Na tem narazie zostały zakończone nasze doświadczenia. Zdając sobie sprawę z licznych luk, jakie można wykryć w wykonanej części pracy, podejmujemy obecnie ich ciąg dalszy.

Nie twierdzimy, żebyśmy przez wykonane dotychczas doświadczenia udowodnili ostatecznie, iż przy rozpuszczaniu się wapna w roztworach sacharozy decydującą rolę odgrywa chemiczne zjawisko rozpuszczania się trudno rozpuszczalnej zasady (wapna) w bardzo słabym kwasie (sacharozie).

Nie negujemy też udziału w tym procesie zjawisk koloidalnych. Jesteśmy dziś tylko bardziej, aniżeli w chwili rozpoczęcia naszej pracy, przekonani, że w procesie rozpuszczania się wapna w roztworach sacharozy odgrywa pewną, poważną rolę zjawisko powstawania soli sacharozy z wapnem. Zależność rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy i od temperatury znajduje wyjaśnienie w tworzeniu się roztworów o p_H równem (ściślej nieco niższem) p_H roztworu wapna w czystej wodzie w danej temperaturze.

Zagadnienie rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy wymaga licznych i obszernych dalszych badań w celu wyjaśnienia różnych, rzeczywistych czy pozornych, „anomalij“, towarzyszących temu procesowi.

Streszczenie.

Na zasadzie licznych pomiarów, dotyczących: 1) rozpuszczalności wapna w wodzie w różnych temperaturach (0°, 20°, 40°, 60°, 80°); 2) p_H wodnych roztworów wapna o różnem stężeniu, 3) rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy różnego stężenia (1,5, 3,0, 6,0, 12,0 18,0

*) Przy tak wysokich p_H , jak 13—13,4 względnie znaczne zwiększenie rozpuszczonej zasady powoduje zupełnie nieznaczłą zmianę p_H .

24,0, 30,0 i 36,0 g w 100 cm³) w różnych temperaturach (0°, 20°, 40°, 60°, 80°), 4) p_H tych roztworów wapna w roztworach sacharozy, i in., — autorzy dochodzą do przekonania, że rozpuszczanie się wapna w roztworach sacharozy jest przede wszystkim procesem fizyko-chemicznym rozpuszczania się trudno rozpuszczalnej zasady (CaO) w roztworze bardzo słabego kwasu (sacharozy, $K = \text{ok. } 2,0 \cdot 10^{-13}$) z utworzeniem rozpuszczalnej soli (cukrzanów). Rozpuszczanie się użytego w nadmiarze wapna w roztworze sacharozy trwa póty, póki p_H roztworu nie zbliży się do p_H roztworu wapna w wodzie, w tej samej temperaturze. Krzywe, wykazujące zależność rozpuszczalności wapna od stężenia sacharozy, w różnych temperaturach są krzywymi „izo- p_H -owymi”.

R é s u m é.

Se fondant sur leurs nombreuses expériences concernant: 1) la solubilité de la chaux dans l'eau à diverses températures (0°, 20°, 40°, 60° et 80°); 2) les p_H des solutions aqueuses de chaux à différentes concentrations; 3) la solubilité de la chaux dans des solutions de saccharose à différentes concentrations (1,5; 3,0; 6,0; 12,0; 18,0; 24,0; 30,0 et 36,0 gr dans 100 cm³) et à différentes températures (0°, 20°, 40°, 60° et 80°) et autres. — les auteurs arrivent à la conclusion, que la dissolution de la chaux dans des solutions de saccharose est un processus essentiellement physico-chimique, — celui de dissolution d'une base peu soluble (CaO) dans une solution d'un acide très faible (saccharose, $K = \text{environ } 2,0 \cdot 10^{-13}$), avec formation d'un sel soluble (sucrate). La dissolution de la chaux, mise en excès, dans une solution de saccharose se prolonge jusqu'au moment où le p_H de la solution arrive à ne différer que peu du p_H de la solution de chaux dans l'eau pure, à la même température. Les courbes, démontrant la relation entre la solubilité de la chaux et la concentration du saccharose, à des températures différentes, sont des courbes „iso — p_H — iques“ (à p_H égal).

P R Z Y P I S Y.

1) Claassen, Z. Ver. deutsch. Zuckerind. 61, 489 (1911); 2) van Aken, Kalk-Suiker, Dissert. Delft (1930); 3) Pogląd Kohlschüttlera, Z. Elektrochem., 25, 159 (1919); 4) Dědek, Z. Zuckerind, Čechosl. Rep., 54, 93 (1929); 5) Gaalman, Z. Ver. deutsch. Zuckerind. 83, 963 (1933); 6) Dubourg, Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dest., 48, 297 (1931); 7) K. Smoleński i W. Kozłowski, Gaz. Cukr. 74, 206 (1934), Prace Centr. Lab. Cukr. w r. 1934, 133, Bull. Ac. Pol. Sc. (Math.) 1934; Rapp. III Congrès Techn. Chim. 1934, A. 1—N.