



PISMO PRZYRODNICZE, WYCHODZI 1 i 15 KAŻDEGO MIESIĄCA

Redaktor: RYSZARD BŁĘDOWSKI

Wydawca: T-wo wyd. „WSZECHŚWIAT” sp. z o. o.

Adres Redakcji: Polna 30, tel. 140-53.

Pracownia Zoologiczna Wolnej Wszechnicy Polskiej.

Redaktor przyjmuje codziennie w redakcji od godz. 14 do 15.

Adres Administracji: Szpitalna 1 m. 3, tel. 295-85.

Administracja otwarta od 9 do 3 i od 17 do 19.

Warunki prenumeraty i ogłoszeń na okładce.

TREŚĆ. *Mieczysław Centnerszwer*: Zjawiska dysocjacji w świetle teorii faz. *Z. Dębińska*: Ugięcie promieni X w cieczach. *J. Kołodziejczyk*: Poradnik dla samouków. Kronika naukowa. Sztuczne światło dzienne. Od Redakcji.

ZJAWISKA DYSOCJACJI W ŚWIETLE TEORJI FAZ

napisał

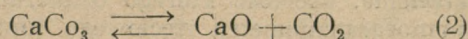
MIECZYŚLAW CENTNERSZWER

1. Reguła faz

W roku 1874 amerykańnin Willard Gibbs odkrył ważną zasadę, która następnie została w nauce znaną pod nazwą „reguły faz”. W ogólnej formie „reguła” owa głosi, że „w układzie, zawierającym n niezależnych składników, podzielonych pomiędzy F fazami, znajdującymi się w stanie równowagi, ilość czynników niezależnie zmiennych, wpływających na ową równowagę, odpowiadać ma równaniu

$$P = n + 2 - F \quad (1)$$

W celu ilustracji „reguły” Gibbsa rozważmy jako przykład równowagę węglanu wapnia z wytworami jego dysocjacji: tlenkiem wapnia i dwutlenkiem węgla. W równowadze tej, ujmowanej przez wzór chemiczny:



mamy do czynienia z dwoma niezależnymi składnikami: tlenkiem wapnia i dwutlen-

kiem węgla (gdyż trzeci składnik, t. j. węglan wapnia, tworzy się sam przez się z dwóch poprzednich). Ilość zaś faz (F) w tym układzie wynosi 3: dwie fazy stałe (węglan i tlenek wapnia) i jedna gazowa (dwutlenek węgla). Wobec z równania (1) wynika, że P , czyli ilość czynników równowagi niezależnie zmiennych, równa się:

$$P = 2 + 2 - 3 = 1$$

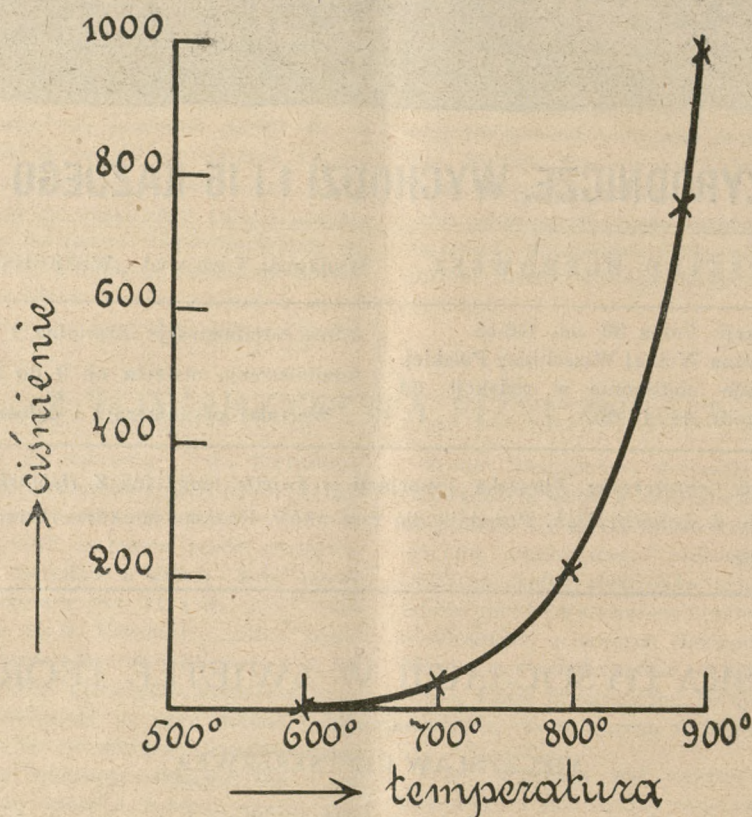
Mamy więc w tym przypadku do czynienia z układem jednozmiennym, czyli takim, w którym tylko jeden z warunków równowagi (jakimi są np. temperatura, lub ciśnienie, lub skład oddzielnej fazy), może być dowolnie zmieniany. Wszystkie inne warunki równowagi bywają wobec tej zmiany ściśle określone.

2. Metoda statyczna

Ów stan równowagi rozważanej przez nas reakcji: dysocjacji węglanu wapnia, badamy zwykle w ten sposób, że pewną ilość

węglań ogrzewamy przez dłuższy czas do pewnej *stałej* temperatury i oznaczamy ciśnienie, które się wytwarza wskutek równowagi reakcji, przedstawionej przez równanie (2). W tym sposobie postępowania czynnikiem zmiennym *niezależnym* jest temperatura, zaś czynnikiem *zależnym* jest ciśnienie. Oznaczając w ten sposób

„ciśnienia dysocjacji“ dla szeregu dowolnie wybranych temperatur, otrzymujemy t. zw. „izochorę dysocjacji“ (por. rys. 1), czyli krzywą AB w prostokątnym układzie współrzędnych, w którym temperaturę mierzymy wzdłuż osi odciętych, a wzdłuż osi rzędnych ciśnienie. Krzywa AB (rys. 1) wskazuje nam przebieg tej zależności w



Rys. 1 Izochora dysocjacji węglań wapnia podług oznaczeń L. Andrusowa

przypadku węglań wapnia na podstawie oznaczeń L. Andrusowa.

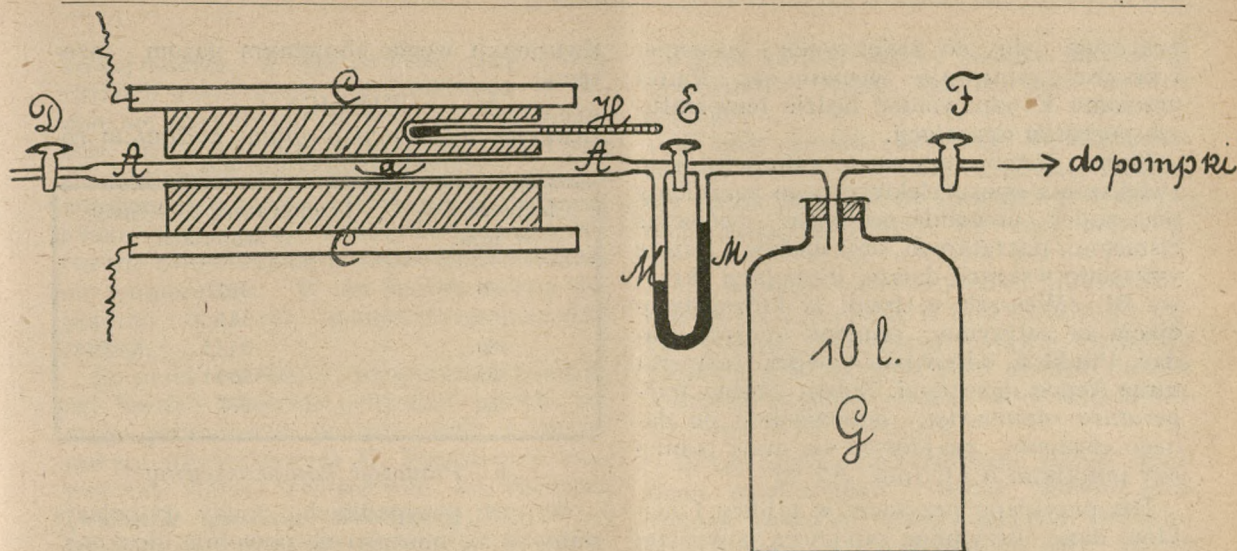
Ponieważ tym sposobem oznaczamy temperaturę i ciśnienie *w stanie równowagi*, przeto metodę powyższą zwiemy metodą *statyczną*.

3. Metoda dynamiczna

W ogólności zjawiska dysocjacji odbywają się bardzo powoli; tem powolniej, im niższą jest temperatura i im bardziej zbliżamy się do stanu równowagi. Z tego względu stosowania wyżej opisanej metody statycznej wymaga nakładu wielkiego zapasu ciepłości, wielokrotnie zaś pomimo to prowadzi do wyników niepewnych, gdyż nie odpowiadających ściśle stanom istotnej równowagi. W tym względzie metoda „dynamiczna“ posiada pewne zalety.

Różni się ona zasadniczo od poprzedniej tem, że zamiast *w stałej temperaturze* pracujemy pod *stałym ciśnieniem*. Więc w tym przypadku obieramy za zmienną *niezależną* ciśnienie i poszukujemy odpowiednią danemu ciśnieniu temperaturę równowagi. Prostý przyrząd, przedstawiony na rys. 2, stosowany bywa do tego rodzaju pomiarów.

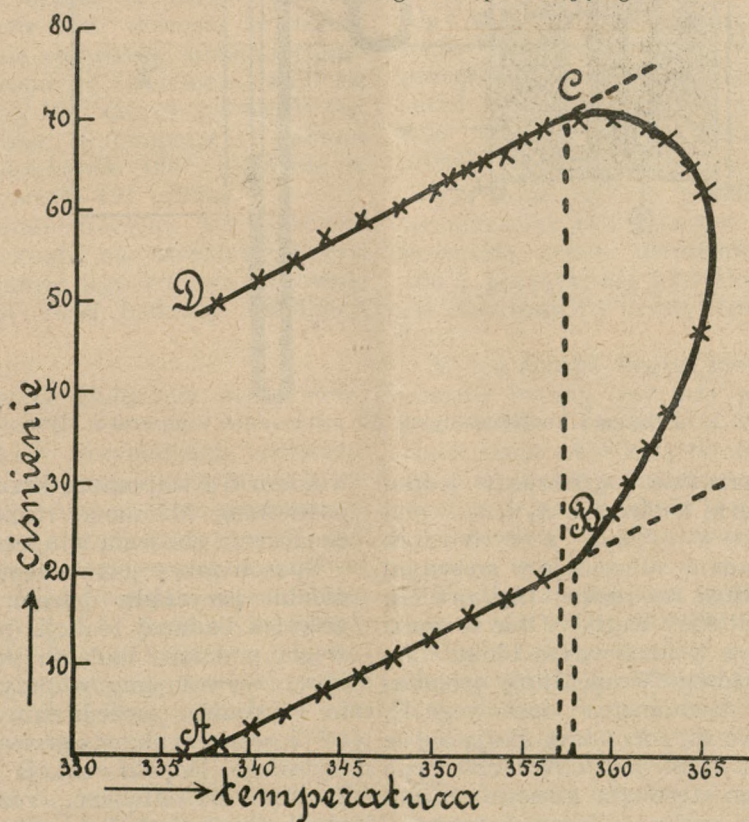
Badana substancja znajduje się w łódce A, wstawionej do rurki z kwarcu A. Ta ostatnia mieści się w masywnym cylindrze miedzianym B, ogrzewanym w piecu elektrycznym C. Rurka kwarcowa A komunikuje się za pomocą kranu F z pompą powietrzną, za pomocą której wytwarzamy przed doświadczeniem w przyrządzie *stałe ciśnienie*, wielkość którego oznaczamy za pomocą manometru rtęciowego (opuszczonego w rysunku gwoli prostoty). Wielki balon G, łączący się z rurką A, pozwala nam



Rys. 2. Schematyczny rysunek przyrządu do dynamicznego oznaczania temperatur dysocjacji

uniknąć nagłych zmian ciśnienia w przyrządzie. Uszykowawszy w ten sposób przyrząd i napełniwszy rurkę A dwutlenkiem węgla, zamykamy krany D, E i F i rozpoczynamy nagrzewanie pieca. Od czasu do czasu oznaczamy temperaturę rurki podług termometru H i jednocześnie zapisujemy odpowiednią różnicę ciśnień pomiędzy rurką A i balonem G podług krótkiego manometru M, zawierającego stężony kwas siarkowy.

Otóż dopóki rozszerzenie się gazu w rurce A wywołane bywa tylko podniesieniem się temperatury pieca, dopóty wzrost ciśnienia odbywa się wprost proporcjonalnie do wzrostu temperatury. W ten sposób w układzie współrzędnych, odpowiadających temperaturze i ciśnieniu otrzymamy w tym przypadku linię prostą AB (rys. 3). Skoro zaś substancja, znajdująca się w rurce zacznie ulegać dysocjacji, objętość gazu powstającego wskutek dysocjacji



Rys. 3. Krzywa wzrastania ciśnienia podczas ogrzewania rurki i zmniejszenia się ciśnienia podczas ochładzania takowej

przyczyni się do zwiększenia ciśnienia, i krzywa raptownie wzniesie się. Punkt przełomu B odpowiadać będzie temperaturze *początku dysocjacji*.

Skoro potem zapomocą odpowiedniego zwiększenia oporu elektrycznego zaczniemy piec nader powolnie ochładzać, wówczas ciśnienie początkowo stale będzie jeszcze wzrastało wskutek dalszej dysocjacji (krzywa BC). Wreszcie w chwili, w której dysocjacja się zatrzyma, ciśnienie zacznie spadać. Punkt C odpowiadać będzie temperaturze *końca dysocjacji*. Zatem istotna temperatura równowagi, odpowiednio do danego ciśnienia znajdować się musi pomiędzy punktami B i C (por. rys. 3).

Dla przykładu przytoczę w tablicy 1 niektóre dane, otrzymane zapomocą powyższej metody w przypadku węglanu kadmu. Zmiana ciśnienia dokonywana była w tych doświadczeniach zapomocą rozcieńczania

dwutlenku węgla obojętnym gazem (azotem).

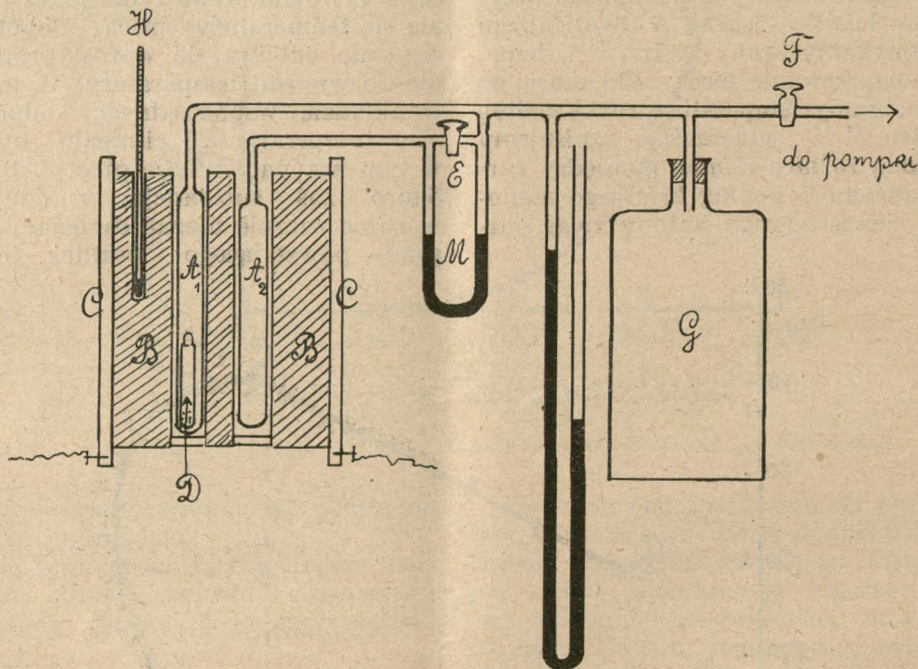
TABLICA 1

Ciśnienie dysocjacji węglanu kadmu w różnych temperaturach

Ciśnienie CO ₂ w mm.	Temperatura dysocjacji w stopniach
80	321
183	331
380	342,5
569	350
760	357

4. Przyrząd kompensacyjny

W tych przypadkach, kiedy dysocjacja odbywa się niezmiernie powolnie, doskonałe wyniki otrzymuje się zapomocą przyrządu kompensacyjnego, przedstawionego na rys. 4.



Rys. 4. Przyrząd kompensacyjny do oznaczania temperatur dysocjacji.

W tym przyrządzie ogrzewamy jednocześnie dwie rurki kwarcowe A₁ i A₂ w piecu elektrycznym C. Jedna z tych rurek (A₁) zawiera badaną substancję w srebrnym cębrzyku D, druga zaś rurka (A₂) zawiera tylko gaz (dwutlenek węgla). Obie te rurki umieszczone są w masywnym bloku miedzianym B, którego temperaturę oznaczamy zapomocą termometru oporowego H. Rurki kwarcowe A₁ i A₂ komunikują się ze sobą zapomocą manometru różniczkowego M, napełnionego stężonym kwasem siarkowym. Pozatem rurka A₁ łączy się z rezer-

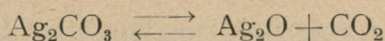
woarem G i (zapomocą kranu F) z pompką powietrzną. Manometr rtęciowy R służy do oznaczenia ciśnienia w aparacie.

Sposób pracy jest następujący. Po napełnieniu przyrządu gazem, wytwarzanym wskutek badanej reakcji (np. dwutlenkiem węgla podczas badania dysocjacji węglanów), wywołujemy w przyrządzie pożądane ciśnienie, poczem zamykamy kran F i rozpoczynamy ogrzewanie pieca elektrycznego. Dopóki reakcja w rurce A₁ nie zacznie się odbywać, rozszerzenie gazu w obu rurkach A₁ i A₂ odbywa się w jedna-

kowej mierze. Z tego powodu ciecz w obu rurkach manometru różniczkowego M będzie się znajdowała na jednakowym poziomie. Skoro jednakże w rurce A₁ rozpocznie się dysocjacja, ciśnienie w tej rurce zacznie wzrastać w większej mierze, niż w rurce A₂, i manometr pocznie wskazywać różnicę, co raz się zwiększającą w miarę podwyższania się temperatury. W ten sposób można dokładnie oznaczyć temperaturę *początku reakcji*.

Po przekroczeniu tej temperatury zaczniemy *bardzo powolnie* ochładzać piecyk, badając jednocześnie poziom płynu w manometrze różniczkowym M. Początkowo zauważymy dalsze zwiększanie się ciśnienia (wskutek postępu dysocjacji), w pewnej temperaturze ciśnienie przestanie się zwiększać, a nawet wobec dalszego ochładzania rurek zacznie ono spadać wskutek reakcji odwrotnej, związanej z pochłanianiem gazu. Temperatura, w której poziom cieczy w manometrze zatrzyma się na stałej wysokości, będzie *temperaturą końca dysocjacji*.

Jako przykład przytoczę dysocjację węglanu srebra, która odbywa się podług równania:



Podczas ogrzewania zauważono różnicę poziomów w manometrze w temperaturze 196°, poczem różnica ta stale wzrastała i w temperaturze 199° dosięgła 36 milim. Skoro zaczął się stopniowy spadek temperatury, zauważono, że ciśnienie ustaliło się przy 196°, a przy 195° zaczęło spadać. W ten sposób oznaczono, że temperatura *równowagi* wynosi dokładnie 196°. Ciśnienie w przyrządzie wynosiło 401 milim.

Przyrząd kompensacyjny jest znacznie czulszy od przyrządu, narysowanego na rys. 2. Wreszcie czułość jego wzrasta stosownie do zwiększenia ilości badanej substancji w cebryku.

5. Występowanie związków pośrednich

We wszystkich przypadkach, rozważanych powyżej, mieliśmy do czynienia z reakcją dysocjacji, *bezpośrednio prowadzącą do ostatecznego wytworu dysocjacji*. Np. podczas dysocjacji węglanu srebra ogrzewano preparat w ciągu 19 godzin w temperaturze, znajdującej się o 10 stopni wyżej temperatury dysocjacji. Po zanalizowaniu pozostałej w czółenku substancji stwierdzono, że węgiel srebra stracił 96% zawartej w nim ilości dwutlenku węgla. W ten sposób możemy uważać za dowiedzione, że węgiel srebra rozkłada się *bezpośrednio* na dwutlenek węgla i na tlenek srebra. Podobnie

i węgiel kadmu tworzy podczas dysocjacji bezpośrednio tlenek kadmu, jako wytwór reakcji.

W inny sposób zachowuje się natomiast *węgiel ołowiu*. Jeżeli ogrzewać będziemy suchy krystaliczny preparat pod ciśnieniem jednej atmosfery, wówczas zauważymy, że dysocjacja zaczyna się przy 274°. Ale w tej temperaturze węgiel ołowiu traci tylko 40% zawartego w nim dwutlenku węgla, poczem dysocjacja ustaje. Pozostały preparat zawiera więc na 3 drobiny *tlenku* 5 drobin *węglanu* ołowiu, czyli odpowiada wzorowi 3PbO . 5PbCO₃.

W ten sposób otrzymaliśmy przeto „trójtleno - pięciowęgiel” węgiel ołowiu, jako wytwór pośredni, który zaczyna dysocjować dopiero w temperaturze 286°. Skoro dysocjacja w tej temperaturze dobiegnie do końca (co łatwo spostrzec po ustaleniu poziomu w manometrze M, por. rys. 2), zważymy znów czółenku i ze straty wagi obliczymy ilość wydzielonego dwutlenku węgla. Przekonamy się, że obecnie nasz preparat stracił już 50% początkowej zawartości dwutlenku węgla. Pozostały wytwór dysocjacji posiada więc skład, odpowiadający wzorowi PbO . PbCO₃, czyli „jednotleno - jednowęgiel ołowiu”.

Będzie to więc *drugi* wytwór pośredni reakcji, który ulega dysocjacji dopiero w 360°. Ale i w tych warunkach nie traci on całkowicie dwutlenku węgla, lecz tylko 66,7% początkowej zawartości. Stąd łatwo obliczyć skład *trzeciego* wytworu pośredniego: będzie to „dwutleno - jednowęgiel” czyli 2 PbO . PbCO₃.

Ten trzeci wytwór pośredni dysocjuje w temperaturze 412° i traci w tych warunkach pozostałą resztę dwutlenku węgla, czyli 100% początkowej jego zawartości. Wreszcie otrzymujemy czysty tlenek ołowiu, czyli PbO.

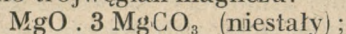
W ten sposób węgiel ołowiu podczas dysocjacji tworzy trzy fazy pośrednie, z których każda — zgodnie z regułą faz — posiada ściśle określoną temperaturę dysocjacji pod danym ciśnieniem. Nader pogładowo ten proces rozkładu stopniowego uwidoczniiony jest w dagramacie, przedstawionym na rys. 5.

W dagramacie tym wzdłuż osi odciętych oznaczono skład układów złożonych z węglanu i tlenku ołowiu, czyli ilość drobin *tlenku* ołowiu na 100 drobin *ilości* ogólnej. Zaś wzdłuż osi oznaczyliśmy temperatury dysocjacji pod ciśnieniem jednej atmosfery. Otóż widzimy, że każdemu związkowi pośredniemu odpowiada podniesienie się temperatury dysocjacji o jeden „stopień”

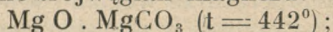
Wogólności posiadamy trzy stopnie, odpowiednio do trzech związków pośrednich tlenku i węgla ołowiu.

Podobnie zachowuje się podczas dysocjacji węglan magnezu (magnezyt). W tym przypadku można stwierdzić:

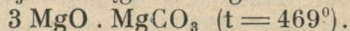
jednotleno-trójwęglan magnezu:



jednotleno-trójwęglan magnezu:



trójtleno-jednowęglan magnezu:



Do tego rodzaju badań dysocjacji, połączonych z analizą otrzymywanych związków pośrednich, bardziej nadaje się przyrząd bez kompensacji, narysowany na rys. 2.

6. Powstawanie roztworów stałych.

We wszystkich rozważonych powyżej przypadkach opieraliśmy się na założeniu, że w stanie równowagi znajdują się *trzy* fazy: dwie fazy stałe i jedna faza gazowa. Założenie to słusznem jest tylko wtedy, kiedy wytwór dysocjacji *nie tworzy* z wytworem pierwotnym *stałych roztworów*. Jeżeli bowiem to ma miejsce, wówczas w równowadze przyjmują udział tylko *dwie* fazy: jedna stała faza (mianowicie roztwór wytworu dysocjacji w substancji pierwotnej) i gaz. W tym zaś wypadku *ilość czynników*

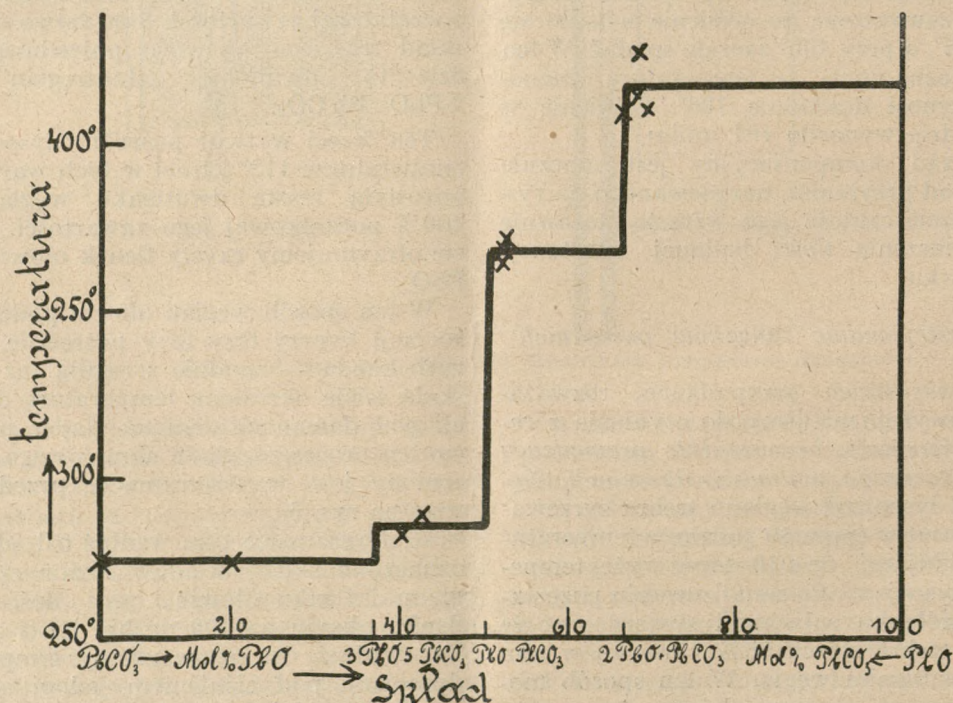
równowagi zmiennych *niezależnie* (P) powinna się równać na zasadzie reguły *Gibbsa* (równ. 1 na str. 1):

$$P = n + 2 - F = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Więc w tym przypadku mieć będziemy układ *dwuzmienny*, czyli taki, w którym dowolnie możemy zmieniać *dwa* czynniki jednocześnie, np. ciśnienie i skład. Wobec tego nawet pod ciśnieniem stałym temperatura dysocjacji będzie zmienna, w szczególności zależnie od składu, czyli od stosunku obu składników w fazie stałej.

Podobnego rodzaju zachowanie zdradza *węglan cynku*. Podczas ogrzewania naturalnego węglanu cynku (szpatu cynkowego) uważamy, że dysocjacja rozpoczyna się w 280° (pod ciśnieniem 500 milim. rtęci). Ale w tej temperaturze dysocjuje tylko nieznaczna część użytego do doświadczenia preparatu, mianowicie zaledwie 1,45% zawartego w nim dwutlenku węgla. Podczas powtórnego ogrzewania temperatura dysocjacji podniosła się do 307° . Ale i w tej temperaturze wydzielilo się nie więcej niż 2,8% początkowo zawartego dwutlenku węgla. Późem temperatura znów podniosła się do 324° pod tem samym ciśnieniem co początkowo.

Doświadczenia te dowodzą, że *w tym przypadku temperatura dysocjacji podnosi się stale i w sposób ciągły* (a nie stopniami, jak to jest widocznem z rys. 5), *w miarę po-*



Rys. 5. Stopniowa dysocjacja węglanu ołowiu

stępu rozkładu węglanu cynku. A takie zachowanie wskazuje nam, że w danym przypadku wskutek dysocjacji powstaje *faza jednorodna*, czyli roztwór stały tlenku cynku w węglanie cynku. Do tego samego wyniku doprowadziły badania *kinetyki* (szybkości) rozkładu węglanu cynku, wykonane przez p. Brużę, który dowiódł, że w temperaturze 450° dysocjacji ulega nie więcej niż 65% użytego do doświadczenia węglanu cynku. W tym więc wypadku możemy mówić tylko o *temperaturze początku dysocjacji*, jako o wielkości stałej (pod ciśnieniem stałym).

Jeżeli oznaczymy te *temperatury* dla szeregu rozmaitych *ciśnień* i otrzymane dane zaniesiemy do układu współrzędnych, oznaczając np. ciśnienia jako odcięte, a temperatury jako rzędne, wówczas zauważymy, że wszystkie *otrzymane punkty leżą będą na linii prostej*. Stąd wynika, że zależność temperatury dysocjacji od ciśnienia wyrażać się powinna w przypadku węglanu cynku równaniem pierwszego stopnia, mianowicie:

$$t = 306,2 - 0,0186 p.$$

7. Zależność prężności dysocjacji od wielkości ziaren.

Podczas badania dysocjacji węglanu ołowiu i węglanu srebra zauważono, że preparaty, przygotowane w rozmaity sposób i różniące się wielkością ziaren, wykazują pod jednakowym ciśnieniem rozmaite temperatury dysocjacji. Np.:

węglan ołowiu, strącony z obojętnego roztworu, *drobnoziarnisty* dysocjuje w 270,5° pod ciśnieniem 1 atmosfery;

węglan ołowiu, strącony z kwaśnego roztworu, *grubozziarnisty* dysocjuje w 284,5° pod ciśnieniem 1 atmosfery;

lub

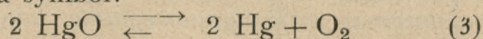
węglan srebra, strącony z roztworu azotanu srebra, *drobnoziarnisty*, wykazuje w temperaturze 200° ciśnienie dysocjacji = 461 mm. węglan srebra, otrzymany z dwuwęglanu srebra, *krystaliczny* wykazuje w temperaturze 200° ciśnienie dysocjacji = 412 mm.

Przytoczone powyżej cyfry dowodzą, że ciśnienie dysocjacji zależy od wielkości ziarna, a mianowicie: *im mniejszą jest średnica ziarna, tem wyższe wskazuje ono ciśnienie dysocjacji*, a zatem niższą temperaturę dysocjacji. Teoretycznie postulat ten został już wyprowadzony przez W. Gibbsa, zaś W. Thomson i R. Helmholtz wyprowadzili na zasadzie termodynamiki wzór, pozwalający z różnicy ciśnień prężności dysocjacji dwóch preparatów o różnej, lecz

ściśle określonej średnicy ziarna obliczyć napięcie powierzchniowe kryształów. W zastosowaniu do węglanu srebra wzór ten podaje 2900 dyn na cent. kwadratowy powierzchni jako stałą napięcia powierzchniowego tej substancji.

Nader charakterystyczny przykład wpływu wielkości ziarna na stałe fizyczne, stanowi *tlenek rtęci*. W tym przypadku nawet barwa substancji zależy od wielkości ziarna. Wiadomo bowiem, że drobnoziarnisty tlenek rtęci, otrzymany na drodze mokrej, jest żółty, gdy tymczasem gruboziarnisty tlenek rtęci, otrzymany na suchej drodze, jest zabarwiony na czerwono, podobnie jak cynober. Że w istocie zabarwienie obu tych preparatów zależy właśnie od wielkości ziarna, nie zaś od jakichkolwiek przemian polimorficznych, tego dowiódł doświadczalnie Ostwald. Mianowicie sproszkował on czerwony tlenek do tego stopnia, że przybrał on żółtą barwę, poczem okazało się, że zmielony w ten sposób preparat posiada tę samą rozpuszczalność, co i zwykły żółty tlenek rtęci, otrzymany na drodze mokrej, podczas kiedy rozpuszczalność gruboziarnistego czerwonego tlenku rtęci jest znacznie mniejsza (co zgadza się z postulatami termodynamiki).

W stosunku do zjawisk dysocjacji zachowanie się tlenku rtęci jest podobne. Wiadomo, że rozkład tej substancji na rtęć i na tlen niegdyś — w rękach Priestley'a — stanowił pierwszy sposób otrzymania tlenu. Wiadomo również, że rozkład ten następuje wskutek reakcji odwracalnej, co uwydatnia symbol:



Więc w temperaturach wysokich reakcja przebiega z lewa na prawo, zaś w niskich temperaturach w odwrotnym kierunku. Z punktu widzenia teorii faz układ ten powinien być *dwuzmiennym*, gdyż rtęć w temperaturze dysocjacji istnieje wyłącznie w fazie gazowej (jako para). Więc ilość faz równa się 2 (jedna faza gazowa i jedna faza stała) i ilość czynników zmiennych niezależnych (P) winna się równać:

$$P = n + 2 - F = 2 + 2 - 2 = 2.$$

W rzeczywistości jednak cząstkowe ciśnienie pary rtęci (która pozostaje w równowadze z ciekłą rtęcią w określonej temperaturze t^0) jest stałe. Z tego więc względu stosunek cząstkowego ciśnienia pary rtęci do cząstkowego ciśnienia tlenu zależeć będzie wyłącznie od ciśnienia zewnętrznego, czyli: układ ten zachowywać się będzie jako układ *jednozmienny* (t. j. tak samo jak węglan wapnia).

Pomiary temperatury dysocjacji różnych

preparatów tlenku rtęci wykazały co następuje:

czerwony tlenek rtęci o średnicy ziarna = 0,0045 cm., dysocjuje w temperaturze 424° pod ciśnieniem 700 mm. rtęci;

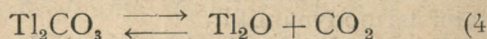
czerwony tlenek rtęci *zmielony*, o średnicy ziarna = 0,0003 cm. dysocjuje w temperaturze 405° pod ciśnieniem 700 mm. rtęci;

żółty tlenek rtęci o średnicy ziarna = 0,00015 cm. dysocjuje w temperaturze 371° pod ciśnieniem 700 mm. rtęci.

W tym przypadku różnice temperatur dysocjacji są nader wielkie. Jeżeli obliczymy z nich na zasadzie wzoru. W. *Thomsona* napięcie powierzchniowe tlenku rtęci względem fazy gazowej, otrzymamy ogromną cyfrę 140000 dyn na centym. kwadratowy.

8. Dysocjacja faz ciekłych

O ile wytwór dysocjacji rozpuszcza się całkowicie w fazie ciekłej, to w tym przypadku zjawiska dysocjacji podobne są do tych, które zachodzą w roztworach stałych i które opisaliśmy w rozdziale 6. Jako przykład rozważymy dysocjację *węglanu talawego*, odbywającą się podług wzoru:



Powstający podczas dysocjacji tlenek talawy rozpuszcza się całkowicie w stopionym węglanie. Wskutek tego i w tym przypadku, podobnie jak podczas dysocjacji węglanu cynku, *temperatura dysocjacji będzie się podnosiła stale w sposób ciągły w miarę postępu reakcji i zwiększenia stężenia tlenku talawego w stopionym węglanie talawym*. W ten sposób tylko *temperatura początku dysocjacji* posiadać będzie wartość określoną dla pewnego stałego ciśnienia.

Wyniki doświadczeń, przeprowadzonych w ostatnich czasach w tutejszej pracowni (dotąd jeszcze nie ogłoszonych) dowiodły, że tak jest w istocie. Przedewszystkiem udało się oznaczyć temperatury *początku dysocjacji* węglanu talawego w ich zależności od ciśnienia. Dane te zawarte są w tabelce.

Znamiennym jest, że w tym przypadku ciśnienia dysocjacji leżą na *prostej linii* (a nie na krzywej logarytmicznej, jak to zwykle miewa miejsce; por. np. rys. 1). W ten sposób przytoczone w tabeli 2 dane można ująć za pomocą wzoru

$$t = 330,4 + 0,0482 p \quad (5),$$

w którym *t* oznacza temperaturę a *p* ciśnienie dysocjacji. Obliczone podług tego wzoru cyfry (przytoczone w trzeciej kolumnie powyższej tabeli) zgadzają się w zadawalający sposób ze spostrzeżeniami.

Temperatury, początku dysocjacji węglanu talawego w ich zależności od ciśnienia

Ciśnienia dwutlenku węglu w milimetrach rtęci	Temperatury początku dysocjacji w stopniach			
		spo- strze- żona	obli- czona	różnica
Serja doświadczeń I				
467		353 ^o	332,9 ^o	+0,1 ^o
542		356,5 ^o	356,5	+0,0 ^o
647		363 ^o	361,6 ^o	+1,4 ^o
757		367,5 ^o	366,9 ^o	+0,6 ^o
893		373,5 ^o	373,4 _o	+0,1 ^o
886		378,5 ^o	377,9 ^o	+0,6 ^o
Serja doświadczeń II				
459		351,5 ^o	352,5 ^o	-1,0 ^o
615		359 ^o	360,0 ^o	-1,0 ^o
697		361 ^o	364,0 ^o	-3,0 ^o
801		367 ^o	369,0 ^o	-2,0 ^o
808		368 ^o	360,3 ^o	-1,0 ^o
882		374 ^o	372,9 ^o	+1,1 ^o
934		375,5 ^o	375,4 ^o	+0,1 ^o

Oczywiście, że w miarę postępu reakcji temperatura dysocjacji powinna stopniowo wzrastać wskutek rozpuszczania się wytworu reakcji (tlenku talawego), w substancji pierwotnej (w węglanie talawym). Że tak rzecz się ma w rzeczywistości, stwierdziliśmy to wspólnie z p. *Krustinsonem*, oznaczając temperatury dysocjacji roztworów tlenku talawego w węglanie talawym, sztucznie przygotowanych. Wyniki tych doświadczeń podajemy w tabeli 3.

Zawartość tlenku talawego (Ti ₂) w procentach	Ciśnienie w milim.	Temperatura dysocjacji w stopniach
0%	760	367°
9,31%	"	377,5°
16,7%	"	382,5°
23,0%	"	391,5°
28,6%	"	400,5°

Widzimy więc, że w miarę zwiększania się zawartości tlenku w węglanie talawym temperatura dysocjacji wzrasta, a zatem ciśnienie dysocjacji stopniowo się zmniejsza.

9. Drobinowe obniżenie prężności dysocjacji

Uderzającą jest w tym względzie analogia pomiędzy prężnością dysocjacji i prężnością

pary roztworów, albowiem ta ostatnia również ulega *obniżeniu* w roztworach. Ta właśnie analogja nasunęła myśl o zastosowaniu do obniżenia prężności dysocjacji roztworów znanego prawa *Raoult'a*. Prawo to w stosunku do prężności pary głosi, że *stosunkowe obniżenie prężności pary w roztworach równa się stosunkowi ilości drobin ciała rozpuszczonego do ilości drobin rozpuszczalnika*. Czyli oznaczając przez p i p_0 prężności pary roztworu i rozpuszczalnika, zaś przez n i N ilości drobin ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika w roztworze, napisać możemy podług *Raoult'a* wzór następujący:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N} \quad (6)$$

Wzór ten stosowany bywa, jak wiadomo,

do oznaczania ciężarów drobinowych ciał rozpuszczonych. Mianowicie oznaczając przez s wagę ciała rozpuszczonego (w gramach), a przez M jego ciężar drobinowy, posiadamy $n = \frac{s}{M}$, zaś na podstawie wzoru powyższego:

$$M = \frac{s}{N} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} \quad (7)$$

Otóż ten sam wzór daje się zastosować do prężności dysocjacji roztworów, jeżeli zamiast p i p_0 wstawimy doń prężności dysocjacji roztworu i rozpuszczalnika. Stwierdziliśmy to na zasadzie zbadania roztworów nie tylko tlenku talawego, lecz także węglanu sodu zarówno jak i węglanu litu w węglanie talawym. Obliczone w ten sposób ciężary drobinowe wymienionych ciał podaje w tabelce 4.

Prężności dysocjacji roztworów w węglanie talawym oraz ciężary drobinowe ciał rozpuszczonych

Waga ciała rozpuszczonego: s w gramach	Ilość drobin rozpuszczalnika w molach	Prężność dysocjacji roztworu	Prężność dysocjacji rozpuszczalnika	Temperat. dysocjacji	Ciężar drobinowy M
1. Ti_2O_3 . $M=424,8$ (obliczony)					
0,1030 gr.	0,002140 mol	762 mm.	977 mm	377,5°	(217)
0,2016 "	0,002142 "	767 "	1081 "	382,5°	324
0,3002 "	0,002139 "	765 "	1268 "	391,5°	354
0,4008 "	0,002140 "	765 "	1454 "	400,5°	395
2. Na_2CO_3 . $M=106,0$ (obliczony)					
0,1034 "	0,002138 "	746 "	1433 "	399,5°	101
0,1598 "	0,002138 "	755 "	1630 "	409,0°	139
0,0547 "	0 002149 "	598 "	780 "	368,0°	109
" "	" "	770 "	925 "	375,0°	152
" "	" "	850 "	1008 "	379,0°	162
" "	" "	703 "	925 "	375,0°	106
3. Li_2CO_3 . $M=73,88$ (obliczony)					
0,0520 "	0,002176	758 "	1008	379 0°	96,3
" "	" "	639 "	925	375,0°	77,3
" "	" "	551 "	832	370,5°	70,7
0,1090 "	0,002214	640 "	1226	389,5°	103,0
" "	" "	479 "	1080	382,5°	88,5
" "	" "	559 "	1184	387,5°	93,2

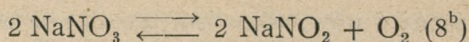
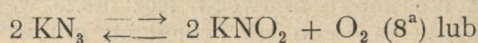
Podane w ostatniej kolumnie ciężary drobinowe ciał rozpuszczonych, M , otrzymane na podstawie wzoru (7) zgadzają się nieźle z wielkościami M , obliczonymi na podstawie formułek chemicznych. W ten sposób należy uważać za prawdopodobne, że znany wzór *Raoult'a* stosuje się również do zjawisk dysocjacji.

10. Dysocjacja azotanów metali alkalicznych

Oddawna znanem jest, że *azotany* potasu lub sodu w temperaturach, położonych wyżej ich temperatur topienia, ulegają rozkładowi na tlen wolny i *azotyn* potasu lub sodu. Jakkolwiek reakcję tę stosowano da-

wniej nawet w skali technicznej do otrzymywania azotynów, jednakże w literaturze znajdujemy zaledwie pobieżne wzmianki, dotyczące teorii tej reakcji. Pochodzi to zaś stąd, że i w tych przypadkach temperatura równowagi nie jest stała, lecz zmienia się w miarę postępu reakcji (podobnie jak podczas rozkładu węglanu talawego, opisanego w rozdziale 8). Tego rodzaju zachowanie się azotanów nie wydawało się więc zachęcającem do ściślejszych badań.

Wobec tego zajęliśmy się wspólnie z p. Krustinsonem przedewszystkiem zbadaniem kwestji, czy reakcje



są *odwracalne*. Doświadczenia dały nam na to pytanie odpowiedź zupełnie twierdzącą. W przyrządzie kompensacyjnym, opisanym w rozdziale 4 (por. rys. 4) udaje się z łatwością odnaleźć temperaturę, *powyżej* której odbywa się dysocjacja azotanu, *poniżej* której zaś *azotyn odwrrotnie utlenia się* na azotan i nawet względnie szybko. Powyższa temperatura jest zatem *temperaturą istotnej równowagi*, zależną oczywiście od ciśnienia i od składu fazy ciekłej, jak to dowiedliśmy w rozdziale 8.

Azotan sodu posiada w jednakowej temperaturze prężność dysocjacji większą niż azotan potasu, co uwidocznia nam tabela 5.

Azotan sodu: NaNO_3			Azotan potasu: KNO_3		
Ciśnienie	Temperatura dysocjacji		Ciśnienie	Temperatura dysocjacji	
	sposrzedzona	obliczona		sposrzedzona	obliczona
183 mm	465,5 ⁰	464,4 ⁰	161 mm.	487,7 ⁰	488,5 ⁰
372 "	493 ⁰	492,4 ⁰	260 "	500,0 ⁰	494,5 ⁰
455 "	505,2 ⁰	503,8 ⁰	372 "	505,4 ⁰	504,1 ⁰
529 "	515 ⁰	513,5 ⁰	480 "	517,0 ⁰	516,2 ⁰
623 "	525 ⁰	525,3 ⁰	639 "	538,0 ⁰	539,3 ⁰
844 "	548,5 ⁰	550,5 ⁰	672 "	543,0 ⁰	544,9 ⁰
909 "	555 ⁰	557,2 ⁰	715 "	551,0 ⁰	555,4 ⁰
991 "	566 ⁰	565,1 ⁰	836 "	579,0 ⁰	576,3 ⁰

Krzywa dysocjacji odchyła się nieco od linii prostej. Otrzymane liczby dają się ująć dość dokładnie przez kwadratowy wzór interpolacyjny, mianowicie dla *azotanu sodu*:

$$t_1 = 434,8 + 0,1687p_1 - 0,0000375p_1^2 \quad (9)$$

zaś dla *azotanu potasu*:

$$t_2 = 483,9 + 0,009233p_2 + 0,0001211p_2^2 \quad (10)$$

Jeżeli w *azotanie* sodowym rozpuścimy

niewielką ilość azotynu sodowego albo w *azotanie* potasowym nieco azotynu potasowego, to zauważymy, że obecność wytworu reakcji wywiera wpływ znaczny na temperaturę dysocjacji, a mianowicie *podwyższa* ją w tej większej mierze, im większym jest stężenie azotynu w stopie. Dowodzą tego dane przytoczone w tabelce 6:

Roztwory azotynu sodu w azotanie sodu			Roztwory azotynu potasu w azotanie potasu		
Stężenie NaNO_2	Ciśnienie	Temperatura	Stężenie NaNO_2	Ciśnienie	Temperatura
0 %	262 mm.	476 ⁰	0 %	245 mm.	494 ⁰
1	256 "	539 ⁰	1 "	247 "	529 ⁰
2	263 "	547 ⁰	2 "	245 "	560 ⁰
3	265 "	563 ⁰	3 "	242 "	576 ⁰
5	262 "	567 ⁰	5 "	245 "	604,5 ⁰
7	263 "	596 ⁰	7 "	242 "	621 ⁰

W danym przypadku obniżenie prężności dysocjacji wskutek obecności wytworu reakcji (azotynu) jest znacznie większe niż w przypadku węglanu talawego. Próby obliczenia ciężaru drobinowego ciała rozpuszczonego na podstawie prawa Raoulta dały wyniki zupełnie fałszywe, mianowicie dziesięćkroć mniejsze od ciężaru normalnego, obliczonego z formuлки chemicznej. Narazie trudno powiedzieć, czy tego rodzaju zachowanie się roztworów azotynów w azotanach leży w naturze tych zjawisk, czy też stanowi ono wynik przypadkowy błędów doświadczalnych, nieuniknionych w pierwszych próbach tego rodzaju pomiarów.

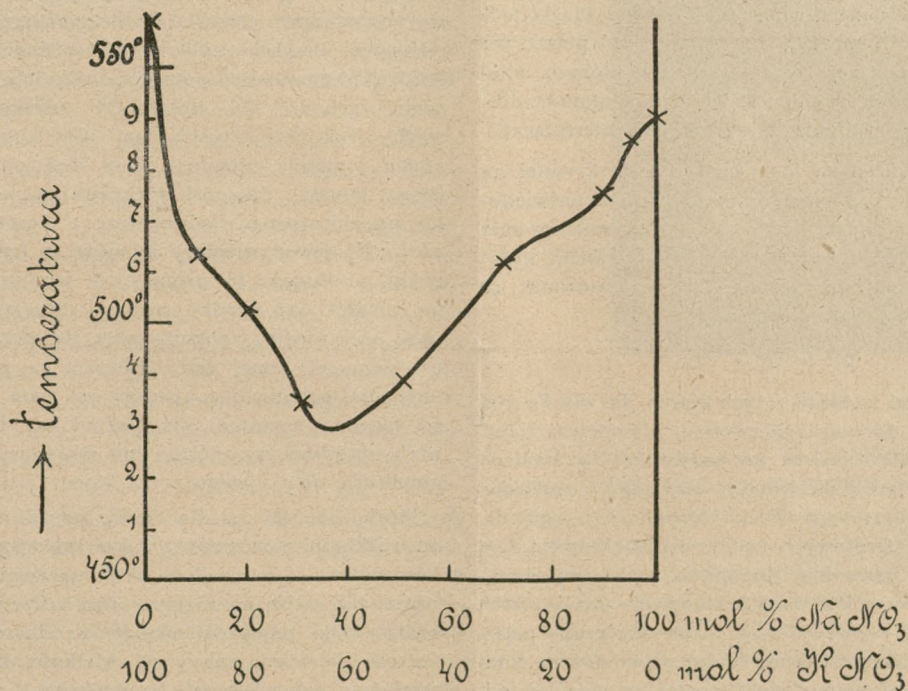
11. Krzywa prężności dysocjacji podwójnych mieszanin ciekłych

Na zasadzie analogji pomiędzy prężnościami dysocjacji i prężnościami pary (polegającej na zastosowaniu teorii faz) należy przewidywać, że w podwójnych jednorodnych mieszaninach dwóch cieczy dysocjujących krzywe prężności należeć będą do owych pięciu zasadniczych typów, które ustalone zostały w stosunku do krzywych prężności pary mieszanin podwójnych przez klasyczne badania Konowalowa, Zawidzkiego, Dolezaleka i innych uczonych.

Dotąd udało się nam ustalić jeden typ krzywej temperatur dysocjacji mieszanin, a mianowicie krzywą, posiadającą *minimum*. Do tego typu zaliczyć należy mieszaniny azotanu potasu z azotanem sodu. Wszystkie mieszaniny tych dwóch ciał dysocjują w temperaturach niższych, niż azotan potasu lub azotan sodu sam przez się. To zadziwiające zachowanie się mieszanin azotanów uwidoczniają liczby, przytoczone w tabelce 7, oraz krzywa zależności temperatur dysocjacji od składu mieszanin, przedstawiona na rys. 6.

Temperatury dysocjacji mieszanin azotanu sodu z azotanem potasu

Stężenie azotanu sodu w mol. procent.	Stężenie azotanu potasu w mol. procent.	Temperatura dysocjacji	Cisnienie
0 mol. %	100 mol. %	559°	755 mm.
10 "	90 "	513°	755 "
20 "	80 "	504°	755 "
30 "	70 "	485°	758 "
50 "	50 "	489°	757 "
70 "	30 "	512,5°	758 "
90 "	10 "	525°	758 "
95 "	5 "	536°	758 "
100 "	0 "	540°	760 "



Rys. 6. Krzywa temperatur dysocjacji mieszanin azotanu sodu z azotanem potasu

Należy uznać za prawdopodobne istnienie krzywych temperatur dysocjacji *rozmaitych* typów. Poszukiwanie w tym kierunku stanowić ma zadanie dalszych badań.

Przytoczone w niniejszej pracy pomiary wykonane zostały w pracowni fizyczno-chemicznej

Uniwersytetu Łotewskiego. Uważam sobie za przyjemny obowiązek wyrażenie uznania swoim współpracownikom, w szczególności zaś mojemu asystentowi, inżynierowi chemii J. Krustinsonowi.

Ryga, dn. 1 czerwca 1928 r.

UGIĘCIE PROMIENI X W CIECZACH

Wykazanie ugięcia promieni X w kryształach i użycie siatki krystalicznej przestrzennej jako siatki dyfrakcyjnej dla promieni X, pozwoliło wyznaczyć z wielką dokładnością długości fali promieni X; niezbędną jest do tego znajomość budowy danego kryształu oraz stałej jego siatki. Z drugiej zaś strony, znając długości fali promieni X, można z kątów ugięcia wyznaczyć stałe siatki kryształów, oraz ich budowę.

Użycie więc naturalnej siatki krystalicznej, jako siatki dyfrakcyjnej dla promieni X, dało z jednej możliwość stworzenia spektroskopii rentgenowskiej, z drugiej zaś strony dało piękną metodę badania budowy kryształów.

Jak wiadomo, w metodzie Bragg'a — kryształ obracającego się, używanej w spektroskopach i spektrometrach dla promieni X — do odbicia selektywnego wiązki jednorodnych promieni X koniecznym jest występowanie określonej grupy płaszczyzn siatki krystalicznej.

Metoda zaś Debye'a i Scherrer'a oraz Hull'a (1917) pozwala otrzymać równocześnie odbicie wiązki jednorodnych promieni X od wszystkich płaszczyzn siatki krystalicznej (tych oczywiście, których odległość jednej od drugiej jest większą od połowy długości fali — zgodnie z warunkiem interferencji).

Metoda polega na tem, że uciera się kryształ na bardzo drobny proszek, którego ziarenka naświetlona są przez wiązki jednorodnego promieniowania X. Jakakolwiek będzie płaszczyzna odbicia (pqr) znajdują się zawsze ziarenka tak zorientowane, że zadośćuczynią warunkowi interferencji.

$$n\lambda = 2d_{pqr} \sin \theta$$

Odbicie od każdego z tych ziaren da wiązkę pod kątem 2θ do wiązki pierwotnej, a ponieważ zjawisko rozchodzić będzie we wszystkich azymutach naokoło wiązki pierwotnej, wszystkie promienie odbite od płaszczyzn wiązki krystalicznej (pqr) dadzą stożek obrotowy o kącie wierzchołkowym 4θ . Na kliszy, normalnej do wiązki padającej, otrzymuje się szereg kół współśrodkowych; każde z nich odpowiadać będzie odbiciu od pewnej grupy płaszczyzn siatki krystalicznej. Mając promień koła i odległość kliszy od kryształu, znaleźć można kąt odbicia selektywnego θ a stąd odległość między płaszczyznami odbijającymi danej siatki krystalicznej.

Metoda ta daje możliwość badania i określania budowy każdego ciała, w którym ośrodki ugięcia dla promieni X znajdować się będą w określonej odległości między sobą, które tworzyć będą określone płaszczyzny odbicia.

Wkrótce po podaniu tej metody zaczęto nią badać cieczy w przypuszczeniu, że i one naświetlone wiązką jednorodnych promieni X dać winny pierścienie ugięcia, analogiczne do pierścieni, otrzymanych dla proszków krystalicznych, lub drutów metalowych. Przewidywania te zostały całkowicie potwierdzone przez doświadczenie. Tak samo, jak w ciałach o określonej budowie krystalicznej, rozproszenie i ugięcie promieni X w cieczach zależy będzie od ustawienia się cząstek w samej cieczy, rozkładu atomów w cząsteczce, rozkładu elektronów w atomach, oraz od ich wahań około pewnych położeń równowagi.

Kiedy atom jakiś naświetlony jest promieniami X, jego ładunki elektryczne, poddane działaniu pola elektrycznego o dużej częstotliwości zaczynają drgać. Ładunki te z powodu swego przyspieszenia stają się ośrodkami emisji fal elektromagnetycznych wtórnych. Przyspieszenie ładunków dodatnich jest bardzo nieznaczne z powodu dużej ich masy, to samo zachodzi dla elektronów wewnątrzjądrowych. Tak więc rzeczywistymi ośrodkami rozproszenia i ugięcia promieni X są elektrony pozajądrowe atomu. Zdolność rozpraszająca atomu, czy też cząstki, rosnąć będzie wraz z liczbą elektronów. Ponieważ wymiary atomów są tego samego rzędu, co długości fal promieni X, występuje znaczna różnica faz między ruchami drgającymi różnych elektronów, pobudzonych do drgania przy przejściu tej samej fali. Różnica ta nie występuje dla promieni, mających ten sam kierunek, co wiązka pierwotna; dla kierunków jednak innych obserwujemy większe lub mniejsze osłabienie amplitudy pola ujętego przez atom.

Pierścienie ugięcia dla cieczy zależą więc będą od rozkładu elektronów, jako głównych ośrodków ugięcia, i ich wahań około pewnych położeń równowagi. Najważniejszą oczywiście rolę grać będzie stała odległość między ośrodkami ugięcia. Ostrość pierścieni zależy od wielkości kryształów, względnie od wielkości kompleksów, występujących jako całość w zjawisku ugięcia promieni X. Ponieważ w ugięciu promieni X w cieczach głów-

na rolę grać będą cząsteczki, występujące jako całość w zjawisku, więc ostrość tych promieni zależy będzie od budowy i ustawienia cząsteczek jednych względem drugich.

Jeśli się więc przyjmie, że pierścienie ugięcia dla cieczy zależne są przedewszystkiem od ułożenia cząsteczek wewnątrz cieczy, z promienia pierścienia ugięcia można będzie wyznaczyć przeciętną odległość między cząsteczkami, które są ośrodkami ugięcia dla rozproszonych promieni X.

Stosuje się tu tak samo, jak dla kryształów, formułę Bragg'a:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

gdzie λ identyczne jest z przeciętną odległością między cząsteczkami.

Pierwsze pierścienie ugięcia dla cieczy otrzymali Keesom i de Smedt dla wody, skroplonego tlenu i argonu, benzolu, alkoholu etylowego, eteru etylowego.

Niezmiernie ciekawe było przeprowadzenie badań¹⁾ nad ugięciem promieni X w cieczach organicznych, ze względu na różnorodność kształtu i budowę ich cząstek, oraz wykazanie, w jaki sposób ta różnorodność odzwierciedla się w budowie i charakterze pierścieni ugięcia. Badanie te rzucić mogły dużo światła na pochodzenie tych pierścieni (jakie płaszczyzny odbicia grają tu rolę) i dać możność wyznaczenia odległości między cząsteczkami.

Pierścienie ugięcia, otrzymane dla całego szeregu cieczy organicznych tak szeregu alifatycznego, jak związków cyklicznych, wykazują przedewszystkiem zależność od ilości i rozkładu elektronów rozpraszających, oraz od odległości między ośrodkami ugięcia.

Tak więc dla szeregu alifatycznego występują dwa pierścienie, odpowiadające jakgdyby dwóm stałym siatki odległości między centrami ugięcia. Jedna z nich rośnie wraz z łańcuchem węglowym, druga nie zmienia się, niezależnie od zmian długości łańcucha węglowego; pierwsza odpowiadać będzie długości cząsteczki (równoległe do długości łańcucha węglowego), druga szerokości (prostopadłe do łańcucha węglowego) [jest to zgodne z pomiarami, dokonanymi innymi metodami nad objętością, którą zajmuje cząsteczka]. Pierścień ugięcia, odpowiadający poprzecznemu przecięciu cząsteczki jest o wiele intensywniejszy, gdyż prawdopodobieństwo ułożenia się długich cząsteczek ciał szeregu alifatycznego poprzecznie jedno względem drugich jest o wiele większe, niż ułożenie się cząsteczek równoległe jedna za drugą. Jako przykład mogą tu posłużyć pierścienie, otrzymane dla

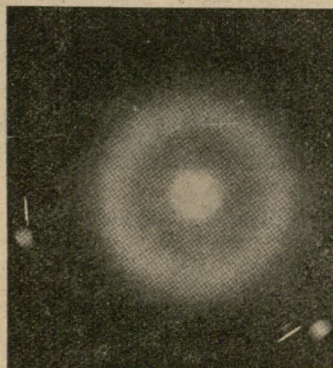
alifatycznych węglowodorów i wyższych związków serii kwasów tłuszczowych.

Otrzymuje się ten sam pierścień ugięcia dla wszystkich związków, odpowiadających poprzecznemu przecięciu łańcucha węglowego. Dla kwasu octowego występuje słaby pierścień wewnętrzny, odpowiadający długości cząsteczki; dla gliceryny występują dwa pierścienie. Jeśli rozpatrzmy pierścienie, otrzymane dla pentanu (C_5H_{12}) [rys. 1].



Rys. 1. Pentan.

heksanu (C_6H_{14}), heptanu (C_7H_{16}) i oktanu (C_8H_{18}) [rys. 2] zaobserwujemy zmniejszenie się szerokości pierścienia, co jest uwarunkowane rozkładem elektronów i budową cząsteczki. Pierścień bowiem jest tem ostrzejszy, im większe są ośrodki ugięcia.

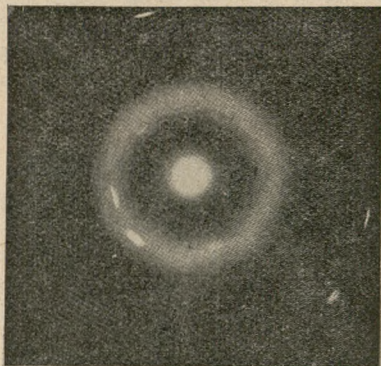


Rys. 2. Oktan.

Jeśli przejdziemy teraz do rozpatrzenia pierścieni ugięcia, otrzymanych dla związków cyklicznych, zauważymy przedewszystkiem, że pierścień ugięcia ulega stopniowym zmianom, gdy cząsteczka staje się coraz bardziej złożona. Gdy przechodzimy od benzolu do coraz bardziej złożonych jego pochodnych, zmienia się nie tylko charakter głównego pierścienia, ale odzwierciedlają się również w jego budowie najmniejsze zmiany w ugrupowaniu przestrzonnym atomów, grup cząsteczek, oraz różnice ich kształtów.

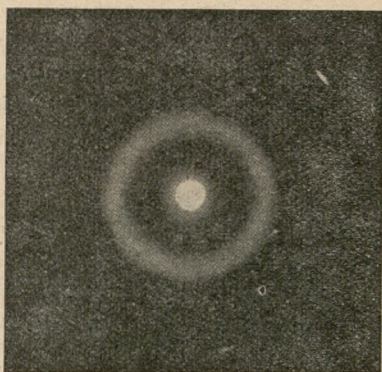
¹⁾ C. M. Sogani, X-ray diffraction in liquids, Indian Journal of Physics, Vol I, p. IV, 1927, str. 337.

Benzol (rys. 3), którego cząsteczka jest symetryczna, daje ostry pierścień, którego granice odpowiadają najdłuższej i najkrótszej odległości między sąsiednimi cząsteczkami (przecięcie cząsteczki



Rys. 3. Benzol.

w płaszczyźnie pierścienia $= 6,2 \text{ \AA}$, grubość cząsteczki w kierunku prostopadłym do płaszczyzny pierścienia wynosi $3,2 \text{ \AA}$, co zgodne jest z rezultatami, otrzymanymi z innych pomiarów). Pier-



Rys. 4. Cykloheksan.

ścień cykloheksanu (rys. 4) jest bodajże ostrzejszy od pierścienia benzolu, prawdopodobnie dlatego,

że cząsteczka jego jest bardziej symetryczna od cząsteczki benzolu.

Pierścień nitrobenzolu jest o wiele bardziej rozmyty, gdyż cząsteczka nitrobenzolu staje się bardzo asymetryczna. Przez dodanie dużej grupy NO_2 powiększa się znacznie ilość elektronów rozpraszających. Dla orto, meta — i paranitrotoluolów występują zamiast pojedynczego pierścienia, dwa pierścienie, odpowiadające grubości i poprzecznemu przecięciu cząsteczki.

Otrzymano też ostry pierścień ugięcia dla rtęci; badania z rtęcią ciekawą są z tego względu, że mamy tu do czynienia z cząsteczką jednoatomową.

Dla całego szeregu ciał organicznych o bardzo długich cząsteczkach występuje między stanem krystalicznym a cieczą — stan, który charakteryzuje się przez nieciągłość własności fizycznych i miejscowe występowanie ściśle ograniczonych agregatów kryształów. Długość cząsteczki, wyznaczona z pierścieni ugięcia, otrzymanych dla tych ciał, zgadza się z długością cząsteczki, wyznaczoną innymi metodami.

Widzimy z tego przeglądu pierścieni ugięcia dla cieczy, że budowa ich zależna jest w bardzo znacznym stopniu od kształtu i symetrii cząsteczek, oraz wpływu orientacyjnego jednych cząsteczek na drugie. Najlepszym tego dowodem jest występowanie tego samego pierścienia dla związków długołańcuchowych i zmian pierścienia przy przejściu od jednej do drugiej pochodnej benzolu. Z charakteru więc i budowy pierścienia ugięcia, można wyciągać wnioski co do budowy wewnętrznej cieczy.

Z tych danych doświadczalnych pewne jest przedewszystkiem, że ciecze nie posiadają zupełnie ściśle określonej budowy krystalicznej.

Z porównania pierścieni dla cieczy z pierścieniem ugięcia tego samego ciała w stanie stałym wnioskować można, że dane ustawienie cząsteczki, które jest stałe w formie krystalicznej, jest *najprawdopodobniejszym* ustawieniem w cieczy. Jednak grupy, które dają ugięcie, nie zachowują w cieczy swej identyczności.

Z. Dębińska.

Z KSIĄŻEK

PORADNIK DLA SAMOUKÓW.

Wskazówki metodyczne dla studujących pod redakcją *Stanisława Michalskiego*. Wydanie nowe. Tom VI i VII. Botanika. Wydawnictwo Kasy im. Mianowskiego. Warszawa, 1926—1927.

Świeżo wydane tomy botaniczne „Poradnika dla samouków”, jak całe wydawnictwo, są wydaniem nowem, ale napisanem zupełnie inaczej i od poprzedniego wydania z przed dwudziestu laty różnią się zasadniczo; botanika w nowem wydaniu stanowi odrębną dużą całość i została opracowana przez najwybitniejszych polskich botaników; wydanie nowe było przygotowywane przez kilka-

naście lat, wskutek czego wpośród prac współczesnych botaników polskich w pełni ich twórczości naukowej, znajdujemy artykuły zmarłego już przed dziesięciu laty znakomitego botanika polskiego ś. p. *Marjana Raciborskiego*.

Dział botaniczny w nowym wydaniu obejmuje dwa duże tomy o prawie półtora tysiąca stronach (712 + 743) i bynajmniej nie stanowi jeszcze całości; w przygotowaniu bowiem jest tom III, który ma objąć dział informacyjny uzupełniający, skrowidze i sprostowania. Wydane dotychczas dwa tomy w zupełności wystarczają, aby się zorientować w bogactwie i charakterze tego monumentalnego dzieła.

Przedmiot botaniki, i jej stosunek do nauk przyrodniczych, metody, zagadnienia, podział i znaczenie dla kultury umysłowej i estetycznej, omówił we wstępie ogólnym prof. *Bolesław Hryniewiecki*.

Sam poradnik jest podzielony na trzy stopnie. Zakres pierwszego stopnia, w opracowaniu prof. *Hryniewieckiego*, stosuje się do kategorii tych osób, które posiadają przygotowanie w zakresie szkół ludowych, lub dzieci, które otrzymują wykształcenie w szkołach średnich w wieku od 9 do 14 lat. Rozdział ten zawiera: „Uwagi wstępne”, „Rola botaniki w wykształceniu ogólnym”, „Uwagi metodyczne”, oraz dokładną bibliografię dzieł tak obcych, jak i naszych z omówieniem ich wartości i ewentualnymi brakami i wadami; bibliografia ta jest podzielona na działy, omawiające: „podręczniki do początków nauki, podręczniki systematyczne, książki do ćwiczeń, klucze do oznaczania roślin, atlasy, zielniki, akwarja, przyrządy optyczne, ogrody szkolne, metodykę, wycieczki, książki do czytania uzupełniającego i botanikę stosowaną (choroby roślin, rolnictwo, ogrodnictwo, leśnictwo i rośliny lekarskie)”. Jest mocno wątpliwe, aby z tego rozdziału mogło korzystać dużo osób z kategorii wymienionych przy omawianiu zakresu pierwszego stopnia; natomiast rozdział ten jest wprost nieodzowny dla nauczających i ludzi, interesujących się nauczaniem i udzielających wskazówek samoukom. Nauczyciel bowiem znajdzie tu nie tylko cenne uwagi metodyczne, ale przede wszystkim będzie mógł zorientować się w wartości podręczników, co przy dzisiejszej powodzi tandety jest niezmiernie ważne; w wypadku jeżeli jakiś podręcznik, skądinąd posiadający pewną wartość dydaktyczną ma błędy rzeczowo-naukowe, prof. *Hryniewiecki* wykazuje te błędy, które poprawione w podręczniku mogą go zrobić zupełnie pożytecznym. I z tego względu każdy nauczający na poziomie pierwszego stopnia, powinien ten rozdział najdokładniej przestudjować.

Stopień drugi, również opracowany przez prof. *Hryniewieckiego*, jest niejako „stopniem przygotowawczym do studiów uniwersyteckich”; jednocześnie „winien on dawać całość wiadomości z dziedziny botaniki dla ludzi posiadających t. zw. wykształcenie średnie, którzy botanikę traktują, jako jeden z przedmiotów wykształcenia ogólnego, lub też dla ludzi, posiadających praktyczne wiadomości z zakresu botaniki stosowanej, jak ogrodnicy, rolnicy, leśnicy, którzy nie mając aspiracji do studiów wyższych, chcieliby jednak uzupełnić i ugruntować swe wiadomości praktyczne”. I tu również, jak w rozdziale poprzednim, prof. *Hryniewiecki* omawia metodykę i podaje szczegółową, podzieloną na działy bibliografię. Przewodnią ideą metodyczną tych studiów jest oparcie się na samodzielnej obserwacji żywych roślin i doświadczeniu; przy takiej więc zasadzie podręcznik jest jedynie potrzebny, jako źródło pomocnicze do studiów. Stopień ten więc odpowiada, przede wszystkim, tym z pośród młodzieży, którzy już na ławie szkoły średniej wykazują zamiłowanie przyrodnicze; zarówno jednak może słu-

żyć dla nauczyciela, który pragnie kierować studjami pozaszkolnymi, tych z pośród młodzieży, których zamiłowanie sięga poza programy szkolne. Artykuł ten powinien być również dokładnie przestudjowany przez tych, którzy układają lub zmieniają programy nauczania szkół niższych. Wreszcie wiele informacji mogą znaleźć i ci z pośród ogrodników, leśników lub rolników z niższym wykształceniem, którzy pragną pogłębić swe wykształcenie.

Trzeci wreszcie stopień obejmuje studia w zakresie uniwersyteckim, albo nawet studia specjalne, do których wymagane jest przygotowanie uniwersyteckie. Opracowany jest przez wybitnych specjalistów: *Hryniewieckiego* (Stopień III. Wstęp, doskonale napisana historia botaniki powszechnej i historia botaniki w Polsce), *Z. Wóycickiego* (Anatomia i Cytologia), *M. Raciborskiego* (Morfologia wraz z organografią, Geografia roślin, Paleobotanika), *E. Godlewskiego* i *M. Korczewskiego* (Fizjologia), *E. Malinowskiego* (Rozmnażanie roślin, Genetyka, Botanika rolnicza), *K. Bassalika* (Bakterjologia), *W. Szafera*, *J. Jarockiego*, *J. Wołoszyńską*, *A. Wodziecką*, *J. Lilpopa*, *W. Kuleszę* (Systematyka), *J. Trzebińskiego* (Fitopatologia), *F. Kotowskiego* (Zagadnienie naukowe w ogrodnictwie), *S. Dziubaltowskiego* (Botanika leśna), *A. Maurizio* (Botanika techniczna), *J. Neymana* (Biometryka), *M. Korczewskiego* (Teoria i technika mikroskopu), i *W. Szafera* (Ochrona Przyrody). Każdy z tych autorów w wymienionych artykułach podał szczegółowo i wyczerpująco: przedmiot, zadania, metody danej gałęzi botaniki oraz dokładną bibliografię. Wiele informacji o współczesnych zagadnieniach botanicznych znajduje tu nie tylko samouk, nauczyciel gimnazjalny ale również specjalista innej gałęzi wiedzy. Rozdział „Historia botaniki powszechnej”, powinien przestudjować każdy, kto poznawszy ogólne zasady botaniki, pragnie się poświęcić jakiegokolwiek jej gałęzi. Rolnik, leśnik lub ogrodnik znajdzie również tu dla siebie odpowiednie rozdziały, które mogą wprowadzić go w dziedzinę współczesnych zagadnień i dać metody i wskazówki prac.

Podobnie jak poprzednie tomy „Poradnika dla samouków”, tomy botaniczne są wydawnictwem niezwykle cennym. Jak widzimy znaczenie poradnika jest wielostronne; znajduje tu wyczerpujące wskazówki nie tylko samouk, słuchacz uniwersytetu, rolnik, leśnik, ogrodnik, ale również specjalista jednej gałęzi botaniki może się zorientować w zagadnieniach innej gałęzi, a przez to we współczesnym stanie całej wiedzy botanicznej. O poziomie naukowym dzieła mówią nazwiska autorów. „Poradnik dla samouków” jest dla rozwoju nauki polskiej nabytkiem wprost bezcennym — dzięki niemu samouk lub słuchacz uniwersytetu nie będzie błąkał się po bezdrożach naukowych, ale znajdzie łatwo wskazówki, które go wprowadzą do samodzielnej pracy.

Redakcja i wydanie przynoszą prawdziwy zaszczyt tak dla rozwoju nauki polskiej zasłużonej instytucji, jaką jest Kasa imienia Mianowskiego, oraz redaktorowi Poradnika, *Dr. Stanisławowi Michalskiemu*.
January Kołodziejczyk.

KRONIKA NAUKOWA

SZTUCZNE ŚWIATŁO DZIENNE.

Kwestji sztucznego dziennego światła, mało słońskowo poświęcano dotychczas uwagi. Jedną

z przyczyn jej „nieaktualności”, że tak powiem, były olbrzymie koszty — obecnie, od chwili wprowadzenia w życie żarówek wypełnianych gazem światłoienne wytwarzane za pomocą lamp wy-

pełnianych gazem, pochłania połowę tej energii, jakiej wymagałoby także samo światło żarówek próżniowych.

Jeżeli jednak jest mowa o dostarczeniu sztucznego, dziennego światła, należy ustalić przede wszystkim o jakie dzienne światło chodzi, gdyż, wbrew wszelkiemu pozorom, światło dzienne nie jest wcale jednakowe — jeżeli np. przyjąć za wzór rozkład natężeń w widmie światła dziennego, okaże się, że oświetlenie północne przy zachmurzonym niebie uboższe jest wprawdzie w barwy czerwoną i zieloną, znacznie jednak bogatsze w błękitną. W świetle północnym przy pogodnym niebie jeszcze silniej przeważa barwa niebieska, jeszcze większy jest niedobór promieni czerwonych i zielonych.

Dlatego też przy wytwarzaniu sztucznego dziennego światła różne wzorce ustalać należy w zależności od celu, w jakim światło to ma być wprowadzone. O ile chodzi np. o dobieranie barw w farbach olejnych lub przy farbowaniu materiałów, naśladuje się w świetle sztucznym oświetlenie północne przy zachmurzonym niebie; w innych wypadkach może być bardziej pożądanem oświetlenie południowe przy niebie pogodnym — w tym razie źródło światła jest tańsze, gdyż bogatsze jest w barwy czerwoną i żółtą.

Jeszcze jeden czynnik należy wziąć pod uwagę — czy chodzi o rzeczywisty rozkład natężeń poszczególnych barw widzenia, czy też tylko o wrażenie jakie sprawia światło dla oka.

Wrażenie światła dziennego sprawiać może dla oka odpowiednia mieszanina światła czerwonego i niebieskiego, ale żółto-zielone przedmioty będą się w tego rodzaju sztucznym świetle wydawały czarne, podczas gdy przedmioty bezbarwne, więc białe lub szare będą wyglądały zupełnie normalnie.

Sztuczne światło dzienne otrzymywać można syntetycznie, skupiając kilka różnych lamp — a więc oprócz zwykłej takiej, w których przeważają promienie niebieskie, zielone i fioletowe. Jest to jednak niezbyt praktyczny sposób i trudny przystem do urzeczywistnienia. Drugą metodą jest metoda subtrakcyjna, która polega na pozbawieniu czy to przez odbicie, czy też pochłanianie tych składników, które są w stosunku do światła dziennego w nadmiarze. Jest to oczywiście marnowanie dość znacznego odsetka energii. Wydajność teoretycznie idealnego naśladownictwa światła dziennego wynosiłaby 25%.

Wchodzą tu w grę inne jeszcze trudności, a mianowicie znalezienie takiego gatunku szkła, które

miałoby poszukiwane własności absorpcyjne. Okazuje się, że nawet zastosowanie 2-ch gatunków szkła nie może dać idealnych wyników. To samo mniej więcej stosuje się i do metody odbicia, chociaż tam przez utworzenie „mozaiki” wyniki zbliżone są bardziej do „ideału”.

Należało więc zrezygnować z ideału i pracować nad osiągnięciem możliwie najlepszych wyników.

Wydajność sztucznego dziennego światła zależy w znacznej mierze od wyboru krótkofalowej granicy. O ile chodzi nam o osiągnięcie granicy widzialnego światła, t. j. dla $\lambda = 0,42 \mu$ — wyniesie ona zaledwie 25%, ale przesunięcie tej granicy do $\lambda = 0,45 \mu$ podniesie wydajność do 33%. Jest więc rzeczą jasną, że o ile nie wchodzi w grę jakieś specjalne względy, nie warto jest tracić tyle na wydajności.

Ostatecznie sprawa sztucznego dziennego światła rozpada się na dwa zagadnienia — zagadnienie oświetlenia w specjalnych celach, jak np. gdy chodzi o operowanie barwami — w tym wypadku sprawa wydajności schodzi na plan drugi, a chodzi wyłącznie o zdobycie źródła światła, jaknajbardziej zbliżonego do światła dziennego.

Drugim zagadnieniem jest oświetlenie mieszkań biur i t. p. Tu chodzi już tylko o wrażenie, jakie światło sprawia, a nie o jego skład widmowy. W tym wypadku wielką rolę odgrywa rozmieszczenie samych lamp. W państwowym angielskim laboratorium fizycznym (National physical laboratory) robiono pod tym względem próby — oświetlono pokój na pół rozproszonym światłem próżniowych lamp elektrycznych i lampek dających światło zbliżone do sztucznego dziennego światła, wreszcie oświetlono okno sztucznie naprzemian lampkami próżniowymi i lampkami dającymi sztuczne dzienne światło.

Opinia wszystkich wypowiedziała się jednogłośnie, że najprzyjemniejsze do pracy jest światło okna, oświetlonego sztucznym dziennym światłem.

Otóż takimi lampkami, które dają wrażenie światła dziennego są żarówki wypełnione gazem w bańkach z jasno-niebieskiego szkła, albo też zastosowanie odpowiednich kloszy na lampy. Klosze te przesycone są odpowiednimi substancjami i światło przez nie przechodzące sprawia wrażenie światła dziennego. Wydajność lamp z tego rodzaju kloszami wynosi 80 % w stosunku do zwykłych kloszy.

Journal of Scient. Instr.

1928, Nr. 3.

OD REDAKCJI.

Wobec Wyjazdu Redaktora pisma naszego p. Ryszarda Błędowskiego na Międzynarodowy Kongres Entomologiczny w Ithaca (St. Zj. Am. Półn.) czynności Redakcyjne zastępczo pełnić będzie prof. Dr. Ludwik Wertenstein.