

Chlorek antymonawy w zastosowaniu do kryoskopii

przez

Stanisława Tolloczkę.

Wniesiono na posiedzeniu dnia 6 listopada 1899; ref. czł. Natanson.

W celu doświadczalnego sprawdzenia poglądów Brühla na przyczynę i źródło siły dysocjacyjnej rozpuszczalnika, wygłoszonych w rozprawie tego autora pod tytułem: Ursachen der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel¹⁾, podjąłem niespełna rok temu pracę niniejszą. Jako materiał doświadczalny obrałem przedewszystkiem trójchlorek antymonu (SbCl_3), mając następnie zamiar rozszerzyć zakres badań na trójchlorek fosforu (PCl_3) i chlorek cynowy (SnCl_4). Należało sprawdzić, czy i w jakim stopniu wymienione związki posiadają zdolność tworzenia roztworów elektrolitycznych. W myśl teorii Brühla, dwa pierwsze związki powinny były odpowiadać jej warunkom dodatnim, t. j. rozpuszczone w nich elektrolity powinny rozszczepiać się w mniejszym lub większym stopniu na jony, chlorek zaś cynowy, jako związek nasycony, własności tej nie miałby okazywać. Rozpocząłem od badań własności kryoskopijnych chlorku antymonawego. Ponieważ jednak skutkiem okoliczności odemnie niezależnych zmuszony zostałem na czas nieograniczony przerwać rozpoczętą pracę i ponieważ w ostatnich czasach na powyższy temat ogłoszono drukiem kilka rozpraw, przemawiających za i przeciw wygłoszo-

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, 27, 319. 1898.

nej teorii¹⁾, postanowiłem w notatce niniejszej ogłosić dotychczasowe rezultaty rozpoczętej przezemnie pracy, mianowicie te, które otrzymałem z doświadczeń nad kryoskopijnymi własnościami chlorku antymonowego, tembardziej, że jak się okazuje, związek ten może być zastosowany do oznaczenia ciężarów drobinowych metodą kryoskopijną.

Jako rozpuszczalnik, ciekły chlorek antymonawy może służyć do otrzymywania w nim roztworów licznych związków ograniczonych. Ciała nieorganiczne mniej rozpuszcza, roztwarza jednak takie sole, jak chlorki i bromki potasowców, i to w stosunkowo znacznym stopniu. Z pośród związków nieorganicznych badałem następujące połączenia: siarkany: K, (NH₄), Mg również K₂CrO₄, azotany: K, Ag, dalej KMnO₄, KCN, octan sodowy odwodniony; związki te nie przechodzą widocznie w roztwór, natomiast rozpuszczają się w większym lub mniejszym stopniu: KCl, KBr, HgCl₂, SrCl₂ (trudniej) i prawdopodobnie FeCl₃ nieznacznie (roztwór barwi się brunatno). Związki organiczne, które poddałem próbie z rezultatem dodatnim, są bardzo liczne. Wymienię następujące: Z węglowodorów: kumol, etylobenzol, ksylol, mezytylen, dwu- i trójfenilometan, antracen, fenantren, stylben, fluoren, dwubenzyl; z ketonów: acetofenon, benzofenon; z aminów: naftylamin, toluidyna, dwufenilamin, chinolina, pirydyna i piperydyna. Połączenia te roztwarzają się bardzo łatwo i w znacznym stopniu, przytem w niektórych przypadkach występuje charakterystyczne zabarwienie roztworu, n. p. przy mezytylenie, którego nieznaczna nawet ilość wywołuje charakterystyczne intensywnie fioletowe trwałe zabarwienie. Barwią również, lecz mniej typowo: antracen — ciemno-zielono, fenantren — blade-niebiesko, dwufenilometan — żółto i t. d. Z prób tych wynika, że SbCl₃ jest bardzo ogólnym rozpuszczalnikiem w szeregu związków węglowych.

Przyrząd, którym posługiwałem się w mych doświadczeniach nad krzepnięciem roztworów w chlorku antymonawym, w zasadzie niczem nie różnił się od zwykle używanego przyrządu Beckmannowskiego. Ponieważ według teoretycznych i doświadczalnych danych (Nernst, Raoult) pozorny (odeztywany) punkt krzepnięcia zbliża się najwięcej do istotnego wtedy, gdy temperatura ośrodka jest blizką temperatury krze-

¹⁾ Dutoit et Aston: C. r. d. l'Acad. des sciences 125, 240 (1897); Dutoit et Friedrich: Bull. Soc. Chim. Paris. [3] 19, 321 (1898).

Louis Kahlenberg et Azariah T. Lincoln: Das Dissociationsvermögen von Lösungsmitteln. Refer. w Ch. Cent. Bl. 1899. I. 811.

E. C. Franklin et C. A. Kraus: „Best. des molec. Siedepunkterhöhung in fl. Ammoniak“. Ibid. 1899. I. 331.

Hans Euler: Ueber Zusammenhang zwischen der diss. Kraft, der Dielektricitätskonstante und der molec. Beschaffenheit der Flüssigkeiten. Ibid. 1899. I. 1150.

pnienia, starałem się warunek ten zachować możliwie dokładnie. W tym celu cylinder z roztworem, umieszczony w obszerniejszym zewnętrznym cylindrze za pomocą korka, zanurzałem w kąpeli wodnej, a mianowicie w kubku szklanym większej objętości (3 — 4 litry), obwiniętym papierem azbestowym z dołu, a z boków warstwą fileu. Ogrzewając za pomocą palnika, można było temperaturę kąpeli dowolnie regulować i utrzymywać stałą podczas trwania doświadczenia. Staralem się we wszystkich szeregach doświadczeń zachować różnicę temperatury kąpeli w porównaniu do każdorazowej temperatury krzepnięcia roztworu nie większą nad 0.5° . Również dla względnego usunięcia wpływu wielkości przechłodzenia na obserwowany punkt krzepnięcia, nie dopuszczałem przechłodzeń większych nad 0.2° . Wreszcie w celu usunięcia dostępu wilgoci przez otwór przeznaczony na mieszadło, łączyłem go z rurką z zamknięciem do kwasu siarkowego, przez którą przepuszczałem bezustannie szybkim strumieniem powietrze suche z gazometru. Termometr aparatu posiadał podziałkę do 0.01° .

Poniżej są umieszczone tablice doświadczeń, wykonanych z ksylolem, antracenenem, dwufenilometanem, acetofenonem i benzofenonem (Tabela I.). Wybrałem te mianowicie związki z tego względu, że, jak to wielokrotnie stwierdzono, węglowodory i ketony zachowują normalną wielkość drobinę nawet w znaczniejszych koncentracjach. Chlorek antymonawy, użyty do tych doświadczeń, pochodził z fabryki Kahlbauma; przedestylowywałem go wielokrotnie, aż do stałej temperatury wrzenia 222° — 223° i następnie przechowywałem w kolbie odpowiednio zamkniętej kwasem siarkowym. Preparaty wymienionych związków również wyfrakcyonowywałem. Kolumna *E* zawiera wartość drobinowej depresji, obliczoną na 100 g rozpuszczalnika (SbCl_3), według wzoru: $E = \frac{\Delta t \cdot M \cdot g}{m \cdot 100}$, w którym Δt jest wartością znalezionej depresji, *m* — ciężarem wprowadzonej substancji, *g* — ciężarem użytego rozpuszczalnika SbCl_3 . Ostatnia kolumna zawiera liczby, odpowiadające ciężarowi drobinę badanego związku, według obliczenia ze wzoru $M = E \frac{m \cdot 100}{\Delta t \cdot g}$, przyjmując za *E* średnią otrzymaną wartość 184. Wreszcie *c* oznacza koncentrację na 100 g SbCl_3 , a t_0 liczbę, odczytaną na skali termometru w przypadku $m = 0$ ¹⁾.

¹⁾ Nie jest ona w tablicach stała, z powodu, że przy użyciu Beckmann'owskiego termometru ilość rtęci, zawarta w kulce termometru, może być (i istotnie była) zmieniana.

TABLICA I.

<i>m</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	Δt	<i>E</i>	<i>M</i>
Ksylol.					
$t_0 = 4.56^0$		$M = 106$		$g = 29.32$	
0.1249	0.42	3.83 ⁰	0.73 ⁰	181	107
0.2017	0.69	3.32	1.24	191	102
0.2727	0.93	2.88	1.68	191.5	102
Średnio				188	104

Antracen.					
$t_0 = 5.32^0$		$M = 178$		$g = 35.12$	
0.1003	0.30	5.01 ⁰	0.31 ⁰	193	170
0.1930	0.60	4.70	0.62	200	163
0.3156	0.96	4.38	0.94	181	176
0.4663	1.50	3.98	1.34	180	182
1.0064	3.00	2.45	2.87	178	184
1.4107	4.20	1.41	3.91	173	189
Średnio				184	177

Dwufenilometan.					
$t_0 = 5.89^0$		$M = 168$		$g = 20.6$	
0.0879	0.35	5.44 ⁰	0.45 ⁰	193	159
0.2726	1.08	4.60	1.29	181	171
0.6391	2.56	2.93	2.96	176	176
1.0397	4.16	0.73	5.16	189(?)	164
Średnio				182	167

Acetofenon.					
$t_0 = 5.76^0$		$M = 120$		$g = 20.6$	
0.0835	0.41	5.16 ⁰	0.60 ⁰	179	123
0.1591	0.80	4.54	1.22	189	116
0.7307	3.65	0.15	5.61	189.6	116
Średnio				186	118

<i>m</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	Δt	<i>E</i>	<i>M</i>
Benzofenon.					
$t_0 = 5.24^{\circ}$		$M = 182$		$g = 27.2$	
0.1950	0.60	4.55 ⁰	0.69 ⁰	176	191
0.4897	1.50	3.44	1.80	183	185
0.7310	2.20	2.45	2.79	189	176
				Średnio	183 184

Zestawiając rezultaty w pięciu powyższych przypadkach znajdujemy średnią wartość drobinowej depressyi $E = 184$. Jest to liczba przewyższająca niemal dwukrotnie analogiczne wartości E w dotychczas znanych przypadkach. Tak n. p. największą wartość $E = 118$ spotykamy w przypadku dwubromometylenu, dla wody zaś mamy $E = 185$ ¹⁾. Przyjmując $E = 184$, znajdujemy podstawę do obliczania M . Odnośne liczby zawiera kolumna ostatnia.

Przechodzę do doświadczeń z elektrolitami, chlorkiem i bromkiem potasowym. Tablica II zawiera odpowiednie rezultaty doświadczeń. Kolumna druga *c* oznacza koncentrację na 100 g rozpuszczalnika (SbCl₃), w ostatniej podany jest stopień dysocjacji, obrachowany ze wzoru $\gamma = \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\Delta t_0}$; Δt_0 — oznacza depressję obrachowaną w założeniu, że drobina nie jest nawet częściowo rozszczepiona na jony: $\Delta t_0 = \frac{E \cdot m \cdot 100}{M \cdot g}$, przy $E = 184$.

TABLICA II.

<i>m</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	Δt	<i>E</i>	Δt_0	γ
Chlorek potasowy.						
$t_0 = 5.18^{\circ}$		$M = 74.6$		$g = 27.72$		
0.0581	0.24	4.52 ⁰	0.66 ⁰ C.	235	0.52	0.27
0.1477	0.45	3.59	1.59	222	1.30	0.21
0.3276	0.99	1.89	3.29	208	2.91	0.13
0.5656	1.68	0.19	4.99	182	—	—

¹⁾ Byłoby rzeczą godną uwagi, porównać otrzymaną powyżej wartość E z liczbą otrzymaną zapomocą rachunku na zasadzie wzoru van't Hoffa $E = 0.0198 \frac{T_0^2}{w}$. O ile mi jednak jest wiadomem, wartość w ciepła tajania SbCl₃, nie jest dotychczas znana. Przypuszczać należy, że jest stosunkowo nieznaczna: według powyższego wzoru obliczona, wynosi ona 12.9 kaloryi.

m	c	t	Δt	E	Δt_0	γ
Bromek potasowy.						
$t_0 = 5.71^\circ \text{C.}$		$M = 119$		$g = 27.15$		
0.0574	0.2071	5.15°	0.56° C.	314	0.33	0.69
0.1570	0.6091	4.26°	1.45	299	0.89	0.63
0.2500	0.9041	3.51°	2.20	284	1.42	0.55
0.4378	1.6011	2.38	3.33	246	2.49	0.34

Widzimy, że w obu powyższych przypadkach wartość E jest anormalna, przytem zmienna, a mianowicie w przypadku bromku potasowego o wiele znacznie, aniżeli chlorku. Mamy wobec tego do czynienia istotnie z roztworami elektrolitycznymi, a kolumna γ podaje stopień dysocjacji. Rezultat ten byłby jednym więcej dodatnim przyczynkiem do hipotezy Brühla; są jednak już teraz znane fakta wręcz jej przeciwne, jak n. p. rezultaty doświadczeń Franklina i Krausa¹⁾ nad roztworami w ciekłym amoniaku, które wykazują dla elektrolitów KJ i NaNO_3 nie zwiększoną, lecz przeciwnie zmniejszoną wartość E , w porównaniu z wartością normalną. Kahlenberg i Lincoln²⁾ podają również, że roztwory w PCl_3 nie przewodzą prądu, zaznaczając natomiast, że analogiczne roztwory w AsCl_3 zachowują się znowu odmiennie.

Z powyżej zestawionych danych daje się przedewszystkiem wyprowadzić rezultat praktyczny, mianowicie: możność posługiwania się trójchlorkiem antymonu w celach określania wielkości drobinowej pewnej grupy związków organicznych. Za użyciem SbCl_3 przemawia wysoka liczbowa wartość jego drobinowej depressyi ($E=184$), co umożliwia wykonywanie doświadczeń w bardzo rozcieńczonych roztworach (warunek teoretycznie nadzwyczaj pożądanym), następnie możność posługiwania się zwykłym termometrem o podziałce mniejszej, do 0.1° , wobec znacznych stosunkowo przesunięć punktów krzepnięcia, stanowi zaletę praktyczną.

Powyższe doświadczenia wykonałem w pierwszych miesiącach roku bieżącego w pracowni uniwersyteckiej prof. Schramma w Krakowie, korzystając z wysokiej uprzejmości jej Szefa. Niech mi więc będzie wolno przy sposobności wyrazić Mu obecnie moją nagłębszą wdzięczność.

¹⁾ Franklin und Kraus. Ref. w Ch. Gen. Bl. 1899. I. 331.

²⁾ Kahlenberg und Lincoln, ibid. 1899. I. 811.