

Мр. Ганна Коренець (Львів).

Бінарний уклад

сечовина — р. толюїдина.*)

Заки приступаємо до дослідів бінарного укладу якихнебудь двох хемічних речовин, мусимо познакомитися з можливостями, що заходять при стоплюванні двох хемічних тіл.

Фізичних свійств стопів не можна означити із знання фізичних властивостей тіл, що входять в склад даного стопу. Бож стопи це не тільки конгломерати, в яких поодинокі складники уложені побіч себе менше чи більше правильно, але стопи можуть бути також хемічними сполуками, що повстали з тіл, що входять у склад стопу, або також твердими розчинами тих тіл в собі. Звичайна квантитативна аналіза може виказати лиш загальний склад стопу, одначе не може дати відповіді на питання, який є характер поодиноких кристалів стопу. — Маємо різні методи дослідів внутрішньої структури стопів. Отже можемо досліджувати її мікроскопово, огляданням поодиноких препаратів стопів різного процентового складу та порівнянням форми і укладу кристалів. Коли маємо до діла з металічними стопами, то витравленням їхньої поверхні відповідними стопами відслонюємо їх кристалічну структуру. — Друга метода, що нею послуговуємося — це термічна метода. Полягає вона на досліджуванні перебігу змін температури в часі ogrівання і остигання стопу різного процентового складу. Коли досліджувана речовина не підлягає підчас остигання ніяким змінам, чи то фізичним, чи хемічним, то одержуємо правильну криву. Одначе коли стоп підлягає в часі остигання змінам, що їм товаришить поглищування чи виділювання

*) Відчитано на III. З'їзді укр. природників, лікарів і інженерів у Львові в травні 1931.

тепла, то перебіг кривої ціпеніння не буде правильний. (Процеси екзотермічні зменшують швидкість остигання, ендотермічні збільшують). На основі перебігу змін температури у поодиноких спробах визначаємо вичерки, а з їхнього перебігу заключаємо, з яким типом стопу маємо до діла, зн. чи це стоп, що дає евтектику, чи повстає нова хемічна сполука, чи мішані кристали, чи може взагалі складники стопу не мішаються із собою ані в рідинному ані ціпкому стані. Отже відрізняємо: 1) Евтектичні стопи. Вони не творять спеціальних сполук. 2) Стопи тіл, що творять із собою одну чи більше хемічних сполук. 3) Стопи у формі твердих розчинів, зн. мішані кристали.

I. Евтектичні стопи виступають тоді, коли два складники (прим. *Sb-Pb*) не творять із собою ніяких хемічних сполук,

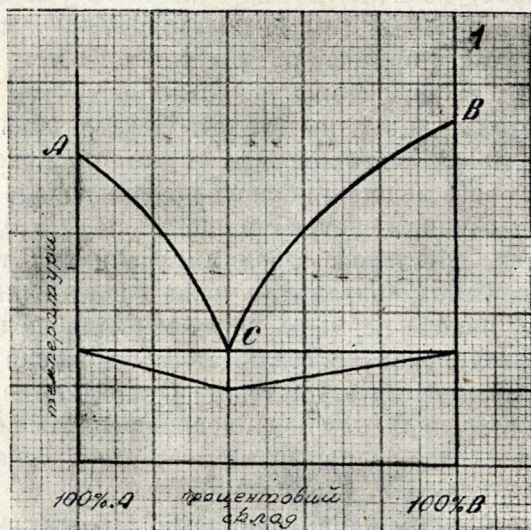
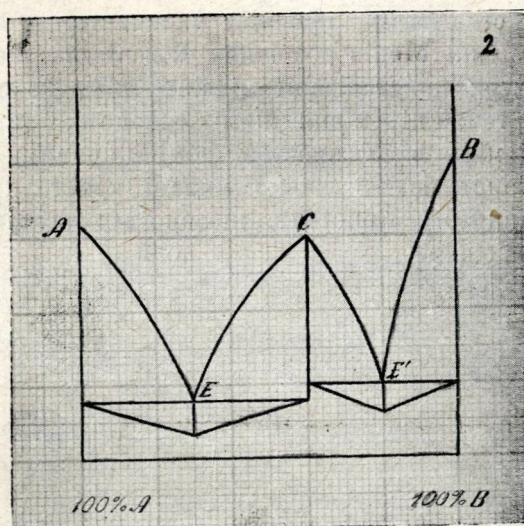


Fig. I.

ані твердих розчинів. Тоді крива топлення (фіг. I) складається з двох відтинків, що перетинаються в точці положеній пониже точок топлення поодиноких складників, у т. зв. евтектичній точці. Є це точка найлегшого топлення. В цій точці стоп, що його концентрація відповідає складові евтектичної точки, топиться у цій найнижчій температурі цілком. Однак евтектична мішанина мимо цього, що ціпеніє в постійній температурі, не є од-

породною цїпкою фазою, а тільки мішаниною цїпких фаз обох складників постійного складу. Отже, якщо склад мішанини є інший як склад евтектики, то зразу викристалізує тіло, що є у надмірі, а щойно тоді викристалізовує в постійній температурі, коли мішанина досягне склад евтектичної мішанини. В евтектичній точці час кристалізації евтектичного стопу досягає своє максимум. Коли віддалюємося від складу евтектичного стопу в напрямі чистих складників, то цей час зменшується. При концентраціях чистих складників стопу досягає він вартість нулі.

II. Другий тип стопів, це стопи, що їх складники творять із собою одну або й більше хемічних сполук, що не розклада-



Фіг. II.

ються у точці топлення. Тоді на вичерку (фіг. II) маємо стільки максимальних точок, скільки є хемічних сполук. (Прим. $Mg Zn_2$).

III. Тип стопів у формі твердих розчинів, зн. мішаних кристалів. Повстають вони з тіл хемічно і ізоморфічно до себе зближених. Їхні складники мішаються зі собою так у плинному як і цїпкому стані цілком, або тільки частинно. Виступають тут кристали одного складника з означеною, залежною від концентрації розтвору участю другого.

І тут відрізняємо засадничо два роди твердих розчинів:

1) Коли оба складники творять безперервний ряд мішаних

кристалів. 2) Коли оба складники не tworять тяглого ряду ізo морфічних мішанин.

1) В першому випадку маємо дві речовини, що мішаються зі собою в кожному процентовому відношенні так у плинному як і цїпкому стані. Тоді маємо одну рідинну фазу і тільки одну цїпку, зн. лиш один рід мішаних кристалів. Тому складники tworять тут безперервний ряд кристалів, отже і крива цїпеніння буде тяглою лінією. Треба ще тут зазначити, що концентрація обох складників інша у плинній фазі, а інша у цїпкій. Отже склад кристалів не є майже ніколи процентово той самий, що розтвору, з якого викристалізовує. Тому і лінії, що означають точки цїпеніння і топлення, є ріжні і маємо дві криві, криву топлення і кристалізації.

І в цьому типі стоїть розрізняє Rozenboom ще 3 підтипи: а) де температури кристалізації мішання ріжного процентового складу лучать точки цїпеніння чистих складників та дають криву без максимумів і мінімумів. У просторі поміж кривими початкових та кінцевих кристалізацій маємо мішані кристали в рівноазі зі стопом (рідинним). Кристали, що виділюються перші, мають

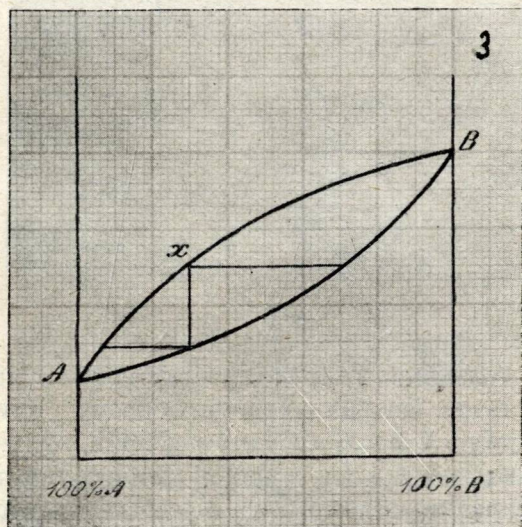


Fig. III.

більший процент вище-кристалізуючого складника чим розчин, з якого виділюються. Через це розчин ставтєся щораз більше вбогий у тіло вище-кристалізуюче (температура поступенно опадає)

і під кінець кристалізації виділюються кристали багаті в тіло нище-кристалізуюче. Процентний склад тих кристалів знайдемо, коли переведемо з даної точки на кривій кристалізації (фіг. III) пряму рівнобіжну до осі рядних. Точка перерізу її з кривою кінцевих-остаточних кристалізацій вказує нам процентний склад початково-кристалізуючих кристалів, а точка перерізу прямої з кривою початкових кристалізацій склад останніх кристалів.

б) Температура ціпеніння тіла *A* підноситься з доданням тіла *B* і навпаки, температура тіла *B* підноситься з доданням тіла *A*. У цьому випадку крива ціпеніння має максимум, в якому виділюються кристали при постійній температурі, а їхній процентний склад є той самий, що і розчину, з якого виділюються. Тому і криві початкових і кінцевих кристалізацій сходяться

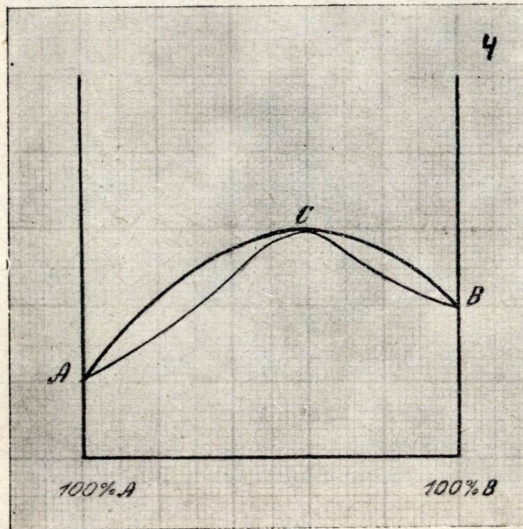


Fig. IV.

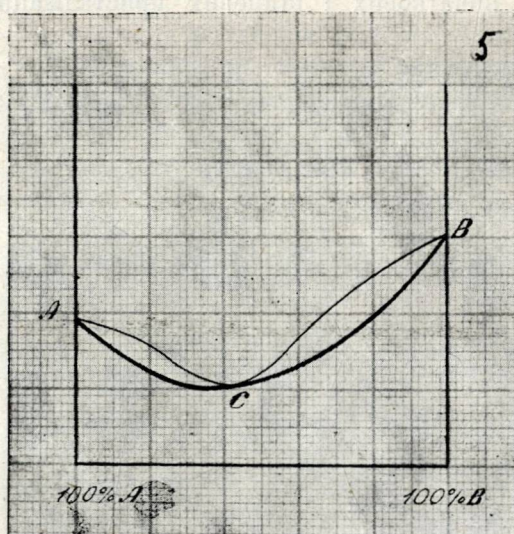
в цій точці. На відтинку кривої *AC* (фіг. IV) виділюються кристали з більшим процентом тіла *B*, якби того можна надіятися по складі даного розчину. І навпаки на відтинку *CB* виділюються кристали, що мають більший процент тіла *A*, а лишається розчин багатий в тіло *B*.

в) Третій підтип, де тіло *A* обнижує точку кристалізації тіла *B* і знов додання тіла *B* обнижує точку кристалізації тіла *A*.

Тоді крива ціпеніння (фіг. V) виказує мінімум, т. зн. опадає понище точок кристалізації чистих складників. Впрочім цей тип аналогічний до типу б).

Існування тих трох родів стопів залежить від такого правила термодинаміки: в кожній температурі концентрація того складника, що при його доданні обнижується точка ціпеніння, більша в рідинній фазі ніж у ціпкій і навпаки, коли з доданням одного складника підноситься точка ціпеніння другого, то концентрація його у ціпкій фазі більша чим у рідинній. Отже температура кристалізації буде постійно змінна.

2) Другий тип мішаних кристалів виступає тоді, коли оба складники не творять тяглого ряду ізоморфічних мішанин. Тут



Фиг. V.

оба складники мішаються із собою в ціпкому і рідинному стані тільки в певних границях. Отже даліше додання другої речовини не впливає вже на склад мішаних кристалів, а лишень дістаємо вже другу ціпку фазу, що є розчином першої речовини в другій, т. зн. це вже другий рід мішаних кристалів. Тому і крива ціпеніння того укладу не буде безпереривно-тяглою лінією, а викаже певний перелім.

І тут з Rozenboom-ом відрізняємо два підтипи: а) крива має зворотну точку — перелім, б) крива виказує мниму евтектику.

а) У першому випадку речовина B підносить точку кристалізації речовини A , отже концентрація B більша у цій фазі. Додання тіла A обнижує точку кристалізації тіла B , так що концентрація речовини A більша у рідинній фазі. Отже з розчину багатшого в речовину A виділюються кристали з більшим процентом тіла B , ніж його було в розчині, з якого випали. З розчину, в якому є більше тіла B , випадають кристали з більшим процентом речовини B , ніж у розчині. У переломовій точці, що розділює оба ці роди кристалів, маємо рідинну фазу, що відповідає цій точці, в рівновазі з обома ізоморфічними мішанинами. Тому

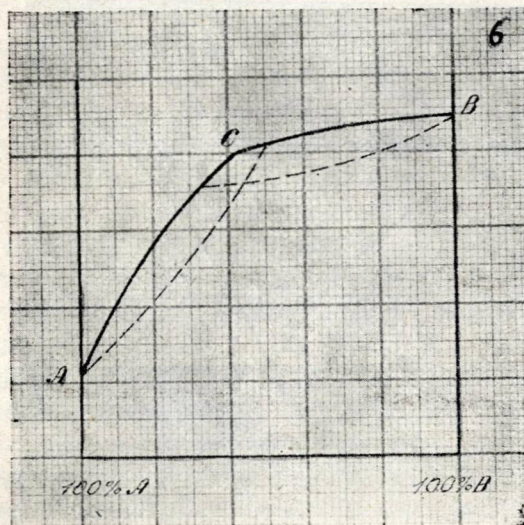


Fig. VI.

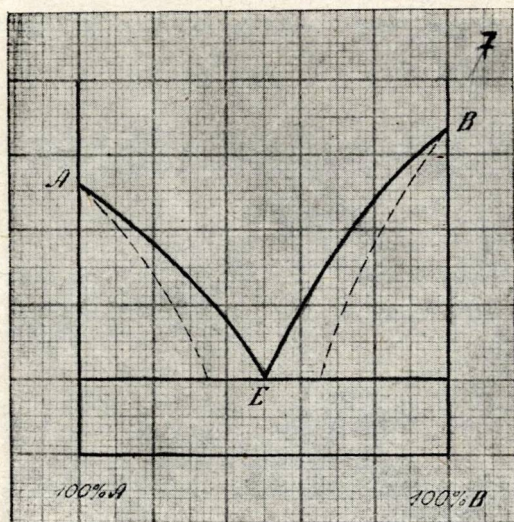
й мусить бути у цій точці перелім, бож тут стрічаються зі собою два різні підставові тіла.

б) У другому випадку крива ціпеніння творить мниму евтектику. Цей тип стопів виступає тоді, коли точки кристалізації обох складників обнижуються за доданням другого складника доти, доки не досягнуть точки, у якій цілий розчин ціпеніє у формі мішанин обох родів мішаних кристалів. У цій мнимій евтектичній точці маємо рідинний розчин в рівновазі з обома родами мішаних кристалів. Одначе від правдивої евтектичної точки різниться вона тим, що топлення цього мнимого евтектич-

ного стопу не відбувається в точно означеній температурі, а залежить від змін цїпкої фази (фіг. VII).

Це найпростіші типи бінарних укладів. Нестійність розчинів і сполук повише певної температури, існування кількох відмін у металів і т. д., може значно комплікувати вид вичерку.

Сечовина $CO(NH_2)_2$ це біла речовина, що кристалізує у формі довгих, плоских призм, легко розпускається у воді і алькоголі, тяжко в етері. Топиться вона у температурі 132° — 133° . З кислотами дає вона соли, лучиться також зі засадами і декотрими солями. Сечовина, оґріта до 160° , переходить у бюрет,



Фиг. VII.

при чому виділює з двох молекулів один молекул амоняку: $NH_2CONH[H+NH_2]CONH_2 = NH_3 + NH_2CONHCONH_2$. Бюрет дає характеристичну реакцію зі сірчаном міді, т. зв. бюретову реакцію.

р. - Толюїдина $CH_3C_6H_4NH_2$ — це кристалічна речовина, її точка топлення 42.8° , кипить в температурі 198° , у воді розпускається тяжко. р. - Толюїдина слаба засада, з кислотами дає кристалічні соли.

При досліді бінарного укладу сечовина-р. - толюїдина я виконала 14 спроб стопів з різним процентовим складом. Пробівки з досліджуваними речовинами, з точно означеним процентовим

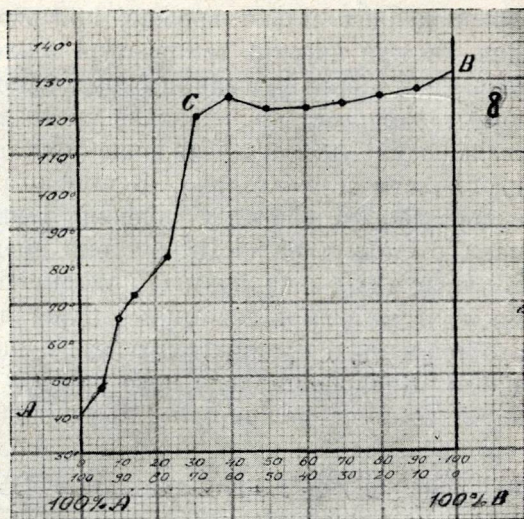
складом, ogrівала я в гліцерині, аж до стоплення (менше більше 180°). Потім виїнявши із гліцерини нотувала (що 10 секунд) зміни температури і зміни, що заходили підчас остигання стопу.

На загал стоп топився рівномірно і спокійно. Після стоплення стопу з малим процентом одного зі складників, діставала я однородний стоп, зн. в певних границях складники стопу мішалися зі собою в рідинному стані. При стопах з більшим процентом обох речовин виступали вже дві рідинні верстви — сечовини і р.-толюїдини. Кристалізація відбувається також рівномірно і спокійно. В деяких тільки спробах при охолодженні виділявся амоніак, бо при високій температурі топлення не все можна було зберегти перед частинним розкладом сечовини, що і вказано бюретовою реакцією. — Підчас кристалізації стопу викристалізовувала розуміється зразу як вище-кристалізуюча сечовина із малою участю р.-толюїдини. В міру охолодження розчин ставав щораз більш убогий у сечовину і вкінці викристалізовувала сама р.-толюїдина. — Ціпкі стопи представлялися у виді довгих, лискучих, ясно-жовтих кристаликів у суміж із платковатими жовтими кристаликами. — Дуже добре можна було обсервувати топлення і кристалізацію стопу, послуговуючися ogrівачем Barnacka. Коли поставлено його разом з препаратом стопу на столик мікроскопу, можна було, при відповідній регуляції температури, обсервувати крізь мікроскоп топлення і кристалізацію стопу, уклад і форму кристалів. На залученім термометрі контролювала я температури топлення і кристалізації поодиноких препаратів.

На основі температур, що в них у поодиноких спробах слідувала кристалізація, визначила я вичерк подвійного укладу сечовина-р.-толюїдина.

Опираючися на цих дослідах та на вичерку бінарного укладу сечовина-р.-толюїдина, можна припускати, що маємо в цьому випадку стоп, що складається з мішаних кристалів. І то за Rozenboom-ом такий тип стопу, де складники не творять тяглого ряду мішаних кристалів, а крива кристалізацій має зворотну точку — перелім (фіг. VIII). За існуванням цього саме типу стопу промовляли би такі дані: 1) Частинна розпусальність сечовини в р.-толюїдині і р.-толюїдини в сечовині. 2) Сечовина підносить точку кристалізації р.-толюїдини, р.-толюїдина обнижує точку кристалізації сечовини. Отже концентрація сечовини більша у ціпкій фазі чим у рідинній, а р.-то-

люїдини більша у рідинній фазі чим у ціпкій. Тому з розчину багатого у р.-толюїдину виділюються кристали з більшим процентом сечовини, ніж її процент у розчині, з якого виділюються, а з розчину з більшим процентом сечовини кристали із більшою кількістю сечовини, як у розчині. 3) На вичерку укладу сечовина р.-толюїдина маємо зворотну точку при процентовім складі сечовини 31% р.-толюїдини 69%. Нище тої точки, продовж кривої *AC* (фіг. VIII) мали б ми твердий розчин сечовини



Фіг. VIII.

у р.-толюїдині, а повище, продовж кривої *CB* твердий розчин р.-толюїдини у сечовині. В точці *C* стрічаються зі собою два різні тверді розчини і тому крива виказує перелім.

На прикінці праці складаю Високоповажаному П. Проф. Константинові Гринаковському, у якого робітні у Познані виконала я цю працю, щирю подяку за цінні ради та вказівки.

Ч.	Сечовина		р.-толюїдина		Темпера- тура ціпеніння	У в а г и
	‰ ваг.	‰ мол.	‰ ваг.	мол.		
I.	6	10 22	94	89.78	45°	Бруватні і білі ігlastі кристали
II.	10	16.54	90	83.46	67°	” ”
III.	15	23 94	85	76.06	72°	Білаво-жовтаві кристалики.
IV.	23	34.75	77	65.25	81.8°	” ”
V.	31	44.49	69	55.51	121°	” ”
VI.	33	46.76	67	53.24	122°	В часі топлення виділюється NH_3
VII.	40	54.32	60	45.68	126°	Біло-жовтава кристалічна маса.
VIII.	50	64.07	50	35.93	120.5°	Виділюється NH_3 .
IX.	60	72.79	40	27.21	122°	” ”
X.	70	80.63	30	19.37	123°	Біло-жовтаві кристалики.
XI.	75	84.06	25	15.94	125°	” ”
XII.	80	87.71	20	12.29	128°	” ”
XIII.	90	94.14	10	5.86	130.2°	” ”
XIV.	95	97.14	5	2.86	131.2°	” ”