

ROZPUSZCZALNOŚCI ZASAD I SOLI W WODZIE W 18° C

*Górna liczba* w każdym kwadracie podaje liczbę gramów soli bezwodnej, nasycająca 100 cm<sup>3</sup> wody. *Dolna liczba* wyraża rozpuszczalność molową, t. zn. liczbę moli zawartą w 1 litrze roztworu nasyconego. Liczby, wyrażające małe rozpuszczalności, wypisano w skróceniu. I tak np. 0,0<sub>5</sub><sup>4</sup> = 0.0000004. Inne dane dla rozpuszczalności p. str. 180.

	K	Na	Li	Ag	Tl	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Pb
Cl	32.95	35.86	77.79	0,0 <sub>3</sub> 13	0.3	37.24	51.09	73.19	55.81	203.9	1.49
	3.9	5.42	13.3	0,0 <sub>5</sub> 9	0.013	1.7	3.0	5.4	5.1	9.2	0.05
Br	65.86	88.76	168.7	0,0 <sub>1</sub> 1	0.042	103.6	96.52	143.3	103.1	478.2	0.598
	4.5	6.9	12.6	0,0 <sub>6</sub> 6	0.0015	2.9	3.4	5.2	4.6	9.8	0.02
J	137.5	177.9	161.5	0,0 <sub>6</sub> 35	0.006	201.4	169.2	200.0	148.2	419.0	0.08
	6.0	8.1	8.5	0,0 <sub>7</sub> 1	0.0 <sub>3</sub> 17	3.8	3.9	4.8	4.1	6.9	0.002
F	92.56	4.44	0.27	195.4	72.05	0.16	0.012	0.0016	0.0087	0.005	0.06
	12.4	1.06	0.11	13.5	3.0	0.0092	0.001	0.0002	0.0014	0.0005	0.002
NO <sub>3</sub>	30.34	83.97	71.43	213.4	8.91	8.74	66.27	121.8	74.31	117.8	51.66
	2.6	7.4	7.3	8.4	0.35	0.33	2.7	5.2	4.0	4.7	1.4
ClO <sub>3</sub>	6.6	97.16	313.4	12.25	3.69	35.42	174.9	179.3	126.4	183.9	150.6
	0.52	6.4	15.3	0.6	0.13	1.1	4.6	5.3	4.7	5.3	3.16
BrO <sub>3</sub>	6.38	36.67	152.5	0.59	0.30	0.8	30.0	85.17	42.86	58.43	1.3
	0.38	2.2	8.20	0.025	0.009	0.02	0.9	2.3	1.5	1.8	0.03
JO <sub>3</sub>	7.62	8.33	80.43	0.004	0.059	0.05	0.25	0.25	6.87	0.83	0.002
	0.35	0.4	3.84	0,0 <sub>3</sub> 14	0.0016	0.001	0.0057	0.007	0.26	0.02	0,0 <sub>1</sub> 3
OH	142.9	116.4	12.04	0.01	40.04	3.7	0.77	0.17	0.001	0.0005	0.01
	18.0	21.0	5.0	0.001	1.76	0.22	0.063	0.02	0.0002	0,0 <sub>5</sub>	0,0 <sub>3</sub> 4
SO <sub>4</sub>	11.11	16.83	35.64	0.55	4.74	0,0 <sub>3</sub> 23	0.011	0.20	35.43	53.12	0.0041
	0.62	1.15	2.8	0.020	0.09	0,0 <sub>1</sub> 10	0.0006	0.015	2.8	3.1	0,0 <sub>3</sub> 13
CrO <sub>4</sub>	63.1	61.21	111.6	0.0025	0.006	0,0 <sub>3</sub> 35	0.12	0.4	73.0	.....	0,0 <sub>1</sub> 2
	2.7	3.30	6.5	0,0 <sub>3</sub> 15	0.0001	0,0 <sub>1</sub> 14	0.006	0.03	4.3	.....	0,0 <sub>6</sub> 5
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30.27	3.34	7.22	0.0034	1.48	0.085	0.0046	0,0 <sub>5</sub> 55	0.03	0,0 <sub>3</sub> 64	0,0 <sub>3</sub> 16
	1.7	0.24	0.69	0,0 <sub>3</sub> 17	0.030	0,0 <sub>3</sub> 38	0,0 <sub>3</sub> 26	0,0 <sub>1</sub> 43	0.0027	0,0 <sub>3</sub> 4	0,0 <sub>5</sub> 54
CO <sub>3</sub>	108.0	19.39	1.3	0.003	4.95	0.0023	0.0011	0.0013	0.1	0.004?	0,0 <sub>3</sub> 1
	5.9	1.8	0.17	0.0001	0.10	0,0 <sub>3</sub> 11	0,0 <sub>1</sub> 7	0,0 <sub>3</sub> 13	0.01	0,0 <sub>3</sub> 3?	0,0 <sub>1</sub> 3

№. inw. ~~III~~ 25/170. III a/50. №. 2.

~~Zakład Fizyki i Chemii Fizycznej  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Lublin, ul. Krak. Przem. 40, tel. 27 13-~~

№ VIII/2

## CHEMIA NIEORGANICZNA





ALEKSANDER SMITH

KOMITET WYDAWNICZY PODRĘCZNIKÓW AKADEMICKICH  
PRZY MINISTERSTWIE WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

---

SMITH-KENDALL

# CHEMJA NIEORGANICZNA

TLUMACZYŁ

DR WILHELM STARONKA

PROF. AKADEMII GÓRNICZEJ



1937

NAKŁADEM KOMITETU WYDAWNICZEGO PODRĘCZNIKÓW AKADEMICKICH  
SKŁAD GŁÓWNY W KASIE IM. MIANOWSKIEGO  
WARSZAWA-PALAC STASZICA



1643-R

Uniwersytet Medyczny w Lublinie  
nr inw.: G - 28345



BG 1643-R

WYKONANO W DRUKARNI KASY IM. MIANOWSKIEGO, WARSZAWA - PALAC STASZ

Akc. 2/15/2018/56/52



## ALEKSANDER SMITH

1865 - 1922

Profesor Aleksander Smith, doniedawna kierownik departamentu chemicznego uniwersytetu w Kolumbji, w r. 1911 prezes Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego, zmarł dn. 8 września r. 1922 w rodzinnym mieście Edynburgu, mając lat 57. Był synem znanego muzyka Aleksandra W. i Izabeli (Carter) Smithów.

Pod koniec życia wybitny nauczyciel chemji ogólnej i nieorganicznej i świetny autor podręczników z tego zakresu, Aleksander Smith rozpoczął działalność jako chemik organik. Po ukończeniu uniwersytetu w Edynburgu w r. 1886 ze stopniem bakałarza nauk, pracował potem pod kierunkiem Beyera w Monachjum, gdzie też uzyskał stopień doktora filozofji w r. 1889. Po powrocie do Edynburga był przez rok asystentem uniwersytetu, lecz już w r. 1890 został mianowany profesorem chemji i mineralogji w Kolegjum w Wabash. Pracą na tem stanowisku zwrócił uwagę i w r. 1894 powołano go na katedrę chemji w świeżo założonym uniwersytecie w Chicago. Tutaj przebył 17 lat, pracując przez ostatnie ośm lat jako dyrektor pracowni chemji ogólnej i fizycznej. Dzisiejszy swój wysoki poziom zawdzięcza departament chemiczny uniwersytetu w Chicago niewątpliwie w dużej mierze zdolnościom administracyjnym Aleksandra Smitha. W r. 1911 objął on po profesorze Chandlerze kierownictwo departamentu chemicznego uniwersytetu w Kolumbji, gdzie pozostawał aż do czasu ostatniej, śmiertelnej już choroby.

Niewielu możnaby wymienić, którzy położyli większe zasługi na polu chemji w Ameryce. Jako nauczyciel Aleksander Smith nie miał sobie równego, póki był w pełni swych sił. Zasady swego nauczania przekazał światu w postaci serji świetnych podręczników. Bez przesady powiedzieć można, że pierwsze wydanie jego »Chemji Nieorganicznej« w r. 1906 wywołało całkowity przewrót w metodach nauczania praktykowanych w Ameryce. Zamiast mieszanki luźnych faktów, student znajdował w podręcznikach A. Smitha główne zasady nauki jasno i logicznie przedstawione. Jednym z głównych charakterystycznych rysów cechujących podręczniki A. Smitha jest należyte uwzględnianie fizyko-chemicznej strony każdego tematu. Wskazywałoby to na silny wpływ Ostwalda i jego szkoły. O pochodzeniu metody A. Smitha świadczy wielka liczba naśla-

dowców. Prawie każdy podręcznik nowoczesnej chemji opiera się na tych samych zasadach. Podręczniki A. Smitha zyskały sobie olbrzymią popularność w Ameryce i Anglii; były one też tłumaczone na wiele języków obcych, wśród nich na język rosyjski i chiński.

A. Smith poświęcał też wiele uwagi praktycznym kwestjom związanym z nauczaniem chemji i różne strony tej gałęzi swej pracy, począwszy od metod prowadzenia ćwiczeń laboratoryjnych w wyższych uczelniach, a skończywszy na zagadnieniach administracji wielkimi oddziałami uniwersyteckimi porusza w licznych swych mowach i odczytach. Wystarczy wspomnieć tu o dwu takich mowach. Jedna z nich na temat: »Rehabilitacja amerykańskiego kolegium i miejsce jakie zajmuje w niem chemja«, drukowana była w *Science* 30 457 (1909), druga, pod tytułem »Kształcenie Chemików«, wygłoszona była w Urbanie na otwarciu laboratorium chemicznego w uniwersytecie w Illinois i drukowana w *Science* 43 619 (1916). Zmysł dydaktyczny miał A. Smith nader trafny i prawie niezawodny, a jako administrator był niezmordowany.

Z pośród prac badawczych A. Smitha, do najwybitniejszych należą prace poświęcone zagadnieniom siarki bezpostaciowej i kwestji ścisłych pomiarów prężności par. Za wartościowe wyniki, otrzymane na tych dwóch polach, Królewskie Tow. w Edynburgu odznaczyło A. Smitha w r. 1912 nagrodą Keitha. Przytaczamy poniżej główne wyniki tych prac po rok 1912 według tego, jak je przedstawił Sir William Turner w dzień uroczystego odznaczenia.

Badania nad siarką opublikowano w siedmiu pracach. W chwili ich rozpoczęcia publikacje opisujące zachowanie się płynnej siarki pełne były rażących niezgodności i nie można było ich uzgodnić z teorjami fizyko-chemicznymi.

Pierwszą kwestją było ustalenie stosunku siarki bezpostaciowej i siarki rozpuszczalnej w siarce ciekłej. Pomiaru punktów krzepnięcia oraz wartości siarki bezpostaciowej w cieczy krzepnącej wykazały, że stosuje się ściśle prawo Raoult'a. W ten sposób stwierdzono istnienie ciekłej siarki bezpostaciowej w stanie rozpuszczonym jako substancji różnej od stopionej siarki rozpuszczalnej. Bezpośrednio potem zbadano bliżej fakt, że stopiona siarka trzymana w pewnej temperaturze wykazuje po oziębieniu zmienną zawartość siarki bezpostaciowej. Stwierdzono, że dodanie dwutlenku siarki i innych obcych substancji wpływa znacznie na tę zawartość. Przekonano się, że takie obce substancje działają katalitycznie, przyspieszając lub hamując przemianę siarki bezpostaciowej w siarkę rozpuszczalną. Odkrycie tych zjawisk dało podstawę do wyjaśnienia szeregu niezgodności, które istniały zarówno w dawniejszych jak i nowszych obserwacjach. W związku z tą pracą oznaczono stężenie siarki bezpostaciowej, pozostającej w równowadze w różnych temperaturach.

W piątej publikacji opisano badanie innych osobliwości w zachowaniu się siarki stopionej i okazano, że wszystkie wyniki tego badania po-

zostają w zgodzie z teorią dotyczącą przypadku, gdy dwie ciekłe postaci zachowują się jak dynamiczne izomerony.

Przedmiotem szóstej publikacji była siarka strącona. Tutaj okazano, że świeżo strącona siarka składa się z kropelek siarki ciekłej bezpostaciowej. Siarka ta pod wpływem słabych kwasów, także w roztworach obojętnych i alkalicznych, przemienia się w siarkę rozpuszczalną krystaliczną. W obecności kwasów mocnych ilość siarki bezpostaciowej pozostająca w ostatecznym produkcie jest proporcjonalna do stężenia kwasu.

W siódmej publikacji poddano rewizji ogólnie przyjęte punkty topnienia (lub punkty zamarzania) różnych odmian siarki, jakie otrzymano, gdy jeszcze nie zdawano sobie zgoła sprawy z zawilosci zagadnienia występującego w takich pomiarach, poczem oznaczono wartości poprawne zgodnie z teorią.

Dzieło o prężnościach pary wykonane wspólnie z profesorem A. W. C. Menzies'em składa się z siedmiu publikacji. Pierwsze dwie traktują o prostym urządzeniu zwanem »zanurzoną bańką«, służącym do oznaczania punktów wrzenia i prężności par cieczy oraz nietopliwych ciał stałych w przypadkach, gdy rozporządzamy małymi ilościami substancji.

W trzeciej i piątej publikacji opisano izoteniskop statyczny i dynamiczny, przyrządy służące do ścisłych badań prężności pary. Celem ustalenia zakresu użyteczności opracowanych metod, wyznaczono odnośne wartości dla wody metodą statyczną, osiągając zgodność z najlepszymi oznaczeniami dawniejszemi, a metodą dynamiczną — wartości odnośne dla benzenu i chlorku amonu.

W czwartej publikacji opisano oznaczenie prężności pary rtęci. Zrobiono to celem uzyskania ścisłych danych, potrzebnych do szóstej publikacji, albowiem dane istniejące, np. Regnault'a, Ramsay'a, Younga i innych, były niezgodne między sobą, a także metody tam użyte nasuwały poważne wątpliwości.

Szósta rozprawa traktuje o składzie pary kalomelu, kwestji oddawna zajmującej chemików, lecz naówczas jeszcze nie rozwiązanej. Oznaczając prężności pary rtęci, kalomelu, oraz mieszanin obydwóch tych substancji, wykazano, stosując do otrzymanych wyników prawa równowagi chemicznej, że para kalomelu zawiera jedynie rtęć i sublimat. Ilościowa zgodność, jaką otrzymano, dowiodła, że osiągnięty w tych pomiarach stopień dokładności był znacznie wyższy, niż w jakichkolwiek innych dawniejszych pomiarach prężności par w temperaturach podwyższonych.

W siódmej rozprawie okazano, że kalomel, jak to można było przewidzieć dzięki zastosowaniu praw chemicznej równowagi do wyników uzyskanych w poprzedniej pracy, nie wywiera nawet w wysokich temperaturach żadnego widocznego ciśnienia, o ile został przedtem bardzo dokładnie osuszony. Wynik ten stanowi właściwie tylko udatne doświadczalne potwierdzenie dobrze znanego i ważnego zastosowania teorii.

Dalsza praca nad prężnościami par, wykonana w Kolumbji po r. 1912,



zajmowała się głównie równowagami dysocjacji soli chlorowcoamono-  
wych. Baker wykazał, że jeśli się chlorek amonowy pozbawi jak najsta-  
ranniej wilgoci, wówczas para jego składa się wyłącznie z cząsteczek  
nie zdysocjowanych, odpowiednio do wzoru  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . W razie jednak obec-  
ności śladów wilgoci, jak to jest przy zwykłym suszeniu substancji, sto-  
pień dysocjacji, jak stwierdził Baker metodą Dumas'a, na  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$   
w temperaturze  $350^\circ$  jest prawie zupełny. Podobne wyniki otrzymali inni  
badacze, stosując zarówno metodę Dumas'a jak metodę Wiktora Meyer'a.  
Smith okazał przedewszystkiem, co jest bardzo ważne, że we wszystkich  
poprzednich oznaczeniach gęstości pary badano parę nie nasyconą, na-  
stępnie drogą bardzo dokładnych pomiarów oznaczył ściśle wartości gę-  
stości pary nasyconej i na tej podstawie stwierdził decydująco, że sto-  
pień dysocjacji chlorku amonu w temperaturach od  $280^\circ$  do  $330^\circ$  nie  
przekracza 67%. Pozatem stwierdził, że inne chlorowcowe sole amonu  
wykazują znacznie mniejszy stopień dysocjacji. Podał również bliższemu  
zbadaniu fakt zgoła nieoczekiwany, że prężności pary suchego i niesu-  
szonogo chlorku amonu są w tej samej temperaturze jednakowe, mimo  
że pary w obu wypadkach posiadają różny skład. Wprawdzie ostatecz-  
nego wyjaśnienia nie uzyskał, wyniki jednak jakie otrzymał posłużyły  
do zbitcia pewnych hipotez, które inni badacze dla objaśnienia tego zja-  
wiska skonstruowali.

W r. 1911 wybrano Aleksandra Smitha na prezesa Amerykańskiego  
Towarzystwa Chemicznego. W mowie, jaką wygłosił w Waszyngtonie,  
w charakterze prezesa, przedstawił badania i odkrycia rosyjskiego fizyko-  
chemika Łomonosowa. Wybitna działalność naukowa tego uczonego, przy-  
padająca na połowę ośmnastego wieku, poszła zupełnie w niepamięć  
i dopiero jego rodak chemik Menszutkin przypomniał go światu, wyda-  
jąc w r. 1904 jego pamiętniki. Historia chemji zawsze bardzo pociągała  
A. Smitha, a jego poglądy na pierwszeństwo różnych »odkrywców« tlenu  
budziły wielkie zainteresowanie.

Z różnych godności, jakie jeszcze piastował, należy wymienić człon-  
kostwo Narodowej Akademji Nauk i honorowe członkowstwo Hiszpań-  
skiego Towarzystwa Fizycznego i Chemicznego.

W r. 1919 jego Alma Mater, uniwersytet w Edynburgu, nadała mu  
stopień L. L. D.<sup>1)</sup> Uroczystości nadania tego stopnia towarzyszyło następu-  
jące przemówienie. »Uniwersytet nasz nadaje ten wysoki stopień naukowy  
profesorowi Aleksandrowi Smithowi, znakomitemu chemikowi Stanów  
Zjednoczonych, głowie departamentu liczącego wielu profesorów specja-  
listów, dyrektorowi jednej z największych pracowni badawczych nowego  
świata. Winszujemy uniwersytetowi nauczyciela i badacza o tak rzadkich  
zdolnościach, sobie zaś tej prawdziwie radosnej chwili, w której możemy  
godnie uczcić naszego ucznia i jego działalność uświetniającą blaskiem  
swej sławy uczelnię, w której kształtowała się jego wiedza«.

<sup>1)</sup> Doktorat praw.

W ostatnich latach pobytu w Kolumbji zdrowie prof. Smitha uległo wyraźnemu pogorszeniu. Obarczony nadmiernym ciężarem zawiadywania olbrzymim departamentem przy pomocy bardzo zdekompletowanego od czasu wojny zespołu pracowników zwalczać musiał jeszcze dodatkowe trudności, wynikające z niefortunnych sporów. W tych warunkach ostateczna katastrofa nie mogła być dla nikogo niespodzianką. Kto wyrobił sobie o nim zdanie na podstawie znajomości z ostatniego okresu jego życia, ten nie ma jeszcze pojęcia o wrodzonej szlachetności i prawości charakteru prawdziwego Aleksandra Smitha. Wielu przyjaciół, znających prawdziwą jego wartość, zachowa go na zawsze w swej pamięci.

JAMES KENDALL

Nowy Jork, wrzesień 1922

## PRZEDMOWA AUTORA

W przedmowie do pierwszego wydania »Wstępu do chemji nieorganicznej« wyłożył Al. Smith główne zasady, któremi kierował się pisząc ten podręcznik. Przystępując do nowego wydania, postanowiłem trzymać się tych samych zasad, a przeto nie wiele pod tym względem się zmieniło.

Starałem się też usilnie o zachowanie pierwotnego tekstu »Smitha«, podobnie jak to zrobiłem przy opracowaniu nowych wydań innych podręczników tego autora. Metodę Smitha ciągłego nawiązywania do rzeczy już wyłożonych zastosowałem w stopniu jeszcze większym niż w wydaniach poprzednich, co wprawdzie wpłynęło na zwiększenie rozmiarów książki, zato ułatwi, jak miemam, jej czytanie.

Wyższy poziom »Chemji Nieorganicznej« wymagał jednak przy nowem jej opracowaniu gruntowniejszej przeróbki, niż inne krótsze podręczniki. Wprawdzie, chemja opisowa jest przedmiotem w treści swej dość ustalonym, lecz teorie chemiczne wykazały w ciągu ostatnich 10 lat większy postęp, niż poprzednio w 50. Najdonioślejsze zdobycze osiągnięto w mało dotąd zbadanej dziedzinie, odgraniczającej fizykę od chemji. Nie łatwe też to było zadanie — stopić epokowe wyniki świeżych odkryć jednolicie i logicznie w jedną całość z tekstem książki, która nie przewiduje większych wiadomości z fizyki lub matematyki. Bo biorąc choćby kilka takich tematów, jak dyskusja teoryj atomowych Lewis'a Langmuir'a, opis prac Laue'go i Bragg'ów nad budową kryształów i Aston'a nad izotopami, elementarne przedstawienie teoryj Debye-Hückel'a zupełnej dysocjacji, widzimy, że są to rzeczy, które niewątpliwie muszą się znaleźć w podręczniku chemji, stojącym na wyżynie współczesnej wiedzy. Z drugiej strony tematy te tak ściśle związane są z fizyką, że niepodobna, by student ocenił pełne ich znaczenie, nie oglądając ich ze stanowiska zarówno fizycznego, jak chemicznego, a na to znów ramy książki nie pozwalają. Starając się więc jedno z drugim jak najlepiej pogodzić, przedstawiłem każde zasadnicze zagadnienie w zarysie prostym i możliwie jasno ujętym. Dodatkowe uwagi, choć nie w niezrównanym stylu pierwotnego Smitha, oddadzą, jak miemam, dobrą usługę.

W praktycznej dziedzinie chemji zaszły w ostatnich dziesiątkach lat również olbrzymie postępy, głównie dzięki wymogom wojny światowej. Katastrofa ta wywołała nietylko olbrzymi wzrost produkcji niezliczonych przetworów chemicznych, mających bezpośrednio lub pośrednio zastoso-



wanie w tytanicznych bojach, lecz nadto wobec nagłego i zupełnego odcięcia dowozu odnośnych wytworów z zagranicy zmusiła wiele krajów, jak np. St. Zjednoczone, do rozwoju różnych gałęzi przemysłu chemicznego. Stało się to bodźcem do opracowania bardzo wielu nowych metod wytwarzania i wybudowania nowych podstaw dla wielu dawniejszych. Jeśli mimo to zatrzymałem w nowym wydaniu kilka metod, które przechodzą stopniowo do historii, miałem na oku ich wartość dydaktyczną przy omawianiu ważnych zasad teoretycznych. Jednakowoż metody fabrykacji, które przewyższają dawniejsze, omówiono bardziej szczegółowo, wszystkie związane z nimi operacje przedstawiono możliwie wyczerpująco, z uwzględnieniem ostatnich postępów. Położono zwłaszcza wielki nacisk na kilka ważnych procesów katalitycznych, wprowadzonych świeżo do przemysłu.

Przybyło też wiele nowych ćwiczeń oraz rycin. Pamiętałem zwłaszcza o graficznych metodach przedstawienia. Jeden wykres wyraża często o wiele jaśniej daną kwestję, niż całe strony tekstu i tablic, i niema nigdy mowy o za wczesnem lub za częstem stosowaniu graficznych metod w nauce.

Składam podziękowanie Towarzystwu General Electric Company i Dow Chemical Company, oraz wielu innym firmom i osobom za odstąpienie klisz, a wreszcie Tow. Mc. Grow Hill Company za pozwolenie skopiowania ze świeżych wydań Chemical and Metallurgical Engineering pewnej liczby wykresów, przedstawiających procentowe zużycie chemikaliów w różnych dziedzinach.

JAMES KENDALL

Nowy Jork, wrzesień, 1926

## PRZEDMOWA TLUMACZA

Doniosłe postępy w dziedzinie nauk winny jak najszybciej przenikać do literatury podręcznikowej, by podciągnąć szerszy ogół, zwłaszcza młodzież, na wyższy poziom wiedzy, potrzebny jako doskonalsze narzędzie w walce o lepsze jutro. Dotyczy to zwłaszcza chemji. Mimo jednak olbrzymich postępów, jakie dokonały się w niej w ostatnich dziesiątkach lat, niewiele jest podręczników, stojących na wyżynie chemji nowoczesnej. Tłumaczy się to zapewne znacznymi trudnościami przedstawienia rozmiarów i głębi przeobrażeń, jakim chemja uległa w ostatnich dziesiątkach lat. Nie wystarczą tu bowiem luźne przyczynki doczepione do chemji dawniejszej, lecz konieczne jest przetopienie dotychczasowego materiału z dodatkiem świeżych faktów i odlanie tego w formę nowoczesnych teoryj i poglądów. Wymogom tym odpowiada w zupełności podręcznik chemji nieorganicznej A. Smitha w nowem opracowaniu J. Kendalla, prof. chemji w Edynburgu. Podręcznik ten wysuwa się na czoło literatury podręcznikowej.

Wielkie zalety pierwotnej Chemji Smitha zajaśniały nowym blaskiem pod piórem J. Kendalla, wybitnego uczonego i świetnego stylisty. Wszystko co dla dzisiejszej chemji jest ważne i ciekawe, znalazło w nowym podręczniku swój doskonały wyraz w jasnym i przystępnym, a przytem nader systematycznie i na wysokim poziomie utrzymanym wykładzie.

Jestem więc przekonany, że przekład tego podręcznika odda dobrą przysługę studjującej młodzieży i zapełni lukę, jaka powstała skutkiem wyczerpania się nakładu szeroko rozpowszechnionego podręcznika Chemji Ogólnej i Nieorganicznej D-ra Aleksandra Smitha w przekładzie A. i M. Dominikiewiczów z r. 1918.

Wyrażam podziękowanie Komitetowi Wydawniczemu podręczników akademickich przy Ministerstwie Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego za podjęcie się wydania przekładu, Kasie im. Mianowskiego zaś oraz Wszystkim, którzy mi w trudzie przekładu pomogli, za cenną współpracę.

WILHELM STARONKA

Kraków, wrzesień, 1936

## SPIS RZECZY

<p>ROZDZIAŁ I. Poglądy chemiczne na materję . . . 1</p> <p>ROZDZIAŁ II. Przemiany chemiczne i metody ich badania . . . . . 14</p> <p>ROZDZIAŁ III. Stosunki wagowe . . . . . 31</p> <p>ROZDZIAŁ IV. Teorja atomowa. Ciężary atomowe i budowa kryształów . . . . . 44</p> <p>ROZDZIAŁ V. Symbole, wzory i równania . . . . 59</p> <p>ROZDZIAŁ VI. Tlen . . . . . 68</p> <p>ROZDZIAŁ VII. Mierzenie ilości gazów. Hipoteza kinetyczno-cząsteczkowa . . . . . 87</p> <p>ROZDZIAŁ VIII. Wodór . . . . . 104</p> <p>ROZDZIAŁ IX. Wartościowość . . . . . 119</p> <p>ROZDZIAŁ X. Woda . . . . . 130</p> <p>ROZDZIAŁ XI. Ciężary cząsteczkowe i ich zastosowanie . . . . . 150</p> <p>ROZDZIAŁ XII. Roztwory . . . . . 172</p> <p>ROZDZIAŁ XIII. Chlorowódz i wodorotlenek sodowy 139</p> <p>ROZDZIAŁ XIV. Chlor . . . . . 212</p> <p>ROZDZIAŁ XV. Energja i przemiana chemiczna . . 229</p>	<p>ROZDZIAŁ XVI. Równowaga chemiczna . . . . . 243</p> <p>ROZDZIAŁ XVII. Kwasy, zasady i sole . . . . . 264</p> <p>ROZDZIAŁ XVIII. Jonizacja . . . . . 275</p> <p>ROZDZIAŁ XIX. Równowagi jonowe. . . . . 302</p> <p>ROZDZIAŁ XX. Rodzina chlorowców . . . . . 328</p> <p>ROZDZIAŁ XXI. Substancje utleniające . . . . . 343</p> <p>ROZDZIAŁ XXII. Tlenki i kwasy tlenowe chlorowców 363</p> <p>ROZDZIAŁ XXIII. Siarka i siarkowódz . . . . . 375</p> <p>ROZDZIAŁ XXIV. Tlenki i kwasy tlenowe siarki . . . 391</p> <p>ROZDZIAŁ XXV. Selen i tellur. Układ perjodyczny. 413</p> <p>ROZDZIAŁ XXVI. Rad, energja atomowa i budowa atomowa . . . . . 427</p> <p>ROZDZIAŁ XXVII. Azot, atmosfera . . . . . 451</p> <p>ROZDZIAŁ XXVIII. Amonjak . . . . . 464</p> <p>ROZDZIAŁ XXIX. Tlenki i kwasy tlenowe azotu. . . 475</p> <p>ROZDZIAŁ XXX. Fosfór . . . . . 493</p> <p>ROZDZIAŁ XXXI. Węgiel i tlenki węgla . . . . . 508</p>
---	--



ROZDZIAŁ XXXII.		ROZDZIAŁ XLII.	
Węglowodory i ich pochodne. Płomień . . . . .	524	Magnez i cynk. Równowaga jonowa pod względem ilościowym . . . . .	657
ROZDZIAŁ XXXIII.		ROZDZIAŁ XLIII.	
Krzem i bor . . . . .	543	Glin i metale ziem rzadkich . . . . .	683
ROZDZIAŁ XXXIV.		ROZDZIAŁ XLIV.	
Przegląd niemetalii ze stanowiska praktycznego . . . . .	554	Wytwory syntezy organicznej . . . . .	695
ROZDZIAŁ XXXV.		ROZDZIAŁ XLV.	
Pierwiastki metaliczne . . . . .	560	Miedź i rtęć . . . . .	705
ROZDZIAŁ XXXVI.		ROZDZIAŁ XLVI.	
Metale alkaliczne . . . . .	575	Srebro, złoto i platynowce. . . . .	726
ROZDZIAŁ XXXVII.		ROZDZIAŁ XLVII.	
Metale ziem alkalicznych . . . . .	596	Cyna i ołów . . . . .	740
ROZDZIAŁ XXXVIII.		ROZDZIAŁ XLVIII.	
Życie roślin. Błonnik, skrobia i cukier . . . . .	613	Elektrochemia . . . . .	754
ROZDZIAŁ XXXIX.		ROZDZIAŁ XLIX.	
Wzrost roślin. Osmoza, nawozy sztuczne . . . . .	621	Arsen, antymon i bizmut . . . . .	774
ROZDZIAŁ XL.		ROZDZIAŁ L.	
Produkty roślinne. Fermentacja i paliwa . . . . .	632	Chrom i mangan . . . . .	787
ROZDZIAŁ XLI.		ROZDZIAŁ LI.	
Życie zwierzęce i produkty zwierzęce. Pokarmy . . . . .	642	Żelazo, kobalt, nikiel. . . . .	805
		ROZDZIAŁ LII.	
		Praktyczny przegląd pierwiastków metalicznych . . . . .	826
		DODATEK.	
		Czterocyfrowe tablice logarytmiczne	831
		Skorowidz . . . . .	835

## SPIS ILUSTRACJI

ALEKSANDER SMITH. . . . .	V
PRASA KOMOROWA DO ODSĄCZANIA STRĄCONEGO KATALIZATORA W MOŚCICACH . . .	14
<p>Urządzenie przedstawione na fotografii wykonuje prostą czynność sączenia czyli filtrowania, odznacza się jednak tem, że robi to na wielką skalę, oddzielając szybko i sprawnie wielkie ilości cieczy od zawartego w niej osadu. Prasa komorowa składa się z rzędu ram żelaznych podzielonych płytami żelaznymi, okrytymi tkaniną filtracyjną. Ramy i płyty nadziane są na sworznie, po których mogą się przesuwac pod naciskiem śruby umieszczonej na jednej z płyt czolowych prasy. Koło, które widać po prawej stronie, jest właśnie głowicą prasy ściskającej. Ramy i płyty ściśnięte w jeden pakiet, tworzą szereg komór, do których przez otwory w ramach wtlacza się ciecz z zawartym w niej osadem. Osad zostaje w komorach na tkaninie okrywającej płyty, a klarowna ciecz ścieka po płytach i wychodzi nazewnątrz przez otwory boczne, umieszczone, po jednym w każdej z płyt.</p>	
FILTRY ROTACYJNE . . . . .	14
<p>Przedstawione na fotografii urządzenie stosują w P. F. Z. A. w Mościcach do oddzielania roztworu wodorotlenku sodowego od zawieszzonego w nim osadu węglanu wapniowego. Zasadniczą część tego urządzenia stanowi bęben okryty na zewnętrznej walcowatej powierzchni tkaniną odporną na działanie ługu sodowego. Wnętrze bębna znajduje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Podczas obrotu bębna dokoła osi, część zanurzona w kadzi ssie wodorotlenek sodowy, przyczem osad węglanu wapniowego zostaje na tkaninie. Przy dalszym obrocie osad leżący na obwodzie bębna dostaje się pod natrysk wodny, ulega tam przemyciu, później zaś, zebrany nożem, spada po rynnie do kubła. Opisany tu filtr działa w sposób ciągły, przesączając 10 m<sup>3</sup> cieczy na godzinę.</p>	
WYPARKA 3-DZIAŁOWA I WYKOŃCZARKA ŁUGU SODOWEGO WRAZ Z ODDZIELACZEM SOLI W MOŚCICACH . . . . .	15
<p>Widoczna na zdjęciu baterja kotłów otoczonych rusztowaniem, służy w Mościcach do odparowania ługu sodowego, uzyskanego przez elektrolizę soli kuchennej. Kotły te wykonane ze specjalnego żeliwa, zbudowane są podobnie jak stosowane w cukrownictwie aparaty do wyparki wielodziałowej. U dołu posiadają separatory (naczynia pośrednie) oraz cedzidła próżniowe, umożliwiające odbieranie wydzielającej się soli kuchennej. Kontrolę procesu odparowania ułatwiają umieszczone w ścianach kotłów szkła wizerne. Ług sodowy, po przejściu trzech wyparnic pracujących w szeregu, przechodzi do t. zw. wykończarki, gdzie panuje temperatura wyższa niż w wyparnicach i tutaj ulega dalszemu zagęszczeniu. Wyparnice i wykończarkę ogrzewa się parą wodną, a dla przyspieszenia procesu parowania pracuje się pod niskim ciśnieniem.</p>	
TYPOWE FOTOGRAFIE LAUE'GO . . . . .	52
<p>Fotografie I, II, III uzyskano metodą Laue'go, badając ułożenie atomów w kryształach anhidrytu (bezwodnego siarczanu wapniowego). Trzy fotografie odpowiadają trzem różnym pozycjom kryształu. W każdej z nich promienie Röntgena padały prostopadle do jednej z trzech różnych osi kryształu. Opracowując tak otrzymane zdjęcia, można wyprowadzić całkowitą budowę sieci przestrzennej kryształu.</p>	

Fotografię IV otrzymano podobnie. Przedstawia ona kryształ aragonitu, należący, tak jak i anhydryt, do układu rombowego. Stąd też dość wyraźnie zaznacza się podobieństwo między fotografiami II i IV, przedstawiającymi kryształy obu minerałów w podobnych pozycjach. Trzeba jednak z naciskiem podnieść, że od podobieństwa daleko tu jeszcze bardzo do identyczności. Kryształ można rozpoznać z jego fotografii równie pewnie, jak przestępca z odcisku jego palca.

#### UŁOŻENIE ATOMÓW W MIEDZI I MAGNEZIE . . . . . 53

Atomy w kryształach miedzi zajmują węzły sieci przestrzennej kubicznej, płasko centrycznej (ryc. 38, str. 54). W magnezie natomiast atomy ułożone są według sieci heksagonalnej.

Oba obrazy odpowiadają oczywiście tylko modelom, nie zaś prawdziwym fotografom. Nie mówiąc bowiem już o tem, że niema drutów łączących atomy, trzeba jeszcze nadmienić, że atomy w istocie nie są jakimiś małemi, twardemi kulkami, jakie na modelach widzimy, lecz posiadają zawiłą, choć określoną budowę, opisaną w rozdz. XXVI.

#### LAVOISIER UWIĘZIONY PRZEZ REWOLUCJONISTÓW . . . . . 70

W czasie Rewolucji Francuskiej i szalejącego w Paryżu terroru oddano pod sąd także »ojca nowoczesnej chemji« Lavoisier'a jako arystokratę i urzędnika poprzedniego reżimu i skazano na śmierć przez zgilotynowanie w przeciągu 24 godzin. Gdy przewodniczącemu sądu przedstawiono petycję o odroczenie egzekucji celem umożliwienia Lavoisier'owi dokończenia niektórych prac, ten odpowiedział: »Rzeczpospolita nie potrzebuje chemików; sprawiedliwość niech idzie swą drogą«. Lecz już w kilka lat potem Rzeczpospolita Francuska znalazła się w obliczu niemal ostatecznej katastrofy, gdy otoczona zewsząd nieprzyjaciółmi nie miała chemikalij potrzebnych do prowadzenia wojny. Tylko z największym wysiłkiem była w stanie wytwarzać dostateczne ilości takich zwykłych substancyj jakimi są soda i saletra. Wówczas to Lavoisier byłby zapewne więcej się swemu krajowi przydał niż nawet Napoleon.

#### JĘDRZEJ ŚNIADECKI (1768-1838) . . . . . 71

Jeden z najświetniejszych umysłów minionej doby, posiada ogromne zasługi na polu krzewienia w Polsce znajomości chemji. Piękne wykłady, które miewał przez długie lata jako profesor Uniwersytetu Wileńskiego, nacechowane były głęboką wiedzą przyrodniczą i szerokimi poglądami. Ściągały one też licznych słuchaczy nie tylko w pośród młodzieży uniwersyteckiej, lecz także z szerokich warstw społeczeństwa. Popularyzując chemję piórem, J. Śniadecki wydał w r. 1801 klasyczne »Początki Chemji«. Był to na owe czasy doskonały podręcznik, a zarazem pierwsza próba stworzenia polskiego słownictwa chemicznego. Licznemi artykułami, które ogłasza razem ze swymi uczniami w Dzienniku Wileńskim działa J. Śniadecki w kierunku uświadczenia ogółu o praktycznej doniosłości chemji dla rozwoju przemysłu, rolnictwa i medycyny.

Najznakomitszą pracą J. Śniadeckiego, oryginalną i zupełnie samodzielną, była »Teorja jestestw organicznych« wydana w latach 1804-1811. W dziele tem, tłumaczonym także na języki obce, daje się nam Śniadecki poznać jako głęboki myśliciel, poświęcający wiele uwagi najistotniejszym zagadnieniom. Najlepiej zaznacza się to, gdy formułuje zagadnienie życia w słowach: życie w przyrodzie polega na ciągłej zmianie formy, a w każdej pojedynczej istocie na nieustającej przemianie materji. Słowa te nie utraciły po dziś dzień swej wagi i wciąż jeszcze widzimy w nich nader trafną odpowiedź na nigdy niemilkające pytanie, czym jest życie.

Chcąc mimo wąskich ram, przeznaczonych na ten cel w tej książce, dać jak najpełniejszy obraz wszechstronnej działalności J. Śniadeckiego, należy wspomnieć także o jego pracy czysto doświadczalnej, ogłoszonej p. t. »O nowym metalu w surowej platynie odkrytym«, który J. Śniadecki nazwał westem. Metalem tym był, według J. Zawidzkiego, odkryty w 40 lat później ponownie przez Clausa w Kazaniu pierwiastek ruten.

#### SVANTE ARRHENIUS . . . . . 276

Arrhenius postawił swą teorję jonizacji jeszcze jako student w Upsali. Warto przytoczyć słowa, które Arrhenius opisuje przyjęcie swej teorji. »Przychodzę

do swego profesora Cleve, którego bardzo poważam, i mówię—mam nową teorię przewodnictwa, wyjaśniającą reakcje chemiczne. On zaś na to — to bardzo ciekawe, poczem powiedział jeszcze—dowidzenia. Później, gdy miał wygłosić przemówienie, uzasadniające nadanie mi za tę teorię nagrody Nobla, tłumaczył mi, że wiedząc, jak wiele różnych błędnych teorii powstaje i jak szybko przemija, sądził, rozumując metodą statystyczną, że i moja teoria też do takich należy». Zbytecznie chyba dodawać, że teoria Arrheniusa dziś jeszcze jest bardzo żywotna.

KAROL OLSZEWSKI . . . . . 460

Działalność naukową Karola Olszewskiego znamionują znakomite zdobycze w dziedzinie niskich temperatur. W r. 1883 K. Olszewski wspólnie z Wróblewskim dokonuje skroplenia tlenu i azotu, wkrótce potem także tlenu węgla, przyczem po raz pierwszy otrzymano większe ilości tych gazów w stanie ciekłym. Dalsze badania prowadzi Olszewski oddzielnie. Doskonając przyrządy i metody osiąga coraz niższe temperatury. Otrzymuje po raz pierwszy tlen i azot w stanie stałym, stwarza doświadczalne warunki, w których wodór również po raz pierwszy ulega przejściowemu skropleniu. Dokonuje także skroplenia i zestalenia całego szeregu innych gazów, a wśród nich argonu, odkrytego wówczas przez Ramsaya. Obok tego zajmuje się Olszewski badaniem własności fizycznych skroplonych gazów. Oznacza ich temperatury krytyczne, temperatury wrzenia i zestalenia, ciśnienia krytyczne, próżności pary i t. p. Wszystkie te badania przeprowadza Olszewski, mimo skromnych środków laboratoryjnych, bardzo starannie i dokładnie.

Praca naukowa Olszewskiego stanowi nową epokę w dziedzinie niskich temperatur i warunkuje dalszy świetny jej rozwój, przynoszący takie zdobycze, jak skroplenie helu dokonane przez Kammerlingh Onnesa w r. 1908.

SMUGI MGŁY WYTWORZONE PRZEZ RAD . . . . . 428

Wyrzucane przez rad dodatnio naładowane atomy helu (cząsteczki  $\alpha$ ), jonizują spotykane przy przejściu przez powietrze cząsteczki gazu. Zjonizowane cząsteczki stanowią, podobnie jak cząstki pyłu (p. str. 457), jądra, na których może się następnie kondensować para wodna. Gdy zatem nieco związku radowego znajduje się w atmosferze nasyconej wilgocią, wówczas po nagłym oziębieniu powietrza przez ekspansję, tory naładowanych cząsteczek przemieniają się w cieniutkie smugi mgły. Smugi te można przy silnem oświetleniu sfotografować, a następnie zmierzyć długość przebieżonych dróg.

Ujemnie naładowane elektrony (cząsteczki  $\beta$ ) dają smugi mgły znacznie cieńsze o zawiłym przebiegu.

MARJA SKŁODOWSKA-CURIE . . . . . 429

Nazwisko M. Skłodowskiej-Curie wiąże się ściśle z powstaniem nowej gałęzi wiedzy o promieniotwórczości i oznacza przełomowe zmiany w dziedzinie nauki o pierwiastkach.

Wstępem do tego, a zarazem momentem dla tych spraw bardzo doniosłym, były świetne odkrycia, jakich dokonała M. Skłodowska-Curie wspólnie z mężem Piotrem Curie. W r. 1898 otrzymali oni drogą mozolnej przeróbki odpadków po blendzie uranowej z Joachimowa dwa nowe pierwiastki: polon i rad. Okazało się, że promieniotwórczość tych nowych pierwiastków przewyższa około milion razy promieniotwórczość oranu. Dalsze prace M. Skłodowskiej-Curie poświęcone wszechstronnemu zbadaniu własności pierwiastków przez nią odkrytych i innych jak aktyn i jon, oraz poznaniu zjawisk towarzyszących przemianom promieniotwórczym przygotowały doskonały grunt do rozwoju nowoczesnych teorii o budowie materji. Doniosłość prac M. Skłodowskiej-Curie znalazła uznanie w całym świecie naukowym, wyrazem czego obok wielu innych było także dwukrotne odznaczenie znakomitej uczzonej nagrodą Nobla.

W Polsce zbudowano na cześć M. Skłodowskiej-Curie, Instytut Radowy w Warszawie i złożono w jej ręce honorowe kierownictwo Instytutu. Pomyślny rozwój działalności naukowej i humanitarnej Instytutu stał się odtąd przedmiotem szczególnej uwagi i troski M. Skłodowskiej-Curie, widomym zaś tego znakiem jest wspaniały dar 1 grama radu ofiarowanego przez nią Instytutowi w r. 1929.



## IGNACY MOŚCICKI . . . . . 476

Ignacy Mościcki, Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, jest także znakomitym uczonek i wynalazca. Szczególnie wielkie zasługi położył on na polu technologii chemicznej i elektrochemii. Z pierwszego okresu jego działalności na tych polach pochodzi oryginalna metoda wiązania azotu atmosferycznego i przetwarzania go w kwas azotowy. Zbudowana przez niego na powyższych zasadach fabryka w Chippis w Szwajcarii wypuściła w r. 1910 pierwszą w dziejach ludzkości cysternę stężonego kwasu azotowego, uzyskanego z powietrza i wody. Powołany w r. 1912 na katedrę chemii fizycznej i elektrochemii technicznej we Lwowie, oddaje swą rozległą wiedzę i wszechstronne zdolności na usługi kraju rodzinnego. Nie ustając w pracy badawczej, zabiega również koło rozwoju przemysłu chemicznego w kraju; buduje fabrykę związków cyjanowych w Borach, fabrykę kwasu azotowego »Azot« w Jaworznie; jego też zasługą jest uruchomienie wielkiej fabryki azotniaku w Chorzowie, porzuconej przez Niemców w r. 1922.

Jako Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, rozbudowuje I. Mościcki Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie, ośrodek prac o znaczeniu naukowym i chemiczno-gospodarczym. Szczególnie cennym owocem dalszej niezmiernie pracowitej pracy Prezydenta Mościckiego nad rozwojem przemysłu chemicznego jest jedna z największych w Europie państwowa fabryka związków azotowych w Mościcach, wybudowana z jego inicjatywy i pod jego osobistym kierownictwem.

## PIECE ELEKTRYCZNE SYSTEMU J. MOŚCICKIEGO DO SYNTETY TLENKU AZOTU Z POWIETRZA . . . . . 482

Pierwsze zdjęcie podaje schematyczną budowę pieca w przekroju podłużnym, drugie zaś fragment baterji takich pieców w fabryce »Azot« w Jaworznie.

Budowa i działanie pieca przedstawiają się w głównych zarysach następująco.

Przy pomocy prądu o wysokim napięciu wytwarza się między elektrodami 2 i 3 chłodzoną wodą, łuk elektryczny, który pod wpływem powietrza wtlaczanego z komory 8, a także pod działaniem pola magnetycznego elektromagnesu 1, ulega znacznemu wydłużeniu. W strefie łuku elektrycznego, w temperaturze około 3000°, zachodzi szybko reakcja łączenia się azotu z tlenem powietrza na tlenek azotu (p. str. 483). Gazy wychodzące z łuku elektrycznego oziębia się nagle do temperatury około 1000° przez skierowanie ich na grzybek metalowy 4 chłodzony wodą. Zapobiega się w ten sposób rozpadowi uzyskanego tlenku azotu. W dalszym biegu tlenek azotu łączy się z tlenem atmosferycznym na dwutlenek azotu, a następnie w wieżach absorbcyjnych w reakcji z wodą powstaje kwas azotowy.

## WIEŻE ABSORBCYJNE W P. F. Z. A. W MOŚCICACH . . . . . 483

Fotografia przedstawia wieże absorbcyjne systemu I. Mościckiego. Wieże te pracują szeregowo i służą do absorpcji tlenków azotu, uzyskanych przez spalanie amonjaku. Zasadnicze rozmiary wynoszą: wysokość 10 m, średnica 3,5 m. We wnętrzu każdej wieży znajduje się warstwa absorbcyjna z materiału drobnoziarnistego, kształtu pierścienia, otoczonego cylindrycznymi ścianami z cegieł, odpornych na działanie kwasów. Warstwa absorbcyjna zraszana jest wodą z góry. Od dołu wprowadza się gazy, zawierające tlenki azotu. Nie wchodząc w bliższe szczegóły urządzenia, warto nadmienić, że współczynnik wydajności wież systemu I. Mościckiego jest bardzo wysoki, przy dziennej produkcji wynoszącej około 50000 kg 100% kwasu azotowego.

## WIELKI PIEC W HUCIE FALVA NA GÓRNYM ŚLĄSKU (widok ogólny) . . . . . 808

Wielki piec zasługuje w pełni na swą nazwę, gdyż jest, jak widać z fotografii, sporym budynkiem. Sylweta jego, wyrastająca na tle wież i kominów, określa wymownie charakter gospodarczej miejscowości. Zasadniczy kształt wielkiego pieca (p. str. 807) zacierają widoczne na fotografii liczne poprzeczne platformy. W wielkim piecu przetwarza się wagonowe ładunki rudy żelaznej i koksłu na żeliwo, stanowiące wyjściowy materiał do otrzymania wszystkich innych gatunków żelaza i stali. Podobnie jak każda fabryka, wielki piec wymaga urządzeń pomocniczych. Jedne, jak wieże Coupera, ogrzewają powietrze wdmuchiwane potem do pieca, inne znów wieże, zwane odpylniami, przeznaczone są do oczyszczania gazu wielkopieczowego. Wiele jest też urządzeń transportowych.

**DOLNA CZĘŚĆ WIELKIEGO PIECA (Huta Batory) . . . . . 808**

W dolnej części wielkiego pieca gromadzi się płynne żeliwo pokryte warstwą stopionego żużla. Co pewien czas wypuszcza się te masy płynnego żaru, odlewając żeliwo w formy z piasku.

Na fotografii widać wyraźnie rurę okrężną, którą dochodzi do dysz gorące sprężone powietrze z przegrzewnic Coupera.

**KOKSOWNIA W KRÓLEWSKIEJ HUCIE . . . . . 809**

Fotografia przedstawia nowoczesną koksownicę, złożoną z szeregu komór, ogrzewanych gazem koksowniczym. Specjalne urządzenia mają na celu zapobieżenie stratom amoniaku i innych wartościowych produktów ubocznych, które w piecach starego typu, «ulowych», całkowicie się marnowały. Ze smoły pogazowej otrzymuje się po przedestyłowaniu i chemicznej przeróbce rozliczne przetwory organiczne syntetyczne.

**PIEC ELEKTRYCZNY DO WYROBU STALI . . . . . 810**

Fotografie przedstawiają piece elektryczne systemu Héroult'a w hucie Batorego na G. Śląsku; jeden—podczas napełniania, drugi—w chwili wylewania gotowego produktu. Piec taki—to kadz żelazna o pojemności 8 tonn stali, wyłożona wewnątrz magnezją i zaopatrzona w potężne elektrody grafitowe, doprowadzające prąd zwykle trójfazowy. Po napełnieniu płynną stalą martinowską włącza się prąd elektryczny, który ogrzewa stopioną stal do temperatury dochodzącej do 2000° i wyżej. Wysoka temperatura pieca elektrycznego sprzyja przedewszystkiem gruntownemu odfosforzeniu i odsiarczeniu stali, pozatem działa korzystnie także z tego względu, że nawet najtrudniej topliwe żużle zawarte w stali przechodzą w stan płynny i wypływają na powierzchnię. Obok tego zachodzi wydzielanie się gazów. W ten sposób piec elektryczny daje produkt wysokowartościowy, pozbawiony prawie zupełnie szkodliwych domieszek. Dzisiaj piec elektryczny służy głównie do wyrobu stali specjalnych, t. zw. podwójnych (p. str. 813). Są to stale zawierające obok żelaza; także inne metale, np. mangan, nikiel, chrom, wolfram. Odznaczają się one spotęgowanemi własnościami mechanicznemi, np. niezwykłą twardością lub hartownością.

**PIEC MARTINA PRZECHYLNÝ W HUCIE PÁLVA . . . . . 811**

Wzrost zapotrzebowania na wielkie ilości stali, obok wzrostu wymagań co do jej jakości, wywołały w hutnictwie przejście od procesu bessemerowskiego do martinowskiego. Proces martinowski bowiem ma tę zaletę, że umożliwia przeróbkę wielkich ilości żeliwa w sposób dający się o wiele lepiej regulować, niż proces zachodzący w gruszcze bessemerowskiej, dzięki czemu otrzymuje się lepsze gatunki stali. Fotografia przedstawia halę pieców Martina przechylnych o pojemności 150 tonn. Zwykle ładuje się piec stopionym żeliwem, a następnie dodaje starego żelastwa w ilości 25-75% żeliwa. Stosuje się też dodatki rud tlenowych, np. hematytu. Świecenie trwa 8-10 godzin. Po ukończeniu procesu odlewa się przez przechylenie pieca osobno płynny żużel, a następnie stal do podstawionych na dole kadzi.

## ROZDZIAŁ I.

### POGLĄD CHEMICZNY NA MATERJĘ

Wiedza ludzka stała się (w ostatnich czasach) tak rozległą i złożoną, że musiano podzielić ogół prawd, przez nią ustalonych, na grupy mniej lub więcej dowolne. I tak np. zgrupowano pod nazwą zoologii studjum zwierząt, ich klasyfikację według budowy, opis życia, rozmieszczenie i t. d. Każda taka grupa zwie się *nauką* i obejmuje mniej lub więcej odrębną gałąź wiedzy.

Szeroko rozpowszechnione jest mniemanie, że taka nauka, jak chemja np. jest częścią naturalnego porządku Wszechświata. Istnieje przekonanie, że usiłujemy wykryć granice chemji takie, jakie zakresliła przyroda, oraz odkrywać fakty, stosunki faktów i prawa, jako środki, dane przez przyrodę, dla rozklasyfikowania treści wiedzy. Rzecz tymczasem ma się ściśle naodwrot. Przyroda dostarcza tylko materiałów i zjawisk, człowiek zaś próbuje je sklasyfikować. Dzieli całość na grupy, jak fizyka, chemja, botanika i t. p. Następnie klasyfikuje fakty w obrębie każdej grupy, by móc je łatwiej spamiętać i dostrzec ich stosunki. Często też zmienia klasyfikację pod naporem świeżych faktów.

Że istotnie granice owych grup, zwanych naukami, są dowolne i nie leżą w samej naturze rzeczy, wynika to odrazu z naszego sposobu badania świata otaczającego. I tak np. wyodrębniamy dla dogodności budowę zwierząt samą dla siebie i zwiemy to anatomją; natomiast badanie, w jaki sposób poszczególne części roślin i zwierząt spełniają swe czynności, włączamy do fizjologii; innym znów razem łączymy pokrewne dziedziny dwóch gałęzi wiedzy w jedną całość, jak astrofizyka i chemja fizyczna. Nauki zatem nie tylko nie wyłączają się nawzajem, lecz ich granice zachodzą na siebie we wszystkich kierunkach.

Trudność wyznaczenia najbardziej dogodnych granic jest równie wielka w chemji, jak w innych naukach. Na jednym krańcu leżą *nauki abstrakcyjne*, logika i matematyka. Na drugim mieszczą się *nauki konkretne*, jak geologja, zoologja i astronomja. Pierwsze nie zajmują się zasadniczo wogóle materją, lecz badaniem pojęć abstrakcyjnych. Drugie traktują o określonych skupieniach

materji, jak natura i historia danego złoża siarki i jego stosunek do innych złóż siarki, albo struktura i historia pewnego zespołu materiału organicznego, zwanego szczupakiem i ich stosunek do struktury i historii pewnej masy podobnego materiału, zwanego lososiem. Między temi dwoma szeregami nauk istnieją dziedziny, zajęte przez nauki abstrakcyjno-konkretne: fizykę i chemję. Nauki te traktują po części o tych samych skupieniach materji, lecz w sposób bardziej oderwany, niż geologja lub biologja. Dla tych nauk wszystkie próbki czystej siarki są zarówno siarka, bez względu na to, czy stanowią wytwór procesu wulkanicznego, czy też zostały osadzone w zupełnie inny sposób, np. przez bakterje. Trudno jest w poszczególnych przypadkach przeprowadzić linię, oddzielającą fizykę od chemji. Przyjmując jednak, że czytelnicy obznajmieni są już z elementami fizyki, nie będziemy wszczynać dyskusji akademickiej nad naturą tej linii, lecz pozwolimy, by się ona sama wyłoniła, w miarę jak będziemy postępować naprzód.

Zasady grupowania są we wszystkich dziedzinach jednakowe. Tak więc otrzymywanie i własności związków chemicznych należą do *chemji opisowej*. Tę dzielimy według rodzaju związków na chemję *organiczną* (zajmującą się związkami węgla) i chemję *nieorganiczną*. Studium stosunków ciężarowych składników chemicznych związków, warunków, w których zachodzą działania chemiczne i pokrewne tematy o charakterze bardziej abstrakcyjnym, stanowią przedmiot chemji *teoretycznej* czyli *fizycznej*. A znowu metody, opracowane dla wykrywania składników mieszanin i związków, oraz mierzenia ich ilości, tworzą różne gałęzie *chemji analitycznej*. W ten sposób wymieniłoby tu można wiele innych jeszcze gałęzi chemji, jak technologja chemiczna, biochemja, chemja pokarmów, substancyj promieniotwórczych i t. d.

Idealem klasyfikacji jest przemiana treści wiedzy w *zorganizowaną całość naukową*. Różne drogi, wiodące do tego celu w chemji, zostaną przedstawione szczegółowo, gdy się nadarzy sposobność. Drogi te stanowią to, co nazywamy *metodą naukową*.

Tylko przez studjowanie drogi, na której stopniowo z materiału, dostarczonego przez obserwację i eksperyment, powstaje wiedza, może student uzyskać zdrową podstawę pod bardziej zaawansowaną pracę w tej samej nauce, lub umysłowy trening, mogący wydatnie zaważyć na jego sprawności przy rozwiązywaniu wszelkich innych zagadnień. Głównym bowiem celem użytecznego myślenia, obojętna rzecz, czy zagadnienie dotyczy języka, historii, interesu lub życia, jest wiązanie faktów izolowanych we wiedzę, a środkiem najskuteczniej do tego celu wiodącym, jest zastosowanie metody naukowej.

**Czem zajmuje się chemja.** Chemja jest nauka, która zajmuje się wszystkimi postaciami materji. Rozważa naturalne jej rodzaje, jak skały i minerały, lub materiały otrzymane z roślin i zwierząt, np. tłuszcze i mąkę. Zajmuje się również produktami sztucznymi, jak barwiki i materiały wybuchowe. Pragnąc dowiedzieć się czegoś o jakimkolwiek okazie, o pewnym rodzaju materji, zapytujemy o to chemika. Chemicy bowiem opracowali sposób postępowania,



który umożliwia umiejętne zaatakowanie każdego zagadnienia, związanego z materją, oraz ujęcie wyników w sposób jasny i prosty. *Chcąc się więc chemji nauczyć, musimy dążyć przedewszystkiem do przyswojenia sobie tego sposobu patrzenia oraz języka technicznego, którego chemik używa do wyrażania i dyskusji swych wyników.*

*Własności.* Przypuśćmy, że oddamy chemikowi do zbadania kawałek *zardzewiałego żelaza*. Zajmie się on najpierw rdzą i orzeknie, że jest to substancja stała barwy czerwono-bronzowej, o wyglądzie ziemistym. Oddzieliwszy nieco rdzy od żelaza, znajdzie, że rdza jest krucha, czyli daje się łatwo łamać i rozcierać na proszek w moździerz. Stwierdzi dalej, że gęstość jej wynosi około 4·5 czyli, że 1 cm<sup>3</sup> rdzy waży około 4·5 g. Ogrzewając rdzę w płomieniu, znajduje, że nie topi się, że więc musi posiadać temperaturę topnienia wysoką. Znalezione jakości nazywa chemik *własnościami*, dokładniej mówiąc, *własnościami fizycznymi*. Ponieważ zaś wszystkie próbki rdzy wykazują ściśle te same własności, nazywa je przeto chemik zwykle *specyficznymi własnościami fizycznymi*, przez co podkreśla, że chodzi tu o własności *danego rodzaju materji we wszystkich jej próbkach*.

Po usunięciu rdzy przez spilowanie, lub zeszkrobanie, bada chemik żelazo i znajduje, że na świeżej i czystej powierzchni jest ono prawie białe o wyglądzie metalicznym. Metal daje się giąć, lecz nie łatwo go złamać, jest więc wytrzymały. Daje się wyciągnąć na drut, jest zatem ciągliwy. Znajduje chemik dalej, że gęstość tego metalu wynosi około 7·8, że nie daje się on stopić w zwykłym płomieniu oraz, że magnes go silnie przyciąga, gdy rdzy nie przyciąga.

Chemik zatem bada to, co nazywa *specyficznymi własnościami*, by móc rozpoznać i rozróżniać rozmaite materjały.

*Substancje.* Wszystkie próbki czystego żelaza wykazują pewien szereg własności, cechujących żelazo, a wszystkie próbki rdzy inny szereg właściwy rdzy. Chemik nazywa *każdy określony rodzaj materji, którego wszystkie próbki posiadają te same własności, substancją*. Żelazo jest jedną taką substancją, rdza inną. Substancję rozpoznać można po własnościach, które okazuje, gdy jest poddana różnym próbom.

Pierwszym podstawowym faktem chemji jest, że wszystkie ciała tego samego rodzaju, posiadają własności identyczne. Fakt ten zwie się *prawem specyficznych własności fizycznych* i opiewa tak: *Specyficzne własności fizyczne substancji są stałe we wszystkich jej próbkach*.

Sposób postępowania chemika polega zatem na *opisywaniu każdego materjału, przez wymienienie substancyj, które w nim znalazł, badając jego własności*.

Podana wyżej definicja substancji jest niezupełna. Oto 3% roztwór wodny soli kuchennej, posiada zawsze te same własności, choć nie jest jedną substancją, lecz jako roztwór zawiera kilka substancyj. Tymczasowo jednak definicja ta musi wystarczyć (p. str. 20, 27, 28).

Dwa przykłady badania i opisu materiałów. Badając kawałek *granitu*, zauważa chemik od razu jego plamisty wygląd i złożenie z kilku różnych materiałów krystalicznych. Kruszy go przeto na drobne kawałeczki i bada własności poszczególnych ziarn.

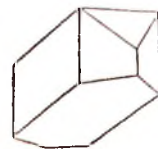
Niektóre z nich są ciemnej barwy i dadzą się scyzorykiem rozszepać na przezroczyste blaszki, cieńsze od papieru. Okruchy te są pod każdym wzglę-



Ryc. 1. Mika.



Ryc. 2. Kwarec.



Ryc. 3. Skaleń.

dem podobne do miki (ryc. 1). Substancja ta jest minerałem, występującym w pewnych okolicach we wielkich masach, i używanym na szyby do pieców. Inne ułamki, jasne jak szkło, są bardzo twarde i wykazują wszystkie własności kwarcu, czyli kryształu górnego (ryc. 2) i są inną substancją, dobrze znaną chemikowi. Pozostałe ułamki są ciemniejsze od kwarcu i nie tak twarde. Dadzą się łupać na warstwy, lecz ani w przybliżeniu tak łatwo, jak mika. Tworzą kryształy wydłużone, różniąc się także pod tym względem od kwarcu, który występuje w kryształach hexagonalnych<sup>1)</sup>. Substancja ta to skaleń (ryc. 3). Tak więc chemik, badając własności fizyczne ułamków znajduje, że granit zawiera trzy różne substancje. Stwierdza zatem, że składnikami granitu są mika, kwarec i skaleń.

Gdy chemik bada *mąkę*, wydaje się ona mu zrazu we wszystkich swych partjach jednakowa. Nawet po obejrzeniu jej pod mikroskopem trudno coś więcej stwierdzić nad to, że składa się przeważnie z ziarn o charakterystycznym wyglądzie skrobi (p. ryc. 201).



Ryc. 4.

Przystępując do badania, umieszcza chemik nieco mąki na kwadratowym kawałku płótna, zawiązuje sznurkiem (ryc. 4) i tak powstały woreczek ugniata w naczyniu z wodą. Woda robi się mleczna, poczem osadza się na dnie naczynia biały proszek. Gdy po opadnięciu osadu, wodę ostrożnie zlejemy, osad wysuszymy, a następnie zagołujemy go z wodą, powstaje ciecz prawie klarowna, na zimno galaretowata. Jest to jedna własność skrobi. Kropla jodyny (roztwór jodu w alkoholu) puszczone na skrobię, zabarwia ją na niebiesko. Jest to druga bardzo charakterystyczna własność skrobi. (Próba z jodem zwie się próbą rozpoznawczą na skrobię). Gdy woreczek ugniatać będziemy dłuższy czas, często zmieniając wodę, przestanie ona wkońcu przyjmować wygląd mleczny. To ozna-

<sup>1)</sup> Kryształy są to naturalne postacie o zarysach geometrycznych, jakie przyjmują substancje w stanie stałym. Każda substancja posiada zwykle własną odrębną postać o ścianach, nachylonych pod kątami ściśle dla tej substancji określonymi. Krystaliczna postać jest więc również specyficzną własnością fizyczną.

eza, że skrobia została już całkowicie wyplókana. Pozostałość, jaką wówczas znajdziemy w woreczku, ma wygląd kleistej masy i zwie się glutenem. W ten sposób chemik znajduje, że mąka zawiera skrobię i gluten. Dowiadyuje się o tem, *rozdzielając* składniki mąki.

**Prawo składu substancyj.** *Każdy materiał zawiera jedną substancję lub jest mieszaniną dwu albo więcej substancyj, z których każda wykazuje określone własności fizyczne specyficzne. Określenie tych własności stanowi opis materiału.* To jest drugie podstawowe prawo chemiczne. Po raz pierwszy je sformułował jasno Lomonosow (1742) rosyjski chemik i mąż stanu (1711-1765).

**Mieszaniny i zanieczyszczenia.** Materiał zawierający więcej niż jedną substancję jako składnik, jest *mieszaniną*. Charakterystyczną cechą mieszaniny stanowi fakt, że *każdy z jej składników, mimo że zmieszany z innymi, posiada ściśle te same własności, jakie miał przed zmieszaniami, będąc oddzielnie.* Żaden ze składników mieszaniny nie wpływa na inne, ani nie zmienia własności innych składników. Granit i mąka są typowymi mieszaninami.

*Substancje, wchodzące w skład mieszaniny, zwiemy składnikami, ponieważ są poprostu ułożone obok siebie bez zmiany swej istoty i bez zmiany także mogą być od siebie oddzielone.*

Mówiąc o pewnej substancji, że zawiera inne substancje jako *zanieczyszczenia*, chcemy wyrazić, że obok substancji, stanowiącej składnik przeważający, są jeszcze drobne ilości jednej lub kilku innych substancyj. — Obca materja, tworząca zanieczyszczenie, niekoniecznie musi być brudna i niemila. Sól kuchenna np. zawiera niekiedy jako zanieczyszczenie nieco chlorku magnezu, substancję białą, krystaliczną, powodującą wilgotnienie soli podczas sloty. Inny przykład przedstawia woda do picia, zawierająca jako zwykle zanieczyszczenia związki wapnia i magnezu.

Określenie *«chemicznie czysty»* oznacza, że zawartość zanieczyszczeń została zredukowana do tak małej ilości, że nie przeszkadza przy najbardziej dokładnych pracach chemicznych. Absolutnie czystych substancyj nie znamy.

Dla dogodności mówi się często *«czysty»* kwas solny lub *«czysty»* kwas siarkowy, mimo że pierwszy zawierać może więcej niż 60%, drugi więcej niż 7% wody. Ma to na celu odróżnienie od kwasów technicznych, które obok wody mogą zawierać inne jeszcze zanieczyszczenia. Wody zatem nie uważamy zwykle za zanieczyszczenia, przyjmując jej obecność we wszystkich przypadkach.

**Ciała czyli próbki materji.** Widzimy, że wyraz *substancja* stanowi termin ogólny, podobnie jak wyraz *«pies»*, który oznacza wszystkie egzemplarze tego gatunku. *Substancja* żelazo obejmuje wszystko żelazo Wszechświata, obecne, otrzymane dawniej i to, które będzie w przyszłości otrzymane. Mówiąc zaś o danym kawalku żelaza, zwiemy je *ciałem* lub *próbką*.

*Ciałem* jest *każda poszczególna próbka materji*, jak kawałek siarki, porcja wody, kawałek siarczku żelazawego lub nieco roztworu azotanu srebra. Ciało jest zatem tyle, ile oddzielnych porcyj materji. Ciało może być niejednorodne



czyli utworzone z dostrzegalnie różnych części, jak granit lub *mieszanina* sproszkowanego żelaza i siarki, albo jednorodne, czyli we wszystkich częściach jednakowe, jak kawałki siarki i siarczku żelazawego, lub porcja wody i porcja roztworu azotanu srebra.

Wykaz ważnych specyficznych własności fizycznych. Widzieliśmy, że znajomość własności fizycznych wszystkich substancyj ma dla chemika wielkie znaczenie. Wszystkie ciała, które chemik bada, rozpoznaje on i opisuje na podstawie ich własności. Dobrze więc będzie podać tu *wykaz ważniejszych własności*, wspomnianych już zresztą częściowo przy wymienionych wyżej przykładach.

W przypadku *ciał stałych* zwraca chemik uwagę głównie na następujące własności: *Barwa, zapach, postać krystaliczna, twardość, rozpuszczalność* względnie *nierozpuszczalność* w wodzie, oraz niekiedy w innych cieczach, temperatura, w której ciało się topi (*punkt topnienia*), *gęstość* (lub *ciężar właściwy*) i *przewodnictwo elektryczne*.

W przypadku *cieczy* określa chemik temperaturę, w której ciecz wrze (*punkt wrzenia, gęstość, ruchliwość, zapach i barwę*).

Wreszcie w przypadku *gazów* określa się zwykle ich *barwę, smak, zapach, gęstość, rozpuszczalność* w wodzie, oraz temperaturę krytyczną (p. niżej), która jest miarą, czy dany gaz łatwo, czy trudno skroplić.

Ciężar właściwy jest to ciężar 1 cm<sup>3</sup> ciała, wyrażony w gramach. Gęstość względna określa stosunek masy (ciężaru) ciała do masy (ciężaru) takiej samej objętości wody. Ciężar właściwy liczbowo równa się gęstości. Drobne odstępstwa od normalnych własności substancji, wskazują zwykle na obecność zanieczyszczeń. Przy nauce o roztworach będzie to bliżej objaśnione.

»Substancja«, jak z dotychczasowego wynika, jest pojęciem *o d e r w a n e m*. Utworzone ono zostało przez zebranie własności wspólnych wszystkim próbkom. Stąd zalicza się chemię do nauk abstrakcyjno-konkretnych (str. 2). *Ciała*, które badamy, są *czemś konkretnym*, *k l a s y f i k a c j a* wyników zaś odbywa się ze stanowiska *pojęć abstrakcyjnych*, takich jak np. *pojęcie substancji*.

**Własności ogólne i warunki.** Ciało może posiadać jeszcze inne własności, których nie należy mieszać z własnościami specyficznymi. I tak np. ciężar kawałka siarki nie jest własnością samej siarki. Sto kawałków stu różnych substancyj, może mieć ten sam ciężar, wobec czego jakikolwiek szczegółowy ciężar (np. 2 gramy), nie przedstawia własności specyficznej żadnego rodzaju materji.

*Ciężar, rozmiary i objętość są własnościami tylko danej próbki.* Przybierają one różne wartości dla różnych próbek, oczywiście także próbek tej samej substancji. Własności te, natury również fizycznej, nazywamy ogólnymi. Mają one w chemji wielkie znaczenie, *gdyż na nich opiera się wszelkie mierzenie ilości substancji.*

Jest jeszcze jedna grupa własności. Ciało może posiadać np. pewną *temperaturę, ciśnienie, ruch lub ładunek elektryczny*, może być rozpuszczone



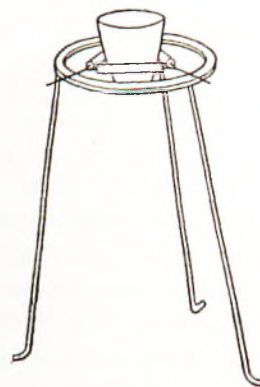
w wodzie lub z wody wydzielone, nie przestając być tą samą próbką. Sto próbek stu różnych substancyj, może mieć tę samą temperaturę; nie jest to więc własność specyficzna. Tak samo ciśnienie nie może być własnością specyficzną. Temperaturę i ciśnienie, wymienia się powszechnie jako *warunki* istnienia substancji. Temperaturę i ciśnienie próbki można zmieniać dowolnie, natomiast specyficznych własności pewnej substancji *w danych warunkach* zmieniać nie możemy, dopóki mamy do czynienia z tą samą substancją.

Ścisłe wartości liczbowe wielu własności specyficznych substancji, mogą ulec znacznej zmianie wraz ze zmianą warunków, w jakich pomiary wykonywano, choć samą substancję musimy uważać za niezmienną. Wobec tego należy dokładnie podawać warunki, do których odnoszą się znalezione wartości liczbowe własności specyficznych. Ciężar właściwy np. zmienia się z temperaturą, musimy więc określać ciężar właściwy, jako ciężar  $1 \text{ cm}^3$  w  $4^{\circ} \text{C}$ , albo w jakiegokolwiek innej oznaczonej temperaturze. Musimy też podawać ciśnienie szczególnie w przypadku gazów, a nawet w przypadku cieczy i ciał stałych, jeśli różni się ono od 1 atmosfery. Wynika to np. z określenia punktu topnienia, jako temperatury, w której substancja, znajdująca się pod ciśnieniem jednej atmosfery, topi się. A zatem podanie *warunków służy do ściślejszego zdefiniowania własności fizycznych specyficznych*.

Niekroć używać będziemy wyrazu własności w odniesieniu do substancji, należy zawsze rozumieć własność specyficzną, gdyż inne własności, jak ciężar, objętość, ciśnienie i temperatura, nie należą do treści pojęcia »substancja«. To odróżnienie uwypukla silnie charakter abstrakcyjny »substancji«.

**Rdzewienie metali.** Powracając ponownie do zagadnienia rdzewienia żelaza, znajdujemy inny punkt, budzący zainteresowania chemika. Gdy żelazo trzymane jest w wilgoci — leży np. w trawie, lub jest częściowo zanurzone w wodzie — powłoka rdzy staje się stopniowo coraz grubsza, żelaza zaś coraz to więcej ubywa, aż w końcu znika zupełnie. Widocznym tu jest, że rdza tworzy się z żelaza w obecności powietrza i wody. Substancja, cząstka za cząstką, traci własności żelaza, uzyskując równocześnie własności rdzy. Otóż *chemik zajmuje się nie tylko rozpoznawaniem substancyj, lecz również tem, w jaki sposób dane substancje przemieniają się na nowe substancje*.

Także kilka innych pospolitych metali rdzewieje, lecz zmiana jest tu wolniejsza. Rdzewieje (matowieje) zwolna np. ołów, jeszcze wolniej cynk. Zmianę tę można przyspieszyć przez ogrzewanie. Jeśli topić będziemy w tygielku porcelanowym nieco np. ołowiu (ryc. 5), gromadzić się poczyni na powierzchni żółty proszek. Stopniowo tego proszku przybywa, metalu ubywa, aż w końcu wszystkich metal zużyje się. Stopiona cyna, daje w ten sam sposób, proszek biały.



Ryc. 5.

**Wyjaśnienie rdzewienia.** Pierwszy jak się zdaje fakt, który rzucił światło na tę kwestję, odkryty został przez Jean Reya (1630), francuskiego fizyka. Ostatni wykazał, że rdza, otrzymana przez prażenie i mieszanie, tak ołowiu, jak i cyny, jest cięższa od pierwotnego kawałka metalu. Wnosił on słusznie, że dodatkowy materiał, który spowodował zwiększenie ciężaru, pochodził z powietrza. Wyobrażał sobie jednak, że rdza to nie nowa substancja, lecz rodzaj piany, a zatem mieszanina powietrza z metalem. Inni badacze, jak Hooke (1635 - 1703) i w części Mayow (1643 - 1679) w Anglii, wyjaśniali wzrost ciężaru przyjmując, że pewien materiał z powietrza połączył się z metalem. Innymi słowy przyjmowali, że żelazo jest jedną substancją, rdza zaś inną substancją, powstałą przez połączenie się żelaza z pewnym materiałem, pochodzącym z powietrza, nie zaś tylko mieszaniną.

Lomonosow (1756) był pierwszym, który wykazał doświadczalnie, że dodatkowy materiał pochodzi z powietrza. Umieścił on nieco cyny we flasce, zatopił szyjkę, poczem całość zważył. Następnie ogrzewał flaszkę, póki cyna nie zamieniła się w biały proszek. Dopóki flaszką była szczelnie zamknięta, ciężar jej się nie zmieniał. Gdy jednak szyjkę flaszki otwarto, nieco powietrza weszło do wnętrza i nastąpił przyrost ogólnego ciężaru. Widocznym jest tu, że część powietrza zamkniętego we flasce porzuciła podczas ogrzewania stan gazowy i połączyła się z cyną, tworząc biały proszek. Spowodowało to zmniejszenie ciśnienia we flasce, skutkiem czego po otwarciu weszło powietrze do wnętrza flaszki. W ośmnaście lat później to samo doświadczenie wykonał Lavoisier i wyciągnął ten sam wniosek. Rdzewienie innych metali zachodzi, jak się okazało, również z tego samego powodu. Lavoisier nazwał gaz pobierany z powietrza *kwasorodem (oxygene)*<sup>1)</sup>.

Wyprowadzony wyżej wniosek potwierdzić można różnymi doświadczeniami. Gdy np. wypompujemy powietrze z flaszki przed jej zatopieniem, można wówczas ogrzewać metal w powstałej próżni nieograniczenie długo, a rdzewienie nie zachodzi.

Okazać można, że proces podobny do rdzewienia żelaza, zachodzi również ze wzrostem ciężaru. Zawiesza się po jednej stronie wagi magnes z opilkami żelaznymi. Po starowaniu, ogrzewamy opilki żelazne płomieniem gazowym. Ogrzane żelazo łączy się z tlenem i wskazówka wychyla się na bok. Powstaje tu jednak nie rdza, lecz tlenek żelaza magnetyczny.

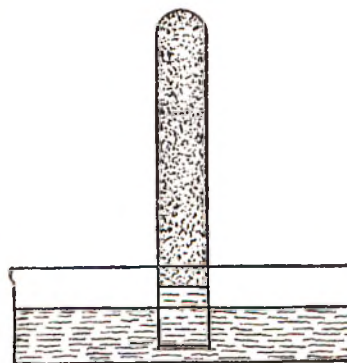
**Eksperyment okazujący istotę zjawiska rdzewienia.** Łatwo okazać, że podczas rdzewienia żelaza część powietrza zużywa się. Zwilżamy wnętrze próbówki i wsypujemy szczyptę opilków żelaznych tak, żeby przyłgnęły i pokryły całkowicie zwilżoną powierzchnię. Wstawiamy potem próbówkę otworem na dół do wanienki z wodą. Zrazu skutkiem ciśnienia wody, powietrze w próbówce ulegnie nieco ściśnięciu i woda podniesie się tam o parę milimetrów. W miarę jednak, gdy żelazo wilgotne rdzewieje, tlen się stopniowo wyczerpuje, a ciśnienie zewnętrzne wciska wodę do próbówki coraz wyżej. Po upły-

<sup>1)</sup> Podajemy ten starodawny termin, gdyż on lepiej niż późniejszy »tlen« (p. Oczapowski 1856) odpowiada Lavoisiera »oxygene« (przyp. Red.).

wie godziny lub więcej poziom wody osiąga wysokość, wynoszącą około  $\frac{1}{5}$  długości próbówki (ryc. 6). Wyżej woda już nie podniesie się, jakkolwiek długo doświadczenie potrwa i jakkolwiek nadmiar żelaza zostanie użyty. Gdy potem zbadamy starannie gaz pozostały, stwierdzimy, że nie okazuje on już żadnej własności tlenu. Dowodzi to, że część powietrza będąca tlenem porzuciła stan gazowy i woda weszła na to miejsce. Oglądając wewnątrz próbówki, znajdziemy tam nieco cząstek czerwonawych, okrytych zatem rdzą. Rdza powstała więc z części żelaza i całej ilości tlenu, zawartego w próbówce.

Naturalnie wiele proszku żelaznego nie zmieniło barwy i nie zardzewiało. Powietrze w próbówce nie zawierało bowiem dość tlenu do połączenia się z całą ilością żelaza. To tłumaczy, dlaczego reszta żelaza nie mogła zardzewieć; znajdowała się bowiem, jakby w próżni (o ile chodzi o tlen).

Ubocznie uczy nas to doświadczenie, że powietrze jest *mieszaniną*, zawierającą około  $\frac{1}{5}$  na objętość (20%) tlenu. Pozostałe  $\frac{4}{5}$  (79%) stanowi prawie sam *azot* (substancja, która łączy się tylko z niewieloma innymi substancjami). Reszta około 1% (poza wodą i dwutlenkiem węgla) przypada na argon i inne gazy, nie łączące się z żadną znaną substancją. Gdy ogrzewać w zamkniętym powietrzu ołów, cynę, lub cynk, pobierają one również 20% tlenu, reszta zaś gazów pozostaje bez zmiany.



Ryc. 6. Rdzewienie żelaza.

**Pogląd dawniejszy: flogiston.** Jakkolwiek proste i zadowalające wydaje się nam dziś objaśnienie dane wyżej, trzeba powiedzieć, że nie znalazło ono życzliwego przyjęcia u współczesnych Rey'owi, Hook'owi i May'owi. Przyczyną uprzedzenia była osobliwa hipoteza, którą inni badacze objaśniali procesy rdzewienia i palenia. Rozpowszechnionym na owe czasy był pogląd Platona, że podczas palenia uchodzi z ciała palącego się pewna substancja, a płomień i ciepło stanowi widomy znak siły, z jaką ta materja się ulatnia. Na tym poglądzie Stahl i Becher oparli ideję, że we wszystkich ciałach palnych i mogących rdzewieć, mieści się pewna substancja zwana flogistonem. Uchodzenie flogistonu stanowiło według Stahla i Bechera istotę zjawiska palenia się, brak zaś flogistonu powodował w ich mniemaniu zmianę własności substancyj pozostałych. Dobrze im było wiadomem, że materiał po zardzewieniu staje się cięższym, lecz wzbraniali się poświęcić hipotezę na rzecz faktów. Dołączyli przeto pomysłowo do pierwotnej hipotezy dodatkowe przypuszczenie, że flogiston nie tylko nie podlega przyciąganiu, lecz jest nawet przez ziemię odpychany, wobec czego ciało, pozbawione flogistonu, staje się cięższe, niż było poprzednio. Większość chemików ówczesnych, zamiast dążyć do otrzymania i zbadania samego flogistonu, oraz wykazania, że flogiston istotnie posiada



ciężar ujemny, przyjęła podaną hipotezę bezkrytycznie. Nie można się przeto dziwić, że wiele prób wyjaśnienia zjawisk chemicznych na podstawie przypuszczenia, które jest odwróceniem prawdziwego, kończyło się niepowodzeniem. Fakt, że istotnie obca materja zostaje pobrana przez ciało rdzewiejące, uznano powszechnie dopiero, gdy go Lavoisier w r. 1774 ponownie zademonstrował. Ogólna wiara we flogiston zahamowała rozwój chemji i przez okres 150 lat, który upłynął od dzieła Jean Rey'a do działalności Lavoisier'a, dokonał się postęp stosunkowo nieznaczny.

Często przypisuje się Lavoisier'owi wprowadzenie wagi do pracowni chemicznej i zastosowanie po raz pierwszy pomiarów wagowych przy badaniu i wyjaśnianiu przemian chemicznych. W istocie trudno stwierdzić, kiedy oznaczanie ciężaru weszło w skład głównych czynności chemika. Na długo jednak przed Lavoisier'em, Jean Rey, Boyle, Lomonosow i Black (1728 - 1799) osiągnęli dzięki wadze ważne wyniki.

**Prawo przemian chemicznych.** Przytoczone w poprzednich ustępach przykłady rdzewienia okazują, że próbki materji mogą utracić pierwotne swe własności i osiągnąć nowe. Ponieważ substancja jest to »rodzaj materji o stałym zbiorze własności« zmuszeni jesteśmy przeto przyjąć, że skoro materiał zmienia swe własności, staje się temsamem nową substancją. To zrozumienie prowadzi do *trzeciego* podstawowego prawa chemicznego, a mianowicie: *Materiał utworzony z jednej lub więcej substancji* (np. mieszanina żelaza i tlenu) *może ulec przemianie w jedną lub więcej całkiem różnych substancyj.* Taka przemiana zwie się *przemianą chemiczną, czyli reakcją.*

W chemji zmienia się często *warunki*, celem wywołania reakcji chemicznej, zatrzymania jej, lub zmiany szybkości, z jaką się ona odbywa. Ogrzewaliśmy np. ołów (podwyższaliśmy jego temperaturę), by przyspieszyć proces jego rdzewienia. Gdy substancja lub mieszanina, zdolna jest do reakcji chemicznej, wówczas podwyższenie temperatury zawsze reakcję przyspiesza, obniżenie temperatury zawsze ją zwalnia, lub zatrzymuje. Często także zmiana ciśnienia gazu, lub rozpuszczenie substancji w jakiejś cieczy, przyspiesza przemianę chemiczną, lub zwalnia ją. Przy każdej więc reakcji należy rozważyć stosowne warunki fizyczne. *Warunki służą do wywoływania, regulowania i śledzenia reakcji chemicznych.*

Zwykle reakcje chemiczne podzielić można dla dogodności na 4 grupy. Obecnie określimy bliżej pierwszą z nich.

*Pierwsza grupa przemian chemicznych.* — Łączenie się (synteza). W każdym wypadku rdzewienia, dwie substancje (gaz i metal) wchodzą w ścisłe zetknięcie ze sobą i wytwarzają substancję trzecią (ziemisty proszek). Oczywiście dwie substancje mogą wejść ze sobą w zetknięcie w dwojaki sposób: mogą utworzyć mieszaninę, w której obie substancje są obecne i zachowują swoje własności albo mogą reagować ze sobą i utworzyć jedną substancję z własnościami odmiennymi. Gdy *dwie lub więcej substancyj łączą się ze sobą, wytwarzając jedną substancję*, przemianę taką nazywamy *łączeniem się chemicznem* lub *syntezą*. Produkt takiej reakcji zwie się *związkiem chemicznym*.



Wystrzegać się należy, by mówić o związku jak o mieszaninie. Rdza nie jest mieszaniną żelaza i tlenu, nie wykazuje bowiem własności żadnej z tych substancyj. Nie wolno nam też nazywać mieszaniny (jak granit) związkiem, ani też operacji mieszania, łączeniem się. Są w chemji wyrazy techniczne, których można używać tylko w ich właściwym znaczeniu.

**Składniki chemiczne.** Przyjęliśmy wyżej, nazywać składnikami substancje, tworzące mieszaninę. Wobec tego rodzaje materji, połączone chemicznie w związek, nazywać będziemy dla odróżnienia *składnikami chemicznymi* związku. W myśl tego składnikami chemicznymi np. rdzy są żelazo i tlen.

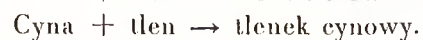
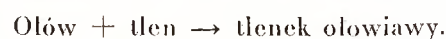
Składniki mieszaniny chemik *oddziela*, natomiast składniki chemiczne związku *wyzwala*, ponieważ są one w związku (połączone) ze sobą.

Nazwy związków są zwykle tak dobrane, by wskazywały składniki chemiczne. Np. rdza żelazna jest tlenkiem żelaza (tlenkiem żelazowym). Żółtawy proszek powstały z ołowiu, zwie się tlenkiem ołowiawym, a biały proszek z cyny tlenkiem cynowym.

**Skondensowana postać twierdzenia.** Łączenie się chemiczne, oraz wszelka reakcję chemiczną możemy przedstawić w postaci skondensowanej np.:



Miana zastępują tu substancje. Znak + wyraża, że dwie substancje pozostające ze sobą w zetknięciu (zmieszane), działają na siebie chemicznie. Strzałka wyraża kierunek reakcji. Odczytujemy: Żelazo i tlen, zetknięte ze sobą, w stosownych warunkach, ulegają przemianie chemicznej w tlenek żelazowy. Podobnie można napisać:

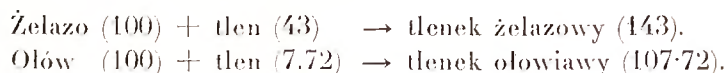


**Przyrost ciężaru przy rdzewieniu.** Jak widzieliśmy, procesowi rdzewienia towarzyszy skutkiem łączenia się tlenu z metalem, stopniowy przyrost ciężaru ciała stałego. Ołów przyrost ciężaru ustaje sam przez się z chwilą, gdy osiągnie pewne maximum. Następuje to w momencie, gdy ostatnia cząstka metalu zniknie. Ołów np. daje przyrost ciężaru tak długo, póki każde jego 100 części nie pobierze 7.72 części<sup>1)</sup> tlenu, cyna zaś, póki każde jej 100 części nie połączy się z 26.9 częściami tlenu. Gdy podane przyrosty ciężaru zostaną osiągnięte, znajdziemy, że wszystek metal został zużyty. Od tej chwili począwszy, ogrzewanie i mieszanie nie wywołują już dalszego pochłaniania tlenu i dalszej zmiany ciężaru. Fakt, że każda substancja ogranicza do ściśle określonego stosunku swój udział w łączeniu się z inną substancją, przy wytwarzaniu określonego związku, jest jednym z najbardziej godnych uwagi. Przy miesza-

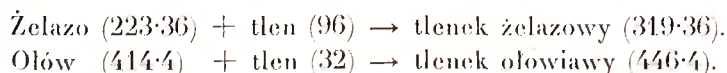
<sup>1)</sup> Części, rozumie się ciężarowe, zamiast określenia: jakiegokolwiek jednostki ciężarowe (przyp. tłum.).

ninach, wszelkie stosunki ciężarowe dobrać może sobie eksperymentator. Przyłączeniu się chemicznem, eksperymentator nie ma wyboru; stosunki określają tu same substancje. Tak np. 100 części żelaza, przemienione w zwykłą czerwoną rdzę, pobierają 43 części tlenu i ani więcej, ani mniej.

Na zasadzie tego faktu można nasze skondensowane określenie reakcji wyrazić w postaci bardziej specyficznej przez dołączenie do nich stosunków ciężarowych, użytych w przemianie chemicznej:



Następujących liczb, przedstawiających te same stosunki ciężarowe, używają powszechnie chemicy z powodów, które podamy poniżej (Rozdział V):



*Uwaga.* Uważamy za pożądane, by student, który w szkole średniej posiadał jasne zrozumienie ciężarów cząsteczkowych i atomowych, oraz zastosowania ich przy pisaniu wzorów i równań, wypróbował obecnie swą sprawność przez wypisanie w ostatecznej postaci chemicznej, skondensowanych określeń wyżej i tych, które w późniejszych ustępach napotka. W tej też myśli zacytowano przy ostatnich skondensowanych określeniach liczby w nawiasach (nie procentowe). W ogólności jednak, nie postąpiłby początkujący bardzo rozsądnie, gdyby usiłował przebiec pobieżnie przez wstępne stopnie nauki.—Bo jakkolwiek słusznem jest powiedzenie, że uczeń powinien jaknajwcześniej zacząć używać narzędzi swego rzemiosła, to znów z drugiej strony, kto bierze się do narzędzi, nie wiedząc do czego służą, może łatwo skaleczyć się lub uszkodzić narzędzie. Początkujący, który pisze równania chemiczne, nie rozumiejąc ich znaczenia, napisze je najprawdopodobniej błędnie, a i później, choć przyswoi sobie potrzebne podstawy, pisać je będzie siłą przyzwyczajenia nadal błędnie. Prócz tego sam fakt, że używał on wzorów przed zapoznaniem się z ciężarami atomowemi i cząsteczkowemi, usposabia go będzie do lekceważenia doniosłości tych podstawowych pojęć. Dlatego (myśli on) mam się zmuszać do śledzenia dość zawilego rozumowania, które doprowadza do wzorów cząsteczkowych i uzasadnia je, skoro przez cały czas stosowałem te wzory, nie dręcząc się ich teorią. Jeśli jednak chemia jest nauką logiczną, nie zaś stosem niezwiązanych faktów, musi teoretyczne wyprowadzenie ciężarów atomowych i cząsteczkowych poprzedzać z konieczności praktyczne zastosowanie tych pojęć przy ustaleniu wzorów i konstruowaniu pełnych równań.

**Streszczenie.** Dowiedzieliśmy się z dotychczasowego rozważania, że chemia zajmuje się substancjami i ich fizycznymi własnościami, oraz przemianami, którym substancje ulegają. Omówiliśmy i określiliśmy pewną liczbę ważnych wyrazów, przedstawiających podstawowe idee chemiczne. W końcu dotknęliśmy kwestji ciężarów materiałowych, zużywanych w przemianach chemicznych. Doniosłym tym tematem zajmiemy się bliżej w rozdziale następnym.

*Ćwiczenia.* 1. Przejsz jeden za drugim wyraz lub zdanie, wybite kursywą, jak również tytuły ustępów rozdziału i starać się przypomnieć sobie, co się o każdym z nich przeczytało. Przy każdym wyrazie próbować (a) przypomnieć sobie jego znaczenie i wyrazić je własnymi słowami, (b) przypomnieć sobie fakty, z tem związane, i rozumowanie, które doprowadziło do tematu,

o którym była mowa, (c) przypomnieć sobie przykłady, obrazujące pojęcia i zastosować pojęcie szczegółowo do każdego przykładu. Ilekroć zawodzi pamięć i nie daje zupełnie jasnego obrazu jakiejś kwestji, przeczytać tekst ponownie raz i drugi, póki istotnych punktów nie będzie można przytoczyć z pamięci.

Tej samej metody trzymać się w rozdziałach następnych. Praktycznie jest podkreślać przy czytaniu systematycznie wszystkie ważne fakty i twierdzenia ołówkiem, a potem, zaczynając od początku, postąpić przy podkreślonych miejscach w sposób wyżej opisany.

2. Zdefiniować pojęcia: ciężar właściwy, spoiłość, punkt topnienia, specyficzna własność fizyczna, ciało czyste, próżnia.

3. Czy logicznie jest mówić »czysta substancja«?

4. Dlaczego twierdzimy, że granit jest mieszaniną, a żelazo prostą substancją?

5. Czy powiedzenia w tekście wskazują, że powietrze jest mieszaniną, czy że jest ono związkim?

6. Jaki ciężar tlenu byłby potrzebny, by przemienić 25 g ołowiu w tlenek.

7. Zestawić w postaci wykazu wyrazy techniczne, które były zdefiniowane i umieścić obok każdego z nich definicję.

8. Jaki ciężar cyny mieści się w 15 g tlenku cynowego?

9. O ile rzeczy niżej wymienione są mieszaninami, podać fakty, które dowodzą, że zawierają one więcej, niż jedną substancję: (a) mętna woda, (b) jajko, (c) mleko.

10. Czy przy rozpoznawaniu próbki kwarcu chemik zwraca uwagę na: (a) ciężar, (b) temperaturę, (c) długość próbki? Jeśli nie, to dlaczego nie?

11. Podać spis własności specyficznych, wymienionych w tym rozdziale.

12. Ile wynosi przyrost objętości, gdy 100 g żelaza zamieni się całkowicie w rdzę?

13. Gdy ogrzejemy razem 5 g cyny i 4 g tlenu, to która z obu substancyj pozostanie częściowo nieużyta? Ile jej zostanie? (str. 11).

14. Czy postać szlifowanego djamentu jest jego własnością specyficzną, czy ogólną?

15. Czy postać kostki cukru jest własnością specyficzną, czy ogólną? Czy postać jednego z małych kryształów, tworzących tę kostkę, jest własnością ogólną?

16. Kilogram określano początkowo jako masę 1 dm<sup>3</sup> czystej wody w temperaturze, odpowiadającej jej maximum gęstości. Wkrótce jednak okazało się, że kilogram wzorcowy, jaki doświadczalnie na tej podstawie otrzymano, nie jest całkiem dokładny. Obecnie przyjmuje się następujący stosunek: 1 kg wody destylowanej przy 4<sup>o</sup>C i 760 mm ciśnienia zajmuje 1000·27 cm<sup>3</sup>? Co zdaniem czytelnika jest lepiej: porzucić ścisły i prosty stosunek między jednostkami metrycznymi masy i długości, czy też zmieniać jedną z tych jednostek za każdym razem, ilekroć dokładniejsze pomiary zostaną dokonane? Uzasadnić odpowiedź?

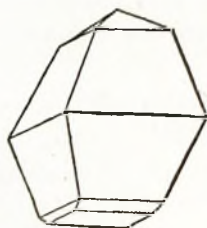
## ROZDZIAŁ II.

### PRZEMIANY CHEMICZNE I METODY ICH BADANIA

Musimy rozpatrzyć teraz kilka nowych przykładów przemian chemicznych. Ułatwią nam one wprowadzenie dodatkowych pojęć i praw. Są one w ciągłym użyciu chemika i nie można bez nich rozpocząć systematycznej nauki.

#### Inny przykład łączenia się: żelazo i siarka.

Ponieważ tlen jest gazem niewidzialnym, istnieje pewna trudność w okazaniu, że rdzewienie polega na łączeniu się dwóch substancyj — tego gazu i metalu. Obecny przykład historycznie jest mniej ważny, lecz o tyle prostszy, że obie substancje są widzialne i łatwe w użyciu. Przykład żelaza i siarki stanowić będzie nową ilustrację wyłożonego poprzednio sposobu postępowania i pozwoli wyćwiczyć się w stosowaniu tych samych technicznych wyrazów. — Zapozna on nas także z dwiema czynnościami, sączeniem i odparowywaniem — często używanymi przez chemika.



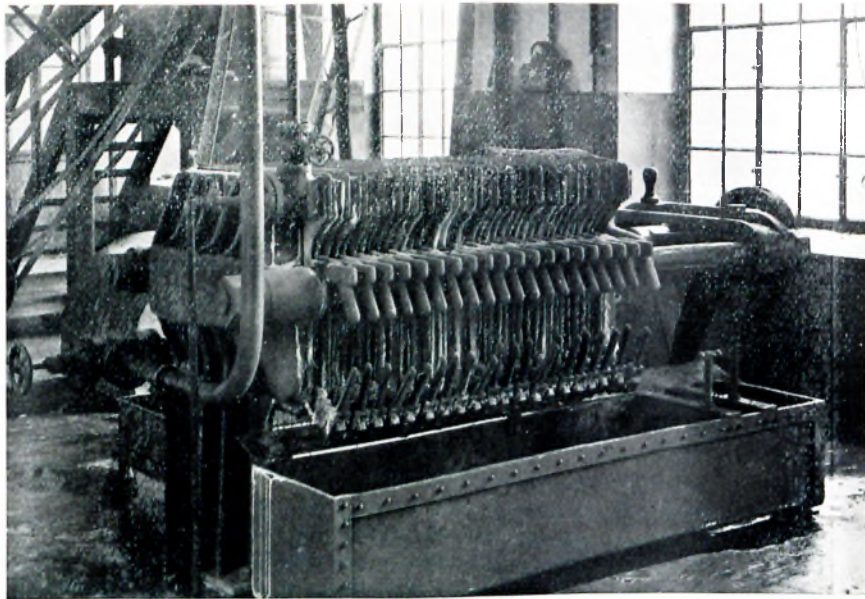
Ryc. 7.  
Siarka rombowa.

Zaczynamy od obserwacji własności fizycznych tych dwu substancyj. Własności żelaza zostały już podane (str. 3)<sup>1)</sup>. Siarka jest blade-żółta substancja, o małej gęstości (c. wł. 2 g). Topi się łatwo (t. 114,5<sup>o</sup> C). W wodzie nie rozpuszcza się, t. zn. nie miesza się zupełnie z wodą i nie znika w niej, jak np. cukier. Rozpuszcza się jednak łatwo w kilku innych cieczach np. w dwusiarczku węgla, krystalizuje w układzie rombowym (ryc. 7). Magnes jej nie przyciąga.

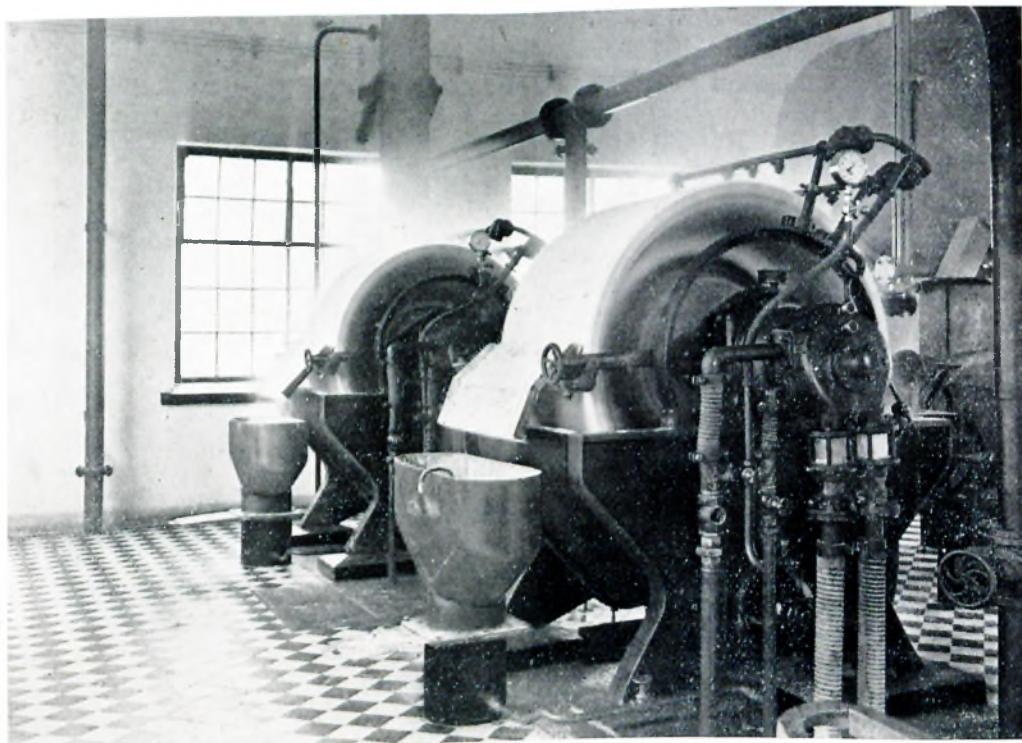
<sup>1)</sup> Odsyłacze do stron poprzednich mają na celu uniknięcie zbytecznego powtarzania się. Początkujący musi jednak często odczytywać wiele ustępów na nowo i przyzwyczaić się do porównywania tekstu bieżącego z partjami wymienionymi w odsyłaczach. Ustępy, zacytowane w odsyłaczach, tworzą część tekstu bieżącego i ułatwiają zazwyczaj jego dobre zrozumienie. Ta sama uwaga stosuje się do tematów wymienionych imiennie w odsyłaczach. Wyszukiwać je należy przy pomocy indeksu.

Wszystkie terminy, szczególnie wzięte z fizyki, o ile nie są zupełnie znane, trzeba szukać w podręcznikach fizyki lub słowniku.

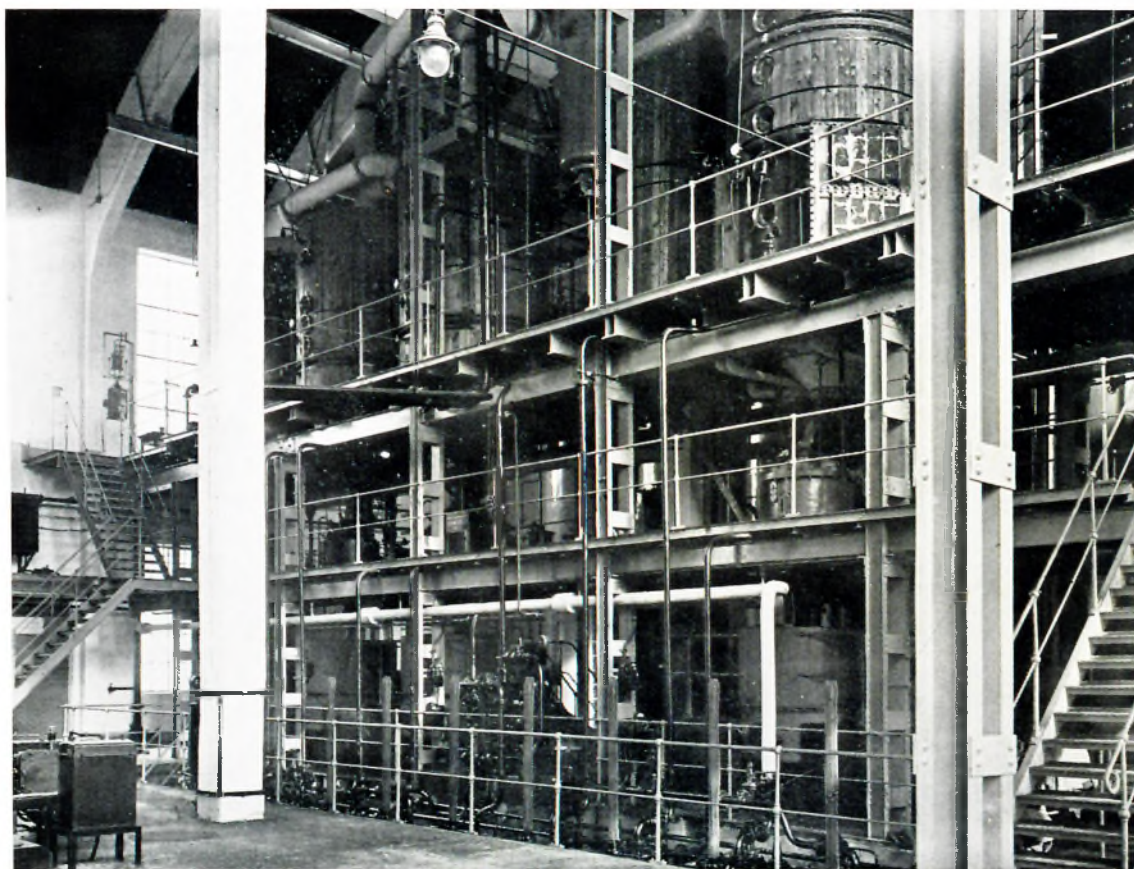




PRASA KOMOROWA DO ODSĄCZANIA STRĄCONEGO KATALIZATORA W MOŚCICACH



FILTRY ROTACYJNE



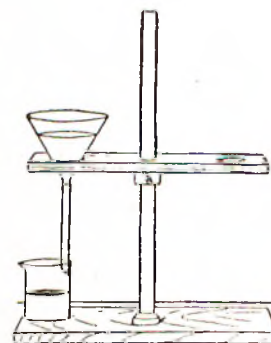
WYPARKA 3-DZIAŁOWA I WYKOŃCZARKA ŁUGU SODOWEGO WRAZ Z ODDZIELACZEM SOLI W MOŚCICACH



**Badanie mieszaniny przed połączeniem.** Jeśli nieco opilków żelaznych i siarki sproszkowanej zmieszamy w moździerz, otrzymamy mieszaninę. Barwa oczywiście będzie odmienna, niż każdej substancji z osobna, lecz przy użyciu soczewki cząstki obydwu substancji są widoczne. Wodząc magnesem po mieszaninie, można z łatwością usunąć cząstki żelaza, a z pomocą soczewki i igły można całą mieszaninę rozdzielić, usuwając cząstkę po cząstce. Można jednak *rozdzielić* składniki znacznie prędzej, *stosując* czynność, opartą na innej odpowiedniej własności jednego ze składników. Siarka np. rozpuszcza się łatwo w dwusiarczku węgla, a żelazo się nie rozpuszcza. Jeśli zatem część mieszaniny umieścimy w suchej próbówce, nalejemy nieco dwusiarczku węgla i wyklóćmy, płyn rozpuści siarkę i pozostawi żelazo. Dla dokończenia oddzielenia, należy usunąć żelazo z cieczy przez przesączenie, a siarkę odzyskać przez odparowanie dwusiarczku węgla.

**Sączenie.** Żelazo, lub inne ciało stałe, gdy jest zmieszane z cieczą, lub jakimś roztworem (jak roztwór siarki w dwusiarczku węgla) określamy jako *zawieszone* w cieczy. Jeśli ciało stałe szybko opada, można je z grubsza oddzielić od cieczy, zlewając poprostu ciecz klarowną z nad osadu. Nazywa się to *dekantacją*.

Kończymy oddzielenie, wylewając mieszaninę na sączek z bibuły, umieszczony w lejku szklanym (ryc. 8). Ciecz łącznie z tem, co się w niej rozpuściło, przepływa przez pory sączka, a następnie przez pusty kanał lejka. Tak otrzymana ciecz zwie się *przesączem*. Cząstki ciała, zawieszonego w cieczy, są za wielkie, by przejść przez pory sączka i gromadzą się na jego powierzchni. — Ta operacja, równie jak każda inna dokonywana przez chemika, opiera się na różnicy we własnościach fizycznych różnych materiałów.



Ryc. 8. Sączenie.

Materiał, pozostały na sączku (osad), po wysuszeniu, ulega w całości przyciągnięciu przez magnes i okazuje wszystkie własności żelaza.

**Odparowanie.** By odzyskać siarkę, wylewa się roztwór w dwusiarczku węgla — przesącz — na miseczkę porcelanową (parowniczkę). Dwusiarek węgla jest łatwo palny. — (Płomień trzymać zdaleka!). Z miseczki, odstawionej na bok, ciecz zwolna ulatnia się, wyparowuje. Siarka natomiast, nielotna w temp. pokojowej, pozostaje na dnie miseczki w postaci kryształów o zarysach rombów (ryc. 9). Tu ponownie skorzystaliśmy z różnicy we własnościach fizycznych.



Ryc. 9. Odparowywanie.

Ponieważ własności fizyczne dwu substancji nie ulegają zmianie po zmieszaniu, użyliśmy własności żelaza i siarki, by oddzielić je od siebie. Żelazo znajduje się teraz na sączku, siarczka na miseczce.

**Połączenie żelaza i siarki.** Żelazo i siarka mogą połączyć się z sobą i utworzyć całkiem nową substancję, jeśli zmienimy warunki przez podwyższenie temperatury. Gdy umieścimy nieco pierwotnej mieszaniny żelaza i siarki w czystej próbówce i ogrzejemy, zauważymy niebawem gwałtowne wywiązywanie się ciepła, zawartość próbówki zaczyna się żarzyć, i coś jakby palenie się rozszerza się na całą masę. Początkowe ogrzewanie nie wystarczyłoby zgoła do wytworzenia tej ilości ciepła, jaka tu się wydziela. Gdy te zjawiska zanikną i zostawimy próbówkę, by ostygła, znajdziemy w niej potem nieco porowatej czarnej masy. Masa ta jest krucha, niemagnetyczna i nierozpuszczalna w dwusiarczku węgla. Dokładne obejrzenie, nawet pod mikroskopem, nie wykazuje obecności różnych rodzajów materji. Substancja ta znana jest chemikom jako *siareczek żelazawy* i posiada, jak widzimy, własności całkiem odmienne, niż jej składniki chemiczne. — Musimy tu zauważyć, że przy tworzeniu się tego związku, podobnie jak przy rdzewieniu zachodzi zużycie substancyj w pewnym określonym stosunku. Znajdziemy, że na każde 100 cz. wag. żelaza potrzeba 57,4 cz. wag. siarki. Jeśli w pierwotnej mieszaninie będzie żelaza więcej (niż temu stosunkowi odpowiada), znajdziemy w masie, powstałej skutkiem reakcji, nieco niezżytego żelaza. W razie nadmiaru siarki, część jej podczas żarzenia się ujdzie w postaci pary; reszta zaś wykraczająca poza granice podanego stosunku, może być rozpuszczona (wylugowana) w dwusiarczku węgla. Siarka, która połączyła się z żelazem, nie istnieje już w stanie wolnym, nie posiada przeto własności siarki wolnej i nie może być wylugowana. Chemiczne stosunki ciężarowe są tu następujące:

Żelazo (55·84) + siarka (32·06)  
Siareczek żelazawy . . . (87·90).

**Inna ilustracja: Tlenek rtęciowy.** Jak to już wykazano (str. 9), powietrze zawiera gaz aktywny i gaz nieaktywny. Czystą próbkę aktywnego gazu (nazwanego później tlenem) otrzymał po raz pierwszy w 1774 r. Priestley, przez ogrzewanie do czerwonego żaru tlenku rtęciowego, proszku dość ciężkiego.



Ryc. 10.  
Ogrzewanie  
tlenku rtęciowego.

Ogrzewając tę substancję (ryc. 10), zauważymy wydzielanie się gazu. Łatwo okazać, że gaz ten różni się od powietrza, gdyż tlejące drewnienko, zanurzone w nim, od razu się zapala. Gaz ten jest to czysty *tlen*. Ogrzewając tlenek rtęciowy, zauważymy także, że ściany próbówki pokrywają się nalotem metalicznym, tworzącym jakby zwierciadło. Widocznie para jakiegoś metalu wydobyła się razem z tlenem i skropliła na zimnych ściankach próbówki. W miarę gromadzenia się tej lśniącej substancji, przyjmuje ona postać kuleczek, które można zeszkrobać i zebrać razem. Metal ten to *rtęć*. Gdy ogrzewanie potrwa dość długo, cała ilość proszku czerwonego w końcu zniknie, zamieniając się w owe dwa produkty.

Całkowita zmiana własności jest w tym przykładzie oczywista. Można również zauważyć, że przemiana wymaga ciągłego ogrzewania. Pod tym wzglę-



dem zachodzi różnica w porównaniu z przemianą żelaza i siarki w siarczek żelazawy. Po odjęciu płomienia wydzielanie tlenu ustaje. Znaczenie tego faktu objaśnimy później.

**Drugi rodzaj przemiany chemicznej. Rozkład.** Doświadczenie Priestley'a zapoznaje nas z drugim i bardzo rozpowszechnionym rodzajem przemiany chemicznej. Pierwszy rodzaj nazwaliśmy łączeniem, czyli syntezą (str. 14). Drugi rodzaj zwie się *rozkładem*. Polega on na tem, że z *jednej substancji* (tutaj tlenku rtęciowego) *powstają dwie (lub więcej) substancyj*, różniących się własnościami od substancji wyjściowej i między sobą. Tutaj np. czerwony proszek dał płynny metal rtęć i bezbarwny gaz tlen.

**Substancje proste i złożone.** Gdy położymy przed fizykiem próbki żelaza, siarczku żelazawego i siarki orzeknie on, że próbki te przedstawiają trzy całkiem różne substancje, gdyż okazują one 3 różne zespoły własności fizycznych. Z drugiej strony chemik, jakkolwiek zgadza się na to orzeczenie z punktu widzenia sprawdzianu, użytego przez fizyka, którego sam też używa, (por. str. 3) będzie utrzymywał dodatkowo, że w danych trzech próbkach są tylko dwa całkiem różne rodzaje materji, gdyż umie on drugą z próbek otrzymać z dwu pozostałych. Takie samo ostre przeciwieństwo w zapatrywaniach wystąpi, gdy rtęć, tlenek rtęciowy i tlen, lub inną podobną grupę substancji poddamy orzeczeniu owych dwóch sądów. Chemja redukuje pod pewnym względem różne rodzaje materji do liczby o wiele mniejszej, niż czyni to fizyka, lub jakaś inna nauka i dlatego przedstawia ostateczny autorytet we wszystkich kwestjach, dotyczących materji. Tuziny fizycznie różnych substancyj uważa chemik za pokrewne, gdyż mogą być otrzymane z żelaza lub dają je przy rozkładzie; setki, w których skład wchodzi siarka, uważa również za zbliżone do siebie, tysiące innych znowu jako związki tlenu i t. d. W istocie zatem liczba rodzajów materji zupełnie różnych, jest ze stanowiska ściśle chemicznego bardzo ograniczona.

Ustalenie poglądu zawartego w ostatnim twierdzeniu wymagało wielowiekowych wysiłków, poświęconych próbom, by drogą reakcyj chemicznych uzyskać złoto z pirytu (Isniącego żółtego mineralu) lub srebra z ołowiu.

Pierwszym, który wyraził nowoczesny pogląd w sposób określony był Lomonosow. Później i niezależnie od niego wypowiedział go bardzo jasno Lavoisier w swem *Traité de Chimie* (1789). Lomonosow nie uznawał nigdy flogistonu (str. 9), w przeciwieństwie do wszystkich swoich współczesnych, a późniejsze badania Lavoisier'a obaliły w końcu tę niedorzeczną hipotezę i przyczyniły się do ogólnego przyjęcia poglądu, że przemiany polegają jedynie na łączeniu się lub rozkładzie różnych rodzajów materji. Jego też dziełem było okazanie, że rozkład ma swoje granice. Możemy rozłożyć tlenek rtęciowy przez ogrzewanie, lub innymi sposobami takie związki, jak tlenek cynowy lub siarczek żelazawy, lecz nigdy nie udało się dokonać rozkładu samej rtęci, żelaza, tlenu lub siarki. *Substancje, których nie jesteśmy w stanie rozłożyć*

*drogą zwykłych przemian chemicznych, ani też wytworzyć przez chemiczne łączenie z innych substancyj* zwiemy substancjami prostymi lub pierwiastkami. Kilka substancyj uważanych za pierwiastkowe w czasach Lavoisier'a, okazały się później związkami. Wapno palone np. było uważane za pierwiastek, póki Dawy w 1808 nie otrzymał metalicznego wapnia i nie wykazał, że wapno palone jest tlenkiem tego metalu. Stąd nie możemy mówić o substancjach prostych jako o tych, których wogóle *nie można* rozłożyć, lecz tylko, że są to substancje, których »nie możemy« (na razie) rozłożyć. Niemniej gałąź naszej wiedzy chemicznej, traktującej o ostatecznej budowie materji, rozwinęła się, jak to zobaczymy w dalszym rozdziale, w ostatnich latach tak silnie, że zgola niepojętą wydaje się możliwość, by błąd popełniony w przypadku wapna palonego mógł się w przyszłości powtórzyć.

Powiedzenie »*drogą zwykłych przemian chemicznych*« jest nader ważne. Chociaż bowiem nie możemy rozłożyć pierwiastków przy pomocy reakcyj chemicznych tego rodzaju, jakie w poprzednich ustępach poznaliśmy, mimo to nie możemy uważać ich za absolutnie niezmiennie i trwale. Rzadki pierwiastek, rad nie da się rozłożyć sposobem chemicznym w tem znaczeniu, jak tlenek rtęciowy się rozkłada, a jednak każda próbka radu ulega bardzo wolno, ciąglemu i *samorzutnemu* rozpadowi »dezintegracji« na pierwiastki hel i olów. Dawniejsza definicja pierwiastka zawierała w miejsce »*drogą zwykłych przemian chemicznych*« określenie »dowolnie« celem wyłączenia tych przemian, których nie możemy przez jakąkolwiek zmianę warunków przyspieszyć, zwolnić lub zatrzymać, lecz ostatnio odkrył Rutherford, że pewne pospolite pierwiastki, jak azot i glin, dadzą się *według woli eksperymentatora rozłożyć*, przy czem wytwarza się wodor, przez wystawienie ich na działanie szybko poruszających się cząstek helu, wyrzucanych z radu podczas jego rozpadu.

Te zjawiska nie mogą jednak mieć wpływu na nasze pojęcie pierwiastka, stosowane do zwykłych reakcyj chemicznych, i do tych celów podana wyżej definicja pierwiastka wystarcza.

Chemja zrobiła w ostatnich latach tak gwałtowne postępy, że niepodobna obecnie jeszcze skonstruować definicji pierwiastka, wolnej od zarzutu. Istotnie też, jeden z laureatów Nobla oświadczył, że Tow. Chemiczne w Londynie może śmiało ofiarować za taką definicję milion funtów szterlingów, gdyż nikt nie będzie w stanie tej nagrody zdobyć. Słaba strona definicji wyżej podanej leży w tem, że to, co dziś uchodzi za bardzo niezwykle, może się stać zwykłym doświadczeniem dnia jutrzejszego. Wiadomo np., że jedynie dostępna dziś metoda, dzięki której można w sposób dowolny dokonywać rozkładu pierwiastków, wymaga użycia energii promieniotwórczej, oraz że ilości w ten sposób przemieniane są niezmiernie drobne. Niemniej jednak istnieją już teraz wskazówki, że metody, polegające na gwałtownem wyladowaniu olbrzymich ilości energii elektrycznej, lub krótkotrwałe osiągnięcie temperatur, leżących daleko poza granicami, osiąganymi w zwykłych reakcjach chemicznych, może wystarczą do wywołania rozpadu zwykłego trwałego pierwiastka.

Gdy ostatnie postępy teoryj fizykochemicznych okazały, że »atomy«, z których składają się substancje pierwiastkowe, są różnymi agregatami dodatnich i ujemnych jednostek elektrycznych, odżyła idea, że będzie rzeczą całkiem możliwą dokonać przemiany jednego trwałego pierwiastka w inny (np. rtęci w złoto), li tylko drogą przegrupowania owych jednostek elektrycznych w agregaty mniej lub więcej od pierwotnych złożone.

Gdyby udało się dokonać tego przy użyciu energii elektrycznej lub cieplnej, a niedługo może się to stać rzeczywistością, nieodzowną stalaby się wówczas gruntowna rewizja definicji wyżej danej, gdyż zwykle reakcje chemiczne wywoływane są ściśle temi samymi środkami, jakkolwiek towarzyszą im tylko stosunkowo niewielkie zmiany energii. Logiczniejszą definicję pierwiastka, uwzględniającą powyższą ewentualność, podamy w rozdziale późniejszym gdy opiszemy budowę atomową bardziej szczegółowo.

**Pierwiastki.** Nazwy pierwiastka używa się w dwojakim znaczeniu. Używa się jej po pierwsze, na oznaczenie substancji prostej. Mówi się np. żelazo, mając na myśli żelazo-metal. Lecz tem samem mianem oznacza się pierwiastek żelazo, zawarty w siarczku żelazawym lub tlenku żelazowym. Czytelnik powinien pamiętać, że poprawnie mówi się o pierwiastku żelazie i pierwiastku siarce, zawartych w siarczku żelazawym, lecz chemik nie powie nigdy, że związek ten zawiera proste substancje żelazo i siarkę (tem mniej ciała). Gdy zaś tak mówi, to widocznie ma do czynienia z mieszaniną siarki i żelaza. W ten więc sposób nazwa pierwiastka (np. żelazo) stosuje się zarówno do materji w połączeniu, jak i do wolnej substancji. »Żelazo« np. może oznaczać albo wolny, niepołączony metal, albo żelazo - materję w pewnym związku. Znaczenie, w jakim nazwa została użyta, musi być wysnute z tekstu, w jakim ten wyraz występuje lub okoliczności, w jakich został użyty. Gdy chemik mówi w potocznej mowie, że woda zawiera »żelazo« naprzykład, wiadomo odrazu, że odnosi się to do żelaza w postaci jakiegoś związku, gdyż metaliczne żelazo nie rozpuszcza się w wodzie, a gdyby się to stało, zamieniłoby się ono natychmiast w rdzę lub inne połączenie.

*Nazwa pierwiastka oznacza zatem jedną z prostych postaci materji w stanie wolnym, albo w związku.*

Przy formalnym opisie ciała lub próbki, chemik unika dwuznaczności, o której była mowa, przez wymienienie składników, t. zn. substancyj, które ciało zawiera. Przyjmuje on, że natura i składniki chemiczne tych substancyj (tworzących składniki fizyczne) są znane każdemu, kto czyta lub słyzy opis. Gdy powiada, że ciało zawiera cynk i siarkę trzeba rozumieć, że ciało jest mieszaniną tych prostych substancyj. Jeśli ciało zawiera te pierwiastki w połączeniu, nazwie je chemik siarczkiem cynku.

Niemniej całą pracą chemika kieruje stale myśl, że indywidualność pierwiastka po jego połączeniu się zostaje również w związku, w pewnym stopniu, zachowana. Łatwość ponownego uwolnienia pierwiastka ze związku zdaje się przemawiać na korzyść takiego zapatrywania (p. str. 10).

*Związek jest to substancja, która może być wytworzona przez chemiczne połączenie się dwóch lub więcej pierwiastków, lub może być na nie rozłożona.*

**U w a g i:** Definicję substancji (str. 3) należy opierać na stałości jej własności fizycznych, a nie na powiedzeniu, że jest to materiał posiadający pewien szczególnie określony skład<sup>1)</sup>. Znamy bowiem wiele gromad substancyj,

<sup>1)</sup> W chemji wyraz »skład«, zastosowany do pewnej substancji, dotyczy tak rodzaju pierwiastków, zawartych w związku, jak również ich proporcji ciężarowych.



liczących od dwu do tuzina i więcej substancyj, o ściśle tym samym składzie, choć osobniki każdej z tych gromad posiadają całkiem odmienne własności fizyczne, a często też różnią się zasadniczo w zachowaniu chemicznym. I tak czerwony i biały fosfor zawierają tylko fosfor, a jednak różnią się znacznie we własnościach fizycznych. Również mocznik i cyjanian amonowy mają identyczny skład, lecz odmienne własności fizyczne, a nawet należą pod względem chemicznym do całkiem różnych grup substancyj.

Pozatem nie wolno definiować *substancji* jako »porcji materji«, gdyż należy to do definicji ciała (p. str. 5). Substancja jest rodzajem lub postacią materji, a nie jakąś porcją lub próbką. Kryształ soli jest »porcją materji« i próbką substancji, natomiast powiedzenie »substancja sól« obejmuje wszystkie wiadome nam i niewiadome próbki soli, a nawet nie istniejące jeszcze, lecz mogące być w przyszłości otrzymane.

Należy się wreszcie wystrzegać definiowania substancji jako materji »złożonej z dwu lub więcej prostych substancyj«. Jest to bowiem definicja mieszaniny i taki produkt przedstawiałby dwie lub więcej materji o różnych własnościach. Substancja - związek zawiera tylko jedną substancję i każda jej cząstka posiada te same własności fizyczne. Substancja - związek — może być definiowana jako »substancja złożona z dwu lub więcej pierwiastków«. Taka definicja jest jednak akademicka, gdy nie objaśnia, w jaki sposób związek staje się właśnie takim. Chemja jest nauką doświadczalną a przeto wszystkie definicje powinny być ustalone w terminach, wziętych z doświadczeń i metody klasyfikacji danego przypadku, jak uczyniono to w definicji wyżej podanej (str. 10).

**Pierwiastki pospolite.** Setki tysięcy różnych związków jest znanych, lecz po rozłożeniu ich, okazało się, że liczba różnych pierwiastków w nich zawarta jest niewielka. Jak już powiedzieliśmy, tuziny substancyj zawierają żelazo, setki — siarkę, tysiące — tlen. W istocie też, łącząc kilka prostych substancyj, takich, jak węgiel, wodór i tlen, w różnych stosunkach wagowych, można otrzymać prawie nieograniczoną liczbę różnych związków chemicznych.

Lista wszystkich znanych dziś pierwiastków podana jest na końcowej stronie tej książki i liczy 90 nazw. Między nimi jest wiele rzadkich. Dwanaście tylko pierwiastków występuje w przyrodzie w postaci prostej, w stanie niezwiązanym. Trzy czwarte całej liczby spotykamy wyłącznie pod postacią związków, z których muszą być uwolnione na drodze chemicznej.

Biorąc pod uwagę atmosferę, wszystkie wody ziemskie i zbadaną część skorupy ziemskiej, F. M. Clarke i H. S. Washington ocenili rozpowszechnienie różnych pierwiastków. Następująca tabelka podaje 12 głównych pierwiastków i ilości ich zawarte w 100 częściach ziemskiej materji:

Tlen . . . . 49,2	Wapń . . . . 3,4	Wodór . . . . 0,9
Krzem . . . . 25,7	Sód . . . . 2,6	Tytan . . . . 0,6
Glin . . . . 7,4	Potas . . . . 2,4	Chlor . . . . 0,2
Żelazo . . . . 4,7	Magnez . . . . 1,9	Fosfor . . . . 0,1

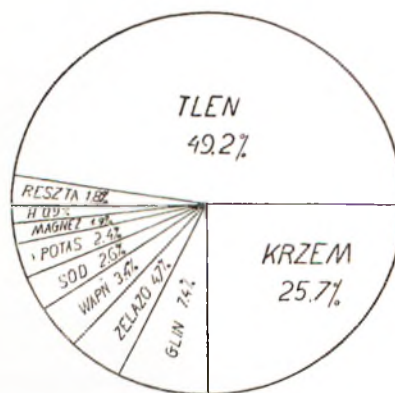


Powyższe dwanaście pierwiastków wytwarzają, jak widzimy, 99%. Na tlen przypada prawie połowa całej masy (ryc. 11). Krzem, którego czysty tlenek jest kwarcem, a odmiany mniej czyste stanowią zwykły piasek, wytwarza połowę reszty. Cenne i pożyteczne pierwiastki jak złoto, srebro, węgiel, siarka i rtęć należą do mniej rozpowszechnionych i stanowią razem z innymi pozostały 1 procent. Okazało się dogodnym w chemii dzielić pierwiastki na 2 grupy — metale i niemetale. Często różnica we fizycznym wyglądzie (metaliczny połysk) stanowi tu dostateczną wskazówkę; w ten sposób żelazo i miedź są typowymi metalami, siarka i tlen typowymi niemetalami. Ścisłejsze podstawy do przeprowadzenia linii granicznej między obiema grupami poznamy później.

**Metody pracy i obserwacji w chemii.** Praca chemiczna nie kończy się na tworzeniu uogólnień, praw (str. 3, 5, 10) lub pojęć, jak te, z którymi mieliśmy do czynienia w poprzednich ustępach. Są to poprostu środki, umożliwiające bardziej systematyczne wykonanie pracy chemicznej bez względu na to, czy to będzie badanie teoretyczne, czy analiza techniczna, czy wreszcie fabrykacja. Razem wzięte, stanowią one nasz system klasyfikacji faktów, ułatwiających ich zużytkowanie. Jeśli prześledzimy uważnie wykonane doświadczenia (str. 9-16), przekonamy się, żeśmy tam zastosowali większość opisanych dotąd kategorii naszej klasyfikacji.

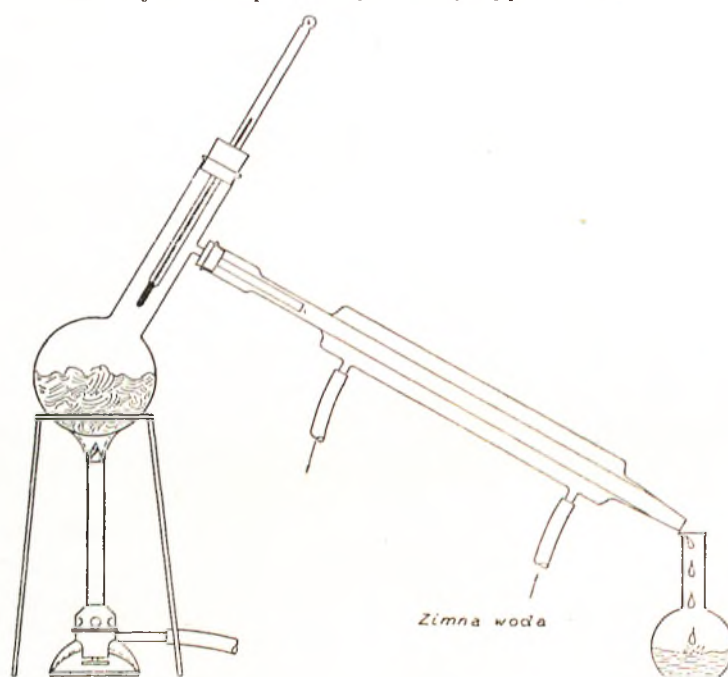
I tak np. w doświadczeniu z żelazem i siarką (str. 14), pierwszym naszym zadaniem było stwierdzenie, czy ciała reagowały ze sobą chemicznie przy zmieszaniu.—W tym celu zbadaliśmy *własności specyficzne* (str. 3) substancji, każdej oddzielnie. Na zasadzie tych własności można było stwierdzić identyczność tych samych substancji w mieszaninie, przyczem nie znaleźliśmy w niej żadnej substancji o nowych własnościach. Część mieszaniny rozpuściła się w dwusiarczku węgla a po odparowaniu rozpuszczalnika wydzieliła się w postaci żółtych, rombówych kryształów, a cała reszta była magnetyczna. W związku z tem omijaliśmy celowo wszelkie wzmianki o ilości i temperaturze, ponieważ własności ogólne (str. 6), jak pierwsza i warunki (str. 7), jak druga, nie charakteryzują substancji (dla każdej bowiem próbki są one inne) i nie mogą być użyte do zidentyfikowania. Zgodność co do dwóch lub trzech własności specyficznych wystarcza zazwyczaj do stwierdzenia identyczności.

Większość własności trudno rozpoznać w mieszaninie, co jest łatwo zrozumiałe. Barwa, i ciężar wł. mieszaniny, zawierającej substancje niewiadome w ilościach nieznanych, mało mówi nam o własnościach składników. Z drugiej strony mało jest w przyrodzie lub między wytworami, otrzymanymi sztucznie, substancji czystych, natomiast wiele mieszanin. Stąd *oddzielenie składni-*



Ryc. 11. Skład skorupy ziemskiej.

*ków* mieszaniny zwykle z konieczności poprzedza czynność utożsamiania. W danym wypadku przeto najpierw usuwamy siarkę przez rozpuszczenie, potem wydzielamy ją, odparowując rozpuszczalnik. Punkt wrzenia dwusiarczku węgla ( $46^{\circ}$ ) leży znacznie niżej, niż siarki ( $445^{\circ}$ ), a jego prężność pary w temperaturze pokojowej, w której parowanie się odbywa, jest stosunkowo wysoka. Żelazo zostaje wyosobnione dzięki swej nierozpuszczalności. Takie własności specyficzne, które umożliwiają rozdzielenie mieszanin i utożsamianie składników, są szczególnie ważne. Tu należą: punkt topnienia, rozpuszczalność, punkt wrzenia, ciężar właściwy i własności magnetyczne, choć ostatnie mają zastosowanie wyłącznie prawie tylko w przypadku żelaza.



Ryc. 12. Destylacja.

W związku z tem badaniem zastosowaliśmy kilka zwykłych metod postępowania, używanych przez chemika. Metody te opierają się na zasadach, opisanych w poprzednich ustępach.

*Traktowaliśmy mieszaninę rozpuszczalnikiem* (str. 15), przypuszczając, że, jeśli jest niejednorodna (str. 5), to każdy składnik będzie zachowywał się tak, jakby znajdował się osobno. Potem *przesączyliśmy*, co stanowi skuteczną metodę postępowania w przypadku mieszaniny, złożonej z ciała stałego i cieczy. *Dekantację* stosuje się często w takich przypadkach, gdy ciało stałe jest znacznie cięższe, niż rozpuszczalnik, i szybko się osadza. Poddaliśmy następnie dwusiareczek węgla odparowaniu i to jest naszą ulubioną metodą działania w razie, gdy mieszanina jest jednorodną i przechodzi w całości przez sączek, nie ulegając rozdzielaniu. Gdy ciecz posiada punkt wrzenia ponad  $50-60^{\circ}$  C,

jak np. woda, stosujemy ciepło łaźni parowej lub płomienia bunzenowskiego, by przyspieszyć parowanie. Przy odparowywaniu pozwalamy uchodzić parze cieczy, ponieważ ciałem, które chcemy zbadać jest ciało rozpuszczone, mniej lotne. Gdy natomiast pragniemy zbadać ciecz, trzeba parę skroplić. Ta metoda, której dotąd nie mieliśmy sposobności formalnie zastosować (p. ćwic. 11) zwie się *destylacją* (ryc. 12). Płaszcz, otaczający długą rurę, wypełniony jest strumieniem zimnej wody, która dzięki wysokiemu ciepłu właściwemu wody szybko chłodzi i kondensuje parę. Skroploną ciecz chwytą się do kolbki.

Wymienione metody można zastosować do zbadania jakiegokolwiek innego podobnego zagadnienia. Proch strzelniczy np. wyrabia się przez dokładne zmieszanie siarki, węgla drzewnego i saletry (azotan potasu). Jeśli nie zaszło działanie chemiczne, próbka da się całkowicie rozdzielić na swe składniki. Jeśli zaszła przemiana częściowa, część materiału zawartego w mieszaninie okaże odmienne własności. Chcąc ułożyć plan oddzielenia oraz, by uzyskać podstawę do utożsamienia produktów, przez oddzielenie otrzymanych, musimy naprzód poznać własności specyficzne składników mieszaniny, każdego z osobna.

Trzeba zauważyć, że nasze metody badania produktów naturalnych i sztucznych są umyślnie tak ograniczone, by nie zdołały oddzielić gatunków materji chemicznie związanych, lecz tylko fizycznie zmieszanych. Po oddzieleniu fizycznego składnika, przystępujemy do rozdzielania go na składniki chemiczne, by dowiedzieć się, jakie zawiera on pierwiastki i w jakich stosunkach ciężarowych. Robimy to jednak dopiero wówczas, gdy składnik ten wykazuje własności, które nie odpowiadają żadnej ze znanych substancyj. Zmiany, zachodzące przy doświadczeniu z tlenkiem rtęciowym, grupują się kolo tych samych pojęć i mamy tu powtórzenie tych samych czynności. Gdy ogrzewany tlenek rtęciowy (str. 16), rozkłada się on na swoje składniki chemiczne. Wybraliśmy to doświadczenie, gdyż odpowiednie warunki sprzyjają samorzutnemu oddzieleniu produktów reakcji od siebie i od materiału pierwotnego, bez pomocy z naszej strony. Oddzielenie zawisło tu od punktów wrzenia materiałów. Punkt wrzenia tlenu leży bardzo nisko ( $-183^{\circ}$ ); tlen jest więc gazem w zwykłej temperaturze i łatwo uchodzi przy powstawaniu. Punkt wrzenia rtęci jest znacznie wyższy ( $357^{\circ}$  C), temperatura płomienia ( $1000^{\circ}$  -  $1200^{\circ}$  na dnie próbówki) jest więcej niż wystarczająca, by zamienić i ten produkt rozkładu w parę. Na chłodniejszych ściankach rurki skrapla się rtęć (oddzielając się w ten sposób od tlenu), jako substancja o stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia. Z drugiej strony tlenek rtęciowy, który się jeszcze nie rozłożył, jest nawet przy  $1200^{\circ}$  C jeszcze nielotny tak, że jego obecność w parach produktów jest wykluczona.

**Reakcja chemiczna bardziej złożona.** By przedstawić wielką różnorodność dróg, które reakcje chemiczne mogą obierać, rozpatrzmy obecnie działanie azotanu srebra na chlorek sodu w roztworze wodnym. Te dwie substancje można poznać po postaci kryształów, które w stanie stałym tworzą. Chlorek sodu tworzy małe kostki (ryc. 13), azotan srebra zaś postaci geometryczne mniej znane (ryc. 14). Obie substancje posiadają zdolność rozpuszczania się



w wodzie, więc roztwory potrzebne do doświadczenia otrzymamy, biorąc pewną ilość każdej substancji i mieszając w osobnych naczyniach z wodą, póki nie stałego nie pozostanie. Gdy następnie roztwory zlejemy razem, zauważymy, że czyste ciecze staną się od razu mętne i pojawi się gęsta masa białego,



Ryc. 13.  
Chlorek sodu.

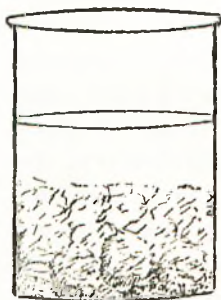
stałego materiału, zawieszona w mieszaninie (ryc. 15). Ta biała substancja składa się z niezmiernie rozdrobnionego proszku i nie posiada wyraźnej postaci krystalicznej. Domyślamy się od razu, że proszek ten musi przedstawiać nową substancję, gdyż nie pojawiłby się on, gdyby był rozpuszczalny w wodzie na równi z materiałami, z których powstał.



Ryc. 14.  
Azotan srebra.

Dodajemy w dalszym ciągu małymi porcjami jednej cieczy do drugiej, póki się tworzy ów biały osad. Po przesączeniu (ryc. 8) otrzymamy materiał nierozpuszczalny (osad) na sączku, a czystą ciecz chwytamy do podstawionego naczynia.

Mamy tu przed sobą 2 możliwości: albo oba pierwotne materiały połączyły się razem i utworzyły jeden biały nierozpuszczalny produkt, albo też jeszcze jakiś produkt (lub produkty) utworzył(y) się dodatkowo. W drugim wypadku należy robić poszukiwania w cieczy. Odparowując przez sączek w stosownym naczyniu (ryc. 9), dowiemy się że zachodzi druga ewentualność, gdyż pozostaje po odparowaniu znaczna ilość białej krystalicznej substancji.



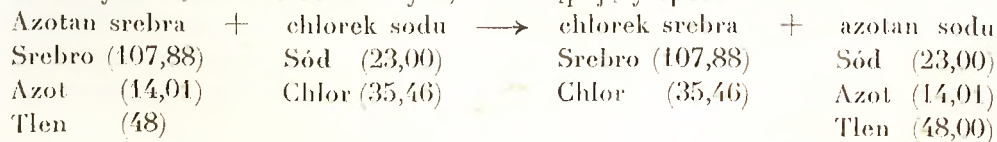
Ryc. 15. Stracanie.

Jednorodny jej charakter wskazuje, że jedna tylko była substancja w roztworze, a taka sama właściwość osadu dowodzi, że utworzyły się wogóle 2 produkty.

Materiał nierozpuszczalny składa się z chloru i srebra i jest chlorkiem srebra. Podobnie jak inne związki srebra ciemnieje on pod wpływem światła, przyjmując zabarwienie zrazu niebieskie, potem purpurowe i brunatne, ulegając rozkładowi na składniki chemiczne. Chlor, jako gaz, uchodzi w powietrze, a pozostaje brunatny proszek, zawierający srebro metaliczne w stanie bardzo rozdrobnionym. Ciało stałe, rozpuszczalne, otrzymane z roztworu, rozpo-

poznajemy jako produkt identyczny z mineralnym azotanem sodu, występującym w Chile. Tworzy on kryształy romboedryczne (ryc. 26), przypominające kostki nieco odkształcone przez ciśnienie, wywarte na przeciwległe naroża. Opisana przemiana chemiczna posiada kilka cech, które ją odróżniają od poprzednio poznanych: jest o wiele bardziej złożona; zachodzi wobec wody; nie wymaga ogrzewania i wreszcie przebiega całkowicie z chwilą zmieszania materiałów, podczas gdy przebieg tańszych wymagał dłuższego czasu do ich ukończenia.

W skondensowanej formie przedstawić można tę reakcję, wraz z liczbami odnośnych ciężarów stosunkowych, w następujący sposób:





Jak wynika z opisu tej reakcji, substancje początkowe ulegają tu rozkładowi na składniki chemiczne (rozkład), poczem produkty tego rozkładu łączą się z sobą nakrzyż (połączenie). Dalszą dyskusję tego typu reakcji zwanego *podwójną wymianą*, odkładamy do ustępu późniejszego.

**Fakty i prawa.** Gdy uprzytomnimy sobie treść stron poprzedzających, zauważymy, że wymieniona tam została pewna liczba faktów. Organizowanie wiedzy metodą naukową zaczyna się od stwierdzenia faktów. Znaleźliśmy np. że jedne próbki żelaza są różnokolorowe, inne zaś kruche. Badanie okazuje jednak, że pierwsza cecha pochodzi od powłoki farby, drugą powoduje obecność węgla oraz innych materiałów w żelazie (żelazo lane). W końcu ustalamy fakty, że samo żelazo jest srebrzysto-białe i ciągliwe.

Fakty są to ostateczne cegiełki w gmachu wiedzy. Jedna odosobniona obserwacja, choćby najdokładniejsza, nie dostarczy nam nigdy faktów tego rodzaju, któreby mogły zająć trwale miejsce w naszym zbiorze. Tylko na podstawie wielu badań i rozważań dochodzi się do ustalenia, jakie elementy mimo zmienności doświadczenia są pod każdym względem trwale i do ustalenia tego, co stanowi fakty we właściwym tego słowa znaczeniu.

Tworzenie praw, jak te, które podano rozstrzelonym drukiem, (str. 3, 5, 10) stanowi drugi etap organizacji wiedzy. Badamy fakty podobne lub odnoszące się do podobnych zjawisk, by zobaczyć, czy nie prowadzą one do ogólnego twierdzenia, które ujmowałoby pewien rys wspólny wszystkim tym faktom. Ustaliwszy na przykład własności specyficzne różnych substancyj, oraz zależność własności tych od pewnych warunków, konstatujemy, że jeśli jedna substancja daje dwie całkiem różne substancje, lub jeżeli inna podobna przemiana (str. 10) zachodzi, to takie przemiany muszą stanowić osobną grupę i nazywamy je przemianami chemicznymi. Twierdzenie, które w kilku słowach lub zdaniach ujmuje cechy, wspólne wszystkim zjawiskom podobnym, zwie się *uogólnieniem, prawem, lub zasadą naukową*. *Uogólnieniem* czyli *prawem chemicznym* jest zatem *krótkie twierdzenie, wyrażające pewien ogólny fakt lub stały sposób zachowania się*. Zadaniem jego jest skondensowanie wielkiej liczby faktów podobnych w jedno twierdzenie, dzięki czemu spamiętanie całego zbioru faktów jest znacznie łatwiejsze.

Jeden ustęp w pierwszym rozdziale (str. 8) nosił tytuł: »Wyjaśnienie rdzewienia«. Gdy ten ustęp przeczytamy obecnie na nowo, przekonamy się, że wyjaśnienia w zwykłym tego słowa znaczeniu (odmiennym niż naukowe) tam nie dano. Wykazano poprostu, że gdy żelazo rdzewieje, łączy się ono z tlenem powietrza. Jest to tylko fakt dodatkowy. Okazuje się z niego, jak żelazo rdzewieje, a mianowicie, że łączy się z tlenem, nie zaś, dlaczego jest ono zdolne łączyć się z tlenem. Musimy znacznie więcej zagłębić się w przedmiot, zanim będziemy mogli powiedzieć, iż wiemy, dlaczego żelazo łączy się z tlenem gazowym, lub dlaczego platyna z nim się nie łączy.

Wyjaśnienia w chemii są trojakiemu rodzaju. 1) Zazwyczaj staramy się wykazać, że dane zjawisko nie jest odosobnionem. Wykazujemy np., że inne metale też rdzewieją. To godzi nas poniekąd z faktem, że żelazo rdzewieje i daje

pewne umysłowe zadowolenie. Ogólnie mówiąc chodzi tu o metodę polegającą na *okazaniu, że fakt, który ma być wyjaśniony jest członem wielkiej grupy faktów jemu podobnych*. 2) *Próbujemy* następnie dowiedzieć się *czegoś więcej o fakcie, który wyjaśnić mamy*. Gdy więc, zaznajomiwszy się z zewnętrznymi objawami rdzewienia, dodamy dodatkową informację, że zachodzi tu przyrost wagi, spowodowany połączeniem się tlenu atmosferycznego z żelazem, czujemy jeszcze większe zadowolenie i powiadamy, że fakt został »wyjaśniony«. 3) Jeśli i nadal nie jesteśmy zadowoleni, a nie możemy odkryć dalszych użytecznych faktów, *wyobrażamy sobie wówczas taki stan rzeczy, że gdyby był on prawdą, wówczas z niego wynikałby dany fakt i to, co o nim wiemy*. Tę metodę wyjaśniania nazywamy tworzeniem *hypotezy*. Postawiwszy hypotezę, poświęcamy naszą uwagę jej sprawdzeniu.

Oczywiście ta sama grupa faktów może być rozpatrywana z różnych stron. Wybór pokrewieństw, które są najbardziej przekonywujące, a zarazem najstosowniejsze do utworzenia podstaw jeszcze szerszego uogólnienia, lub podniesienia ich do rzędu innych również szerszych uogólnień, wymaga największego talentu. Najważniejsze prawa, np. prawo Boyle'a, opisujące zachowanie się gazów pod ciśnieniem, łączy się zwykle z nazwiskiem badacza, który odkrył takie podobieństwa i sformułował uogólnienie.

Czytelnik musi się wystrzegać błędnego mniemania, że prawo wymusza zachowanie się zgodnie ze swem brzmieniem. Wszak samo twierdzenie, że wszystkie kawałki materji przyciągają się nawzajem, nie może zmusić kamieni do spadania, ani też nie może sposób zachowania się jednego kamienia skłonić inny kamień do uczynienia tego samego. Prawo jest to poprostu rejestr zdarzeń, które niezmiennie obserwujemy.

Błędnie zatem także będziemy się wyrażać, mówiąc, że prawo Boyle'a »działa« tak, że »powoduje« zachowanie się gazów w pewien sposób, lub że prawo wymaga pewnego zachowania się, albo że prawo spójności »interweniuje«, gdy gaz jest pod wysokim ciśnieniem i wywołuje jego »odstępstwo« od tego, co »nakazuje« prawo Boyle'a, albo że gaz jest »nieposłuszny« temu prawu. W dyskusji naukowej dopuszczalne są tylko takie zwroty, które rzucają światło na przedmiot. Natomiast wyrażenia takie, jak wyżej przytoczone sprawiają tylko zamieszanie i zaciemnienie.

Gaz jest bowiem tym, który »działa« i daje podstawę pod prawo Boyle'a, a prawo jest tylko krótkim opisem tego zachowania się. »Prawa« przyrody nie są niezmiennie, choć często tak mówimy. Zachowanie się przyrody jest tem, co jest niezmiennie. Prawa, które są próbą opisu zachowania się przyrody nie są prawami przyrody, lecz prawami przez ludzi utworzonymi. Są one ustawicznie zmieniane, by mogły dokładniej opisywać fakty, dodatkowo odkryte. Zachowanie się odbiegające od »praw przyrody« jest nie tylko możliwe, lecz nawet jest ono stale obserwowane. Odstępstwa tego rodzaju stanowią najczęściej punkt wyjścia dla nowych badań. Prawo Boyle'a np. zmienił Van der Waals a prawo oktaw przekształcił znacznie Mendelejew. Nie gaz jest tym, który odstępkuje od naszego twierdzenia, lub »nie słucha« naszych praw, lecz nasze twierdzenie, którego niedokładność wykazuje zachowanie się gazu. Nasze postępowanie jest w tych przypadkach zawsze bardziej logiczne, niż język, gdyż nigdy nie staramy się wyleczyć gaz z jego błędów, a zawsze tylko prawo, przez stosowne zmodyfikowanie jego brzmienia.

**Fizyka w chemji.** Zobaczymy, że w chemji nie można nic zrobić bez posiadania i zastosowania pewnej znajomości fizyki. Mierzymy ilości na podstawie fizycznych własności ogólnych, ciężaru i objętości. Wytwarzamy przemiany chemiczne przez odpowiedni dobór warunków chemicznych, jak mieszanie, ogrzewanie, lub użycie prądu elektrycznego. Nie mamy innych środków oprócz

fizycznych do wywoływania, hamowania i regulowania przemian chemicznych. Również gdy chcemy upewnić się, czy zaszła przemiana chemiczna lub nie, obserwujemy własności fizyczne przed eksperymentem i po nim. Stwierdzamy np., że czerwony tlenek rtęciowy w proszku daje przy ogrzewaniu płynny metal i gaz. Wszystkie dostępne dla obserwacji zjawiska w chemii są fizyczne. Zjawisko dosłownie stanowi to, co jest widziane, ogólniej zaś przedstawia wszystko, co działa na zmysły. Obserwacja zjawisk fizycznych jest zatem jedynym sposobem badania przemian chemicznych. Praca chemika jest więc całkowicie zawisała od zręcznego posługiwania się czynnikami fizycznymi, a powodzenie w niej zależy od dokładnej obserwacji zjawisk fizycznych.

Ścisłe chemicznym jest tylko wniosek, wyciągnięty z doświadczenia i obserwacji. Jeśli np. jedna substancja daje dwie substancje różne, lub z dwu substancyj powstaje jedna nowa substancja, wnosimy, że zaszła zmiana chemiczna. Próbujemy wtedy rozpoznać otrzymane substancje na podstawie ich własności i nazwać je.

Takie przemiany, jak przemiana lodu we wodę lub wody w parę i naodwrot, nie są uważane za przemiany chemiczne. Zwiąże się je zmianami stanu skupienia, uważając postać stałą, ciekłą i gazową za różne stany tej samej substancji. Również język codzienny świadczy o powszechnie przyjętym poglądzie, że zmiany stanu skupienia nie stanowią zmian zasadniczych. Mówimy np. o *o*łó w stały i *o*łó w płynny, *o* powietrze (gaz) i *o* powietrze ciekłe. Jedynie w przypadku wody uznano za dogodne nazwać odmiennie trzy jej stany skupienia a mianowicie: lód, woda i para.

**Próby odgraniczenia fizyki od chemii.** Czytelnika, który już uprzednio studjował chemję elementarną, musimy tu przestrzec przed pewnemi błędnymi zapatrywaniami, jakie mógł sobie wytworzyć na stosunek fizyki do chemii. Z wielu powodów pominieliśmy większość zwykłych argumentów, przytaczanych w dyskusji na temat różnicy między chemją a fizyką. Dyskusja nad różnicą między dwiema rzeczami, gdy czytelnik nie wie jeszcze nic o jednej z nich (chemji) a niekiedy niewiele także o drugiej, musi być z konieczności jałową. Poza tem przytaczana często różnica między zjawiskami fizycznymi i chemicznymi jako zjawiskami, nie istnieje. Ogrzewanie drutu platynowego i jego ochładzanie, ogrzewanie tlenu rtęciowego i jego rozkład, albo ruch zwierzęcia, rozpatrywane jako zjawiska (w stosunku do zmysłów), są zawsze zjawiskami fizycznymi. Zjawiska występujące w przemianach chemicznych, w strukturze roślin i zwierząt, w formacjach geologicznych i w czystej fizyce są zawsze natury fizycznej. Po przydzieleniu różnych grup zjawisk fizycznych różnym naukom, to co pozostało należy do fizyki jako takiej. Lecz i nadal fizyka musi być stosowana do wyjaśnienia, jak członki zwierzęcia pracują, jak pokłady ziemskie się osadzają, jak tlen oddziela się od rtęci i w jaki sposób można je rozpoznać w praktycznej nauce chemii. Fizyki nie można pomijać, gdyż na każdym kroku jest ona potrzebna.

Chemja zajmuje się interpretacją pewnych grup zjawisk fizycznych, geologia interpretacją innych grup i t. p.

Zasługują tu na wzmiankę niektóre ze zwykle przytaczanych różnic między zjawiskami chemicznymi i czysto fizycznymi. Niektóre z przemian fizycznych jak wrzenie wody i skraplanie pary są łatwo odwracalne. Nikt jednak nie widział, by kawałek rozbitego szkła został przywrócony do stanu pierwotnego. Z wielu zabawek połamanych, niektóre tylko dadzą się naprawić. W istocie więc pewne zjawiska fizyczne są łatwo odwracalne, a inne nielatwo. Zobaczymy, że również wiele przemian chemicznych jest łatwo odwracalnych,



wiele znów nielatwo odwracalnych. Pod tym względem różnica więc nie istnieje. Mówi się dalej, że w chemicznych przemianach ulegają zmianie wszystkie własności fizyczne. Lecz gdy woda zamienia się w parę lub lód, wszystkie własności fizyczne również stają się odmienne. Zmiany ogółu własności fizycznych zachodzą więc i w fizyce. Imi znowu podnosi, że np. przemiana żelaza w rdzę jest raptowna czyli ostra, a natomiast zmiany własności żelaza ogrzewanego do coraz wyższej temperatury są stopniowe. Lecz gdy żelazo się stopi lub woda zamieni się w parę zmiana jest też ostra. Z drugiej strony przy ogrzewaniu wody od 0° do 100° zachodzą niewątpliwie zmiany chemiczne, polegające na rozkładzie kompleksów na jednostki prostsze, a również przy ogrzewaniu pary chlorku amonowego zachodzi stopniowy rozkład na amoniak i chlorowodór na koszt chlorku amonowego, którego pozostaje coraz mniej, a mimo to żadna nagle zmiana nie daje się zauważyć. Brak naglej zmiany powoduje fakt, że substancje, zawarte w wodzie, oraz gazy, zawarte w parze, mieszają się całkowicie ze sobą tak, że tylko stopniowe zmiany są dostrzegalne. Z drugiej strony rdza i żelazo oraz woda i para nie mieszają się z sobą i w ten sposób powstają dwie fazy. A zatem zmiana (fizyczna czy chemiczna) jest ostra, gdy powstaje nowa faza, stopniowa zaś, gdy produkty mieszają się z substancjami pierwotnymi. W końcu mówi się niekiedy, że zmiany fizyczne wywołuje się środkami fizycznymi czyli mechanicznymi, zmiany chemiczne zaś środkami chemicznymi. Faktycznie jednak przemiany chemiczne wytwarza się przez zmieszanie substancyj, lub ogrzewanie (powodujące gwałtowniejszy ruch cząsteczek) lub przez użycie prądu elektrycznego (pędzącego strumień elektronów do roztworu) lub innymi środkami fizycznymi i mechanicznymi, bo żadne inne środki nie istnieją. Praktyczna chemia polega zatem na użyciu środków fizycznych do wytwarzania i regulowania przemian chemicznych, oraz oddzielania i badania ich produktów.

Kto chce przeto istotnie chemję studjować, ten musi nauczyć się wiele fizyki praktycznej i jej używać.

Jakżeż więc należy przeprowadzić linię graniczną między chemją i fizyką? Wszyscy się godzą, że fosfor stały ciepły jest identyczny z fosforem zimnym. Prawie wszyscy uczeni zaliczają obecnie badanie topnienia i parowania fosforu i innych substancyj do fizyki. Niektórzy chemicy uważają rozpuszczenie fosforu w dwusiarczku węgla lub innym rozczynniku (fosfor jest praktycznie nierozp. w wodzie) za przemianę chemiczną, mimo, że przez odparowanie cieczy można pierwotny materiał odzyskać w stanie niezmiennym. Większość jednak uważa i tę także przemianę za fizyczną. Postaci substancji, stałą, gazową i rozpuszoną, jeśli nie są chemicznie różne, muszą być uważane za fizycznie różne stany skupienia. Z drugiej strony większość chemików uważa fosfor czerwony za chemicznie różny od białego. Wiele materyj wykazuje różnorodność postaci taką jak fosfor, a niektóre jeszcze większą.

Rozwiązując zwykłą zagadkę pracujemy wiedząc, że istnieje jakieś proste rozwiązanie. Studjując zaś przyrodę oszczędzilibyśmy sobie wiele kłopotu, pamiętając, że w przypadkach jak powyższy nie szukamy wyraźnie odcinającej się granicy, której istnienia bylibyśmy zgóry pewni. Przyroda nie ma obowiązku dostarczania nam faktów, dających się łatwo klasyfikować. To tylko ograniczoność naszych zmysłów zmusza nas do klasyfikowania tak daleko posuniętego, jak dalece jesteśmy do tego zdolni. W ten tylko sposób może być opanowana nieskończoność szczegółów. Tak powstający system istnieje jednak tam gdzie powstał, to jest w naszych umysłach, a nie w naturze. I tym razem więc, jak zawsze, szukamy rozgraniczenia dla naszej własnej wygody. Chwilowo jednak usiłowania, by przeprowadzić ostateczne rozgraniczenie, którego możnaby stale używać przynoszą więcej kłopotu, niż pozostawienie tej sprawy w spokoju. Historia ubiegłych doświadczeń pozwala się spodziewać, że przy pełniejszej wiedzy weześniej lub później uda się nam skonstruować system klasyfikacyjny nawet dla tej ciemnej dziedziny. Skoro to nastąpi i odnośnie rozgraniczenia zostanie przez chemików przyjęte, wówczas dopiero, a nie weześniej można je będzie wyłożyć studentom.

**Streszczenie.** W tym rozdziale nauczyliśmy się, że jakkolwiek jest wiele substancyj, istnieje jednak ograniczona liczba całkiem różnych rodzajów materji (pierwiastków), na które można związki rozłożyć. Dowiedzieliśmy się również, że na specyficznych własnościach fizycznych opierają się pewne czynności, jak sączenie i odparowywanie, służące do utożsamiania substancji, że natomiast własności fizyczne ogólne są pomocne przy mierzeniu ilości, warunki fizyczne wreszcie umożliwiają kierowanie przemianami chemicznymi. Wkońcu przekonaliśmy się, że nauka nie jest wytworem natury, lecz produktem naszego umysłu i że nauka chemji jest jeszcze ciągle w stadium tworzenia się.

Chemiczna praca laboratoryjna polega głównie na oddzielaniu, rozpoznawaniu i opisywaniu substancyj. Wykazano na przykładach (str. 24-27) znaczenie, niezbędnej do tej pracy, gruntownej znajomości własności specyficznych, oraz wpływu warunków (np. temperatury). System klasyfikacji jako całość jest częścią codziennego trybu myślenia chemika, gdyż myślenie polega na porównywaniu i przeciwstawianiu, a nasz system klasyfikacji daje plan tego myślenia, przynajmniej gdy chodzi o chemję. Uczenie się chemji polega więc w wielkiej mierze na nauczaniu się tej klasyfikacji i wyćwiczeniu się w jej używaniu.

Wpływ warunków został narazie tylko zaznaczony. Będzie on jednak bardziej wyczerpująco potraktowany, gdy się nadarzy sposobność. Zagadnienie stosunków ilościowych w chemji, na które już zwróciliśmy uwagę, stanie się przedmiotem dyskusji w rozdziale następnym.

Nie od rzeczy będzie tu wskazać, jakie warunki mają największe znaczenie.

Pierwszym warunkiem, którego wpływ w pracy chemicznej jest najwidoczniejszy, jest temperatura. Działanie przyspieszające podwyższenia temperatury na szybkość wszystkich reakcji chemicznych (p. rozdz. VI) i prawo Vau't Hoff'a, określające wpływ temp. na kierunek przemiany chem. przedstawiają najważniejsze cechy tego wpływu.

Drugim warunkiem, którego działanie stale spostrzegamy, jest stężenie. Ono to, a nie jak wielu sądzi powinowactwo chemiczne, wyznacza chemiczne działanie w większości znanych wypadków. Wpływ stężenia wyraża prawo stężeń, zwane inaczej często, lecz niewłaściwie i ze szkodą dla jasności, prawem »działania mas«. Metoda Brina otrzymywania tlenu będzie pierwszym typowym przykładem wpływu tego czynnika, z którym się spotkamy. Pospolita miarą stężenia gazów jest zazwyczaj ciśnienie.

Trzecim warunkiem wielkiego znaczenia dla wielu, być może większości reakcji chemicznych jest obecność czynników katalitycznych wgl. kontaktowych.

*Ćwiczenia*<sup>1)</sup>. 1) Z jakich własności fizycznych skorzystano: a) przy sączeniu, b) przy odparowaniu, c) przy oddzieleniu i utożsamieniu produktów, powstałych przy ogrzewaniu tlenku rtęciowego (str. 16)?

<sup>1)</sup> Ćwiczenia należy we wszystkich wypadkach starannie i dokładnie przestudjować. Służą one nie tylko jako sprawdziany dobrego zrozumienia rozdziału, lecz także bardzo często skierowują uwagę na idee, które mogły nie dojść do pełnej świadomości przy czytaniu tekstu, oraz mogą pomóc do wyświeetlenia myśli, znalezionych w tekście i do głębszego ich ujęcia.

2) Opisać: a) rozpaloną do czerwoności sztabkę żelaza długą na 10 cm, średnicy 1 cm, ważącą 58,5 g; b) roztwór 5 g siarki w 20 cm<sup>3</sup> (26 g) dwusiarczku węgla przy 18° C. Przy opisie wymienić osobno własności ogólne, warunki i własności gatunkowe.

3) Rozpatrzeć następujące materiały i osadzić, o ile to jest możliwe, czy przedstawiają one jedną substancję, czy mieszaninę: a) świeca, b) kawałek mydła, c) jajko.

4) Jakie to są dwie najbardziej bezpośrednie drogi dla okazania, że dana substancja jest związkiem? Objasnić każdą z nich.

5) Mówiąc, że wapno palone zawiera wapń (str. 18) mamy na myśli pierwiastek, czy prostą substancję — wapń?

6) Jakie wyjaśnienie dano: a) znikania tlenu rtęciowego podczas ogrzewania, b) nieobecności siarki i żelaza, jako substancyj w siarczku żelazawym? Którego z trzech sposobów objaśnienia użyto w jednym i drugim przypadku?

7) Rozważyć chemiczne działanie podane na str. 6 i wymienić fizyczne własności specyficzne substancyj przed i po reakcji.

8) Zdefiniować następujące pojęcia i poszukać dla każdego przykładów, odmiennych od podanych na str. 5 i 11: mieszanina, składnik fizyczny i składnik chemiczny.

9) Jakie a) pierwiastki i b) substancje zawiera wodny roztwór azotanu sodu? Czy byłoby poprawnie powiedzieć, że zawiera on prostą substancję tlen? Jaka zatem jest różnica w znaczeniu wyrażen «pierwiastek tlen» i «prosta substancja tlen»?

10) Barwa, objętość, punkt topnienia, gęstość, temperatura, ciężar, postać krystaliczna, punkt wrzenia, ciśnienie. Która z tych jakości może posłużyć do odróżnienia: a) jednej substancji od drugiej, b) jednej próbki pewnej substancji od innej próbki tej samej substancji, c) jednej próbki pewnej substancji w różnych czasach? Podać nazwy naukowe i zastosowania grup jakości, należących do a, b, względnie c.

11) Jakie własności mają istotne znaczenie przy oddzieleniu dwóch substancyj przez: a) wyparowanie, b) odsączenie, c) destylację?



## ROZDZIAŁ III.

### STOSUNKI WAGOWE

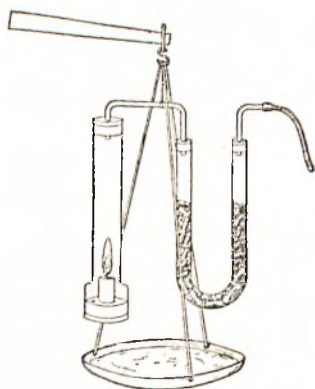
Powracając do przykładów zjawisk chemicznych, którymi zajmowaliśmy się (str. 14-16), znajdziemy nowe zagadnienie, wylaniające się z nich, a mianowicie, czy w przemianach chemicznych masa materiałów ulega zmianie na równi z innymi własnościami ogólnymi.

**Zachowanie masy.** Najbardziej staranne badania chemiczne świadczą, że jeśli się zważy wszystkie substancje, biorące udział w reakcji, przed reakcją i po reakcji, nie dostrzeżemy najmniejszej zmiany w ilości materji. Dwa ciężary przedstawiające sumę mas substancyj wyjściowych i produktów reakcji nie są w istocie nigdy absolutnie równe, lecz im precyzyjniej będzie dokładniejsza i im delikatniejsza waga, tem bardziej obie wielkości zbliżają się do siebie. Możemy przeto stwierdzić jako prawo ważne dla wszystkich przemian chemicznych, że: *Masa układu jest niezależna od wszelkich przemian chemicznych, zachodzących w tym układzie.* To twierdzenie wyraża poprostu, że wielkie prawo zachowania masy jest prawdziwe zarówno w chemji jak we fizyce. Chemiczne zmiany, choćby pociągały za sobą najgruntowniejsze zmiany wszelkich własności, nie naruszają masy; pierwiastek przechodząc z jednego związku do drugiego, zachowuje swój ciężar niezmienny, mimo najbardziej złożonych reakcyj chemicznych.

Prawo, jak widzieliśmy, jest skondensowaniem twierdzeniem, opisującym pewien stały sposób zachowania się. Jest ono poprostu sumą naszego doświadczenia. Jako takie, może ulec zmianie, gdy zostanie odkryty fakt, który się jemu sprzeciwia. Wobec tego jest zupełnie możliwe odkrycie jakichś innych przemian fizycznych lub chemicznych w układzie ograniczonym, którym towarzyszyć będą dostrzegalne zmiany ciężaru. Istotnie niejednokrotnie już przytaczano, że zmiany tego rodzaju były obserwowane. Uważano np. dawniej jako prawo, że ziemia jest płaska. Obecnie bardziej poprawne będzie powiedzenie, że ograniczone pole, zupełnie równe, jest z wielkiem przybliżeniem płaskie. To samo jest prawda w stosunku do prawa zachowania masy. Zasada ta stosuje się bez wyjątków w chemji codziennej. Możemy jednak powiedzieć, i to z całą pewnością, że zawieszona ona musi przy pewnych reakcjach, nie leżących narazie w naszej moey. Np. człowiek, któremu by się udało odwrócić eksperyment Rutherforda i wytworzyć z wodoru inne pierwiastki, przeko-

nalby się, że z 4,032 g wodoru może otrzymać tylko 4 g helu. Cóżby się tu stało z pozostałymi 0,032 g. Musimy poczekać na odpowiedź do rozdziału późniejszego wtedy bowiem dopiero będziemy przygotowani do rozwiązania tej tajemnicy i uzasadnimy prawo zachowania masy w formie rozszerzonej.

Powierzchniowa obserwacja np. rosnącego drzewa mogłaby wywołać przypuszczenie, że prawo zachowania materji mocno szwankuje. Przeoczylibyśmy tu jednak bezwodnik węglowy, jeden z najważniejszych pokarmów rośliny.



Ryc. 16.  
Zachowanie masy.  
Palenie się świecy.

Podobnież znikanie świecy podczas palenia się zdawałoby się dowodzić unicestwienia materji. Jeśli jednak umieścimy kawałki wodorotlenku sodowego w rurce *U* (ryc. 16), ażeby schwytać gazy uchodzące z płomienia, znajdziemy, że gazy te ważą nawet więcej, niż kawałek świecy, kosztem którego powstały. Gdy wkońcu weźmiemy w rachubę ciężar tlenu pobranego z powietrza, podtrzymującego palenie, znajdziemy, że w istocie ciężar ani nie powiększył się, ani też się nie zmniejszył. Jeśli przeprowadzać będziemy reak-

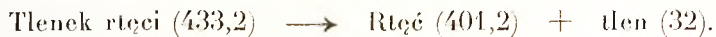


Ryc. 17.  
Zachowanie masy.  
Strącanie chromianu ołowiu.

cje chemiczne w naczyniach zamkniętych (ryc. 17), nie pozwalających, by cośkolwiek uszło lub przybyło z zewnątrz<sup>1)</sup>, znajdziemy odrazu, że ciężar nie ulega zmianie.

Tutaj można wspomnieć o jeszcze jednej podawanej przez niektórych różnicy między chemją i fizyką a mianowicie, że w przemianach fizycznych zachowują się prócz mas także same substancje, podczas gdy w przemianach chemicznych tylko masa pozostaje niezmienną.

**Prawo stałości stosunków.** Przy rozkładzie tlenku rtęciowego (str. 16) znajdujemy, że na każde 100 cz. cięż. rtęci uwalnia się równocześnie 7,97 cz. cięż. tlenu. Stosując liczby powszechnie w chemji przyjęte, przedstawiające ten sam stosunek ciężarowy, otrzymamy skondensowaną formę opisu reakcji:



Wiemy także, że tlenek rtęciowy można otrzymać przez połączenie tlenu z rtęcią, a wymagany stosunek ciężarowy będzie ten sam. Co więcej, każda próbka tlenku rtęciowego, bez względu czy będzie otrzymana przez połączenie, czy w jakikolwiek inny sposób, zawsze zawiera oba pierwiastki w tym

<sup>1)</sup> Probówkę napełniamy w połowie roztworem azotanu ołowiu, umieszczamy w szczelnie zamkniętej kolbie erlenmeyerowskiej, zawierającej roztwór dwuchromianu potasu. Całość umieszczamy na szalce czulej wagi i starannie tarujemy. Potem przez pochylenie kolby roztwory mieszmamy i stawiamy znowu na szalce wagi.

samym stosunku. Widzieliśmy już, że tlenki ołowiu i cyny zawierają tlen i metal w stosunku stałym (str. 11) i, że również siarczek żelazawy posiada skład ciężarowy stały. Taż sama zasada stosuje się, jak wykazały badania, do wszystkich zwykłych związków chemicznych i znalazła swój wyraz w *prawie stałości stosunków*: *W każdej próbie jakiegokolwiek związku, wytwarzanego, czy rozkładanego, stosunek ciężarowy zawartych w tym związku pierwiastków jest zawsze stały*. Wynika z tego twierdzenia ważny wniosek, który jest inną formą ostatniego prawa, dającą się bardziej bezpośrednio zastosować do złożonych reakcyj chemicznych: *Stosunek ciężarowy którejkolwiek ze substancyj wyjściowych lub produktów reakcji do którejkolwiek innej z nich jest stały*.

Spór między Berthollet'em a Proust'em, przyczem pierwszy zaprzeczał powyższemu prawu, a drugi je uznawał, jest jednym z głównych rysów, charakteryzujących historję chemji w początkach dziewiętnastego stulecia. Metody syntezy lub rozkładu, oraz bardziej złożonych przemian chemicznych można zmieniać nieograniczenie. Zmiany mogą dotyczyć przyrządu, trybu samego doświadczenia i stosunków materiałów, wziętych do reakcyj chemicznych. A jednak aż do r. 1914 mimo olbrzymiego materiału starannej pracy, nie trafił się ani jeden wypadek zmienności stosunku składników chemicznych, istotnie zużytych lub wytworzonych w reakcji chemicznej. Gdy wzięto np. za wiele jednego składnika, część jego zostaje poprostu niezmieniona. Wyższa temperatura może przyspieszyć reakcję chemiczną lecz nie może wpłynąć na ilościowy skład produktów, pod warunkiem, że powstające substancje są zawsze tej samej natury. Rozstrzygnięcie tego zagadnienia było dziełem Stasa (1860—65). Wykazał on, że nawet małe odchylenia, w których istnienie Berthollet wierzył, nie mogą być odkryte. Ilekroć skład substancji wydawał się zmienny, okazywało się zwykle przy ściślejszem badaniu, że brano mylnie jakąś mieszaninę za czystą substancję.

Niemniej odkryto w ostatnich latach wyjątki od powyższego prawa. Zwykły chlorek ołowiu zawiera ołów i chlor w stosunku  $207.2 : 2 \times 35.46$ . Richards, z Harvard, jednak odkrył, że ołów, zawarty w rudach uranu, daje chlorek, w którym zawartość ołowiu w stosunku do tej samej zawsze ilości chloru wynosi od 206.1 do 206.8. Także Honigschmidt i Horowitz znaleźli ołów tego samego zasadniczo pochodzenia, który występował w stosunku zaledwie 206,05 — 206,08, a jednak widmo tego ołowiu było takie samo, jak ołowiu zwykłego. Richards stwierdził nadto, że gęstość tego ołowiu jest nieco mniejsza (11.288), niż ołowiu zwykłego (11.337). Soddy znowu otrzymał z rud toru ołów, którego chlorek wykazywał zawartość ołowiu w stosunku do chloru  $208.4 : 2 \times 35.46$ , zatem wyższą niż dla ołowiu zwykłego. Zdają się istnieć zatem trzy chlorki ołowiu, posiadające, o ile nam wiadomo, to same własności, a przeto będące tą samą substancją, a jednak różniące się składem.

Ołów powstały na drodze promieniotwórczej przemiany, wchodzi zatem w połączenia takie, jak chlorek ołowiu, w nieco innych stosunkach wagowych, niż ołów zwykły. W ostatnich latach odkryto nawet, że znaczna liczba także innych pierwiastków istnieje w dwu lub więcej postaciach (izotopy),

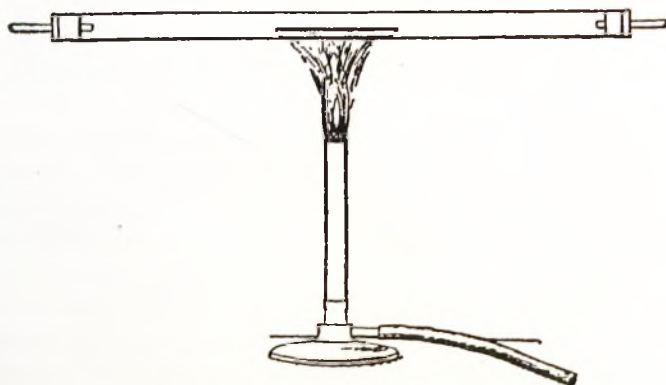


i gdyby się udało je oddzielić, otrzymanoby związki, posiadające te same własności specyficzne, o odmiennym jednak składzie. Szczegółową dyskusję tych punktów musimy odłożyć na później. Tymczasem zaś musimy zrobić bardzo ważną uwagę, że do wszystkich celów praktycznych, stosuje się zawsze i powszechnie prawo stałości stosunków.

Początkujący musi pilnie nadewszystko wystrzegać się mniemania, że prawa naukowe są to dzikie domysły, które się odrzuca w pewnym momencie i że traci się wobec tego niepotrzebnie czas na ich wyuczenie się. Profesor R. A. Millikan, zdobywca nagrody Nobla w dziedzinie fizyki na r. 1923, niedawno tak powiedział: »Jedną z największych danin, jaką składa życiu nauka, jest odkrycie, że postęp dokonywa się najczęściej drogą ewolucji. W nauce nie ma rewolucji. Einstein nie usunął Newtona, lecz jedynie go uzupełnił. Mechanika Newtona w takim stopniu, w jakim opiera się na faktach doświadczalnych, jest w rzeczywistości prawdziwą. Cały Newton wcielony jest w Einsteina. Oby każdy reformator rewolucyjny dobrze zważył ten fakt«.

Podobnie jak teoria Einsteina rozszerza naszą wiedzę w zakresie sił grawitacyjnych, tak i ostatnie odkrycia w chemii prowadzą do ugruntowania naszego przeświadczenia w podstawową słuszność prawa stałości stosunków, utwierdzonego w postaci ściślejszej.

**Mierzenie stosunków ciężarowych.** Podaliśmy wyżej w kilku skondensowanych opisach reakcyj stosunki ciężarowe łączących się materiałów. Pożądaniem byłoby obecnie dowiedzieć się, w jaki sposób wykonuje się potrzebne pomiary. Najściślejsze pomiary stosunków, w jakich pierwiastki łączą się na związki, wymagają nadto zawilonych czynności, by w nie tu wchodzić. Dla zrozumienia zasady wystarczą jednak jeden lub dwa krótkie opisy, schematyczne raczej, niż drobiazgowo. Jeśli weźmiemy do próbowki odważoną ilość żelaza i ogrzejemy z więcej, niż z wystarczającą ilością siarki (nadmiar siarki), otrzymamy obok siarczku żelazowego (str. 16) siarkę wolną, a wolnego żelaza nie



Ryc. 18. Ogrzewanie miedzi w tlenie.

pozostanie nic. Wolną siarkę możemy usunąć, wymywając stały produkt reakcji dwusiarczkiem węgla. Różnica między ciężarami siarczku żelazowego i żelaza podaje, ile siarki połączyło się z wiadomą ilością żelaza.

Jako przykład badania łączenia się metalu z tlenem, odważymy nieco opilków miedzi

na lódeczce porcelanowej, umieścimy lódeczkę w rurce szklanej i przepuszczając będziemy nad ogrzanym metalem tlen, póki miedź nie zamieni się w czarny tlenek miedziowy (ryc. 18).

Tworzenie się tlenku miedziowego zachodzi szybko. Gdy ograniczymy dopływ tlenu, część miedzi pozostanie niezmienną; jeśli natomiast użyjemy

tleny ilość dowolną, nadmiar przejdzie niezmienny. Danego ciężaru miedzi niepodobna pobudzić do pobrania tlenu ponad określoną ilość, a użycie ilości tlenu mniejszej ogranicza ilość miedzi przemienionej w tlenek. Pierwotny ciężar miedzi i przyrost tego ciężaru, przedstawiający tlen, dostarcza nam danych do wyznaczenia składu tlenku miedziowego. Otrzymano np. w jednym z doświadczeń wykładowych, wykonanem prostym sposobem następujące dane:

Ciężar łódki + miedź . . . . .	4,278 g
Ciężar samej łódki . . . . .	3,428 g
Różnica = ciężarowi miedzi . . . . .	0,850 g
Ciężar po przyłączeniu tlenu . . . . .	4,488 g
„ bez tlenu . . . . .	4,278 g
Różnica = ciężarowi tlenu . . . . .	0,210 g

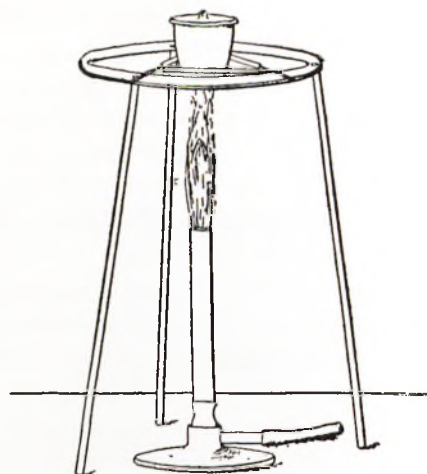
Gdybyśmy się oparli na tym jednym pomiarze, stosunek miedzi do tlenu byłby równy 85 : 21,

Wyniki doświadczeń ilościowych podaje się zwykle w procentach. By znaleźć zawartość procentową każdego ze składników, zauważmy, że zawartość miedzi wynosi  $\frac{85}{85 + 21} = \frac{85}{106}$  całości, tlenu zaś  $\frac{21}{106}$  całości. Wobec tego procentowe zawartości wynoszą:

$$\begin{aligned} \text{Miedź} & \dots\dots\dots 106 : 85 = 100 : x & x = 80,2\% \\ \text{Tlen} & \dots\dots\dots 106 : 21 = 100 : x' & x' = 19,8\% \end{aligned}$$

Oczywiście średnia z większej liczby wyników, dokładniej wykonanych pomiarów będzie bardziej zbliżona do prawdy. Zawartości procentowe przyjęte obecnie jako najdokładniejsze, wynoszą 79,9% i 21,1%. W przypadku tlenku rtęciowego, można rozłożyć wiadomy ciężar tlenku rtęciowego (str. 16), potem zważyć rtęć i wyliczyć z różnicy tlen.

Wkońcu, można zapalić wstążkę metalicznego magnezu. Podczas palenia się magnezu, powstaje oślepiająco białe światło i z tego powodu używa się sproszkowanego magnezu do błyskawicznych zdjęć fotograficznych. Otrzymana przy spalaniu biała substancja jest tlenkiem magnezu. Częścią wznosi się ona jako gęsty dym w górę, częścią zaś opada na podłogę. W nieszczelnie zamkniętym tygielku (ryc. 19), ogrzewanym małym płomieniem, magnez spala się wolno i tlenek może być w całości uzyskany. Ciężar wstążki magnezowej, oraz wzrost ciężaru, odpowiadający tlenowi, stanowią tu dane potrzebne do obliczenia stosunku wagowego.



Ryc. 19. Ogrzewanie magnezu w powietrzu.

Następujące liczby przedstawiają wyniki kilku takich, jak ostatnie, doświadczeń i wyrażają procentowy skład wytworów reakcyj. Liczby w nawiasach objaśnimy w następnym ustępie:

## 1) Tlenek miedziowy.

Miedź . . . . .	79,9%	$\left(\frac{63,6}{16}\right)$
Tlen . . . . .	20,1%	

## 2) Woda.

Wodór . . . . .	11,19%	$\left(\frac{2,016}{16}\right)$
Tlen . . . . .	88,81%	

## 3) Tlenek rtęciowy.

Rtęć . . . . .	92,61	$\left(\frac{200,6}{16}\right)$
Tlen . . . . .	7,39	

## 4) Tlenek chloru.

Chlor . . . . .	81,8	$\left(\frac{70,92}{16}\right)$
Tlen . . . . .	18,2	

**Stosunki połączeniowe.** Zawartości procentowe wymienione w powyższej tabelce przedstawiają istotne stosunki ciężarowe pierwiastków w różnych związkach, lecz oczywiście poszczególne liczby, tworzące te stosunki, nie mają żadnego chemicznego znaczenia. Są to wartości dowolne, wybrane tak, by oba wyrazy stosunku utworzyły liczbę 100. Każda para przedstawia stały stosunek, będący średnią wyników z wielu dokładnych pomiarów.

Spróbujemy obecnie uporządkować te liczby, obierając za punkt wyjścia jeden pierwiastek i przyjmując dla niego pewien dogodny dla nas ciężar za podstawę. Co wybierzemy, to nie zrobi, jak zobaczymy, najmniejszej różnicy. By jednak nie tracić czasu, wybierzemy tlen, gdyż większość chemików przekłada do tego celu ten pierwiastek nad inne. Powód tego uprzywilejowania podamy później (p. str. 41-2). Za podstawę naszych liczbowych stosunków skłoni nas będzie naturalnie użyć 1 część cięż. tego pierwiastka. Lecz dalsze nasze postępowanie wymagać będzie szukania ilości innych pierwiastków, łączących się z tą ilością, a wówczas dla wodoru w nadtlenu wodoru wypadłaby ilość wynosząca tylko 0,063 części wag. Jeśli jednak weźmiemy 16 cz. tlenu, wówczas także ilość wodoru w tym związku wzrośnie 16 razy i otrzymamy 1,008. Ponieważ nie znaleziono pierwiastka, któryby łączył się z tlenem w stosunku mniejszym niż wodór, możemy się spodziewać, że skala naszych liczb, oparta na liczbie 16 części tlenu, nie będzie zawierała wartości mniejszych od 1. Wybór skali, jak niejednokrotnie będziemy podkreślali, jest kwestją jedynie dogodności.

Przystępujemy obecnie do wyliczenia na podstawie przytoczonych dat, ciężarów każdego z czterech pierwiastków, łączących się z 16 częściami tlenu w związkach, które wyżej wymieliśmy. Z (1) obliczamy ciężar miedzi, zatem  $20,1 : 79,9 = 16 : x (= 63,6$  części miedzi). Podobnie znajdziemy, że 16 cz. tlenu łączy się w (2) z 200,6 cz. rtęci, w (3) z 2,016 cz. wodoru i w (4) z 70,92 cz. chloru. Tlen łączy się prawie z wszystkimi znanymi pierwiastkami, a owe 4 związki wybrane zostały dowolnie, poprostu jako próbka całej gromady.





Chlor znowuż łączy się nie tylko z tlenem, lecz także z miedzią, rtęcią i wodorem, a pomiary wykazują, że stosunki połączeniowe przedstawić można ściśle w tych samych liczbach, co poprzednie. Z dwóch niezależnych faktów, że 16 cz. tlenu łączy się z 63,6 cz. miedzi i 70,92 cz. chloru, trudno byłoby przewidzieć stosunki, w których miedź łączy się z chlorem. Dopiero pomiar okazuje, że na 63,6 cz. miedzi wypada ściśle 70,92 cz. chloru. W tabelce poniżej przytaczamy stosunki, w których pierwiastki łączą się z chlorem, zamieszczając je odpowiednio pod nazwami związków.

Chlorek miedziowy	Chlorek rtęciowy	Chlorowodór
70,92 : 63,6	70,92 : 200,6	70,92 : 2,016

Jeśli włączymy do tej grupy dodatkowe pierwiastki i znajdziemy dla każdego z nich stosunki połączeniowe, zauważymy, że zgodność wyżej stwierdzona wystąpi we wszystkich przypadkach. Siarka np. łączy się z wodorem na siarkowodór. Jeśli pozostaniemy przy tej samej, co dotąd skali i użyjemy 2,016 cz. wodoru dla wyrażenia stosunku, znajdziemy stosunek połączeniowy równy 2,016 : 32,06. Na podstawie tego wyniku, niepodobnaby przewidzieć stosunku miedzi do siarki w siarczku miedziowym, lecz pomiar okazuje, że jest on równy 63,6 : 32,06. Rtęć i siarka łączą się w stosunku 200,6 : 32,06.

Siarkę można zatem włączyć do szeregu stosunków połączeniowych z wartością 32,06.

**Prawo wielokrotności stosunków.** Obecnie musimy omówić inny uwagi godny fakt. Istnieją dwa różne związki miedzi z tlenem. Tlenek miedziawy dotąd nie wymieniony, występuje w przyrodzie jako minerał ciemno-czerwony, zgoła różny pod względem własności fizycznych od tlenku miedziowego str. 34. Można go również wytworzyć sztucznie, lecz nie tak prosto przez przepuszczenie tlenu nad ogrzaną miedzią. Otóż analiza wykazuje, że w tlenku miedziawym stosunek ciężarowy miedzi do tlenu wynosi 127,2 : 16. Ta nowa wartość dla miedzi nie jest jednak liczbą zupełnie nową, gdyż jest ona ściśle dwa razy większa od liczby, wyrażającej zawartość miedzi w tlenku miedziowym (63,6). Rtęć także, obok tlenku rtęciowego, tworzy tlenek rtęciawy (p. str. 39), zawierający tlen i rtęć w stosunku 16 : 401,2. Liczby połączeniowe rtęci w związkach z 16 cz. tlenu wynoszą zatem 200,6 i  $2 \times 200,6$ ; inne zaś nie są znane. Wodór w jednym związku z tlenem: wodzie, łączy się w stosunku 2,016 cz. na 16 cz. tlenu, a w drugim związku: nadtlenu wodoru, na tę samą ilość tlenu znajdziemy 1,008 cz. wag. wodoru (połowę ilości poprzedniej). Fakt stwierdzony w przytoczonych tu trzech przykładach, ma charakter ogólny, Odkryty on został przez Dalton'a (1804) i wypowiedziany w twierdzeniu znanem pod nazwą *prawa wielokrotności stosunków*, w następującym mniej więcej brzmieniu: *Gdy dwa pierwiastki łączą się z sobą w więcej niż jednym stosunku, tworząc dwa lub więcej związków, ilości jednego pierwiastka łączące się z tą samą ilością drugiego (w różnych związkach) pozostają do siebie w stosunku liczb całkowitych, zwykle prostych.*

Liczba znanych związków jest tak olbrzymia i tak wiele w chemii jest przykładów prawa wielokrotności stosunków, że oczywiście pierwsza wartość, jaką można wyprowadzić dla stosunku połączeniowego jakiegoś pierwiastka (np. miedzi), na podstawie analizy kilku zaledwie związków, wybranych przypadkowo, niekoniecznie będzie tą wartością, którą uznamy za najbardziej dogodną w ostatecznym zestawieniu, gdy w sposób bardziej wyczerpujący przestudujemy różne typy związków, zawierających ten pierwiastek. Gdybyśmy np. przypadkiem najpierw poznali miedź, zaczynając od tlenku miedziawego, przyjęlibyśmy zapewne jako liczbę stosunkową dla miedzi 127,2, a analiza chlorku miedziawego potwierdziłaby tę wartość całkowicie. Co się tyczy innych pierwiastków, jak chlor i siarka, to jak widać z niżej (str. 39) przytoczonej tablicy, możliwą tu jest jeszcze większa dowolność w wyborze wartości, zależnie którym związkowi damy pierwszeństwo. Musimy tu jednak dodać ważną uwagę, że we wszystkich takich przypadkach prawo wielokrotności stosunków stosuje się ściśle i że jakkolwiek pierwsza wartość liczby połączeniowej pierwiastka może później ulec zmianie, zmiana ta musi się ograniczyć do pomnożenia lub podzielenia pierwotnej wartości przez małą liczbę całkowitą i nigdy (póki skala pozostaje ta sama) nie otrzymamy tu liczby całkiem odrębnej od początkowo wybranej.

I tak przyjęto za podstawową liczbę dla wyrażenia stosunków połączeniowych chloru we wszystkich jego związkach wymienionych niżej liczbę 35,46, podczas gdy pierwsze związku rozpatrywane w poprzednim ustępie nasuwały wartość 70,92, czyli  $2 \times 35,46$ . Myślącemu studentowi wyda się zapewne dość zagadkowym ten przeskok i może się słusznie zapytać: Co za powód mamy, by wyrażać stosunek połączeniowy pierwiastków w chlorowodorze liczbami 1,008 : 35,46 raczej, niż 2,016 : 70,92 (p. str. 37). Jeszcze więcej zagadkowo przedstawiają się zestawione poniżej stosunki połączeniowe dla nadtlenu wodoru ( $2 \times 1,008 : 2 \times 16$ ) i chlorku siarki ( $2 \times 32,06 : 2 \times 35,46$ ). Możliwość tu znowu zapytać »dlaczego nie wybrano tu stosunków prostszych 1,008 : 16 i 32,06 : 35,46«?

Odpowiedź na te i tym podobne pytania zostanie dana w dalszych rozdziałach. Początkujący musi się na razie zadowolić oświadczeniem, że wybrane wartości, jakkolwiek dowolnym może się wydawać ich wybór, są temi, których chemicy istotnie we wszystkich swoich pracach używają. Korzystnym więc oczywiście będzie dla niego przyzwyczajenie się już na wstępie do używania tych właśnie wartości. Inne, jakkolwiek logicznie równo-uprawnione, doprowadziłyby tylko do zamieszania, a różne powody usprawiedliwiające dokonany wybór liczb połączeniowych, omówimy obszernie, skoro tylko nadarzy się sposobność.

**Prawo stosunków połączeniowych.** Czytelnik powinien teraz dokładnie przestudować podaną tu tablicę stosunków połączeniowych. Obejmuje ona wszystkie związki, jakie można utworzyć z 6 wybranych pierwiastków, łącząc je w pary, przyczem uwzględniono tylko związki, których istnienie i skład są całkiem pewne.

T a b l i c a 1.

Tlenek miedziowy 16 : 63,6	Tlenek rtęciowy 16 : 200,6	Woda (Tlenek wodoru) 16 : 2 × 1,008
Tlenek miedziawy 16 : 2 × 63,6	Tlenek rtęciawy 16 : 2 × 200,6	Nadtlenek wodoru 2 × 16 : 2 × 1,008
Siarczek miedziowy 32,06 : 63,6	Siarczek rtęciowy 32,06 : 200,6	Siarkowodór <sup>1)</sup> 32,06 : 2 × 1,008
Siarczek miedziawy 32,06 : 2 × 63,6	Siarczek rtęciawy 32,06 : 2 × 200,6	Chlorowodór 35,46 : 1,008
Chlorek miedziowy 2 × 35,46 : 63,6	Chlorek rtęciowy 2 × 35,46 : 200,6	Półtlenek siarki 3 × 16 : 2 × 32,06
Chlorek miedziawy 35,46 : 63,6	Chlorek rtęciawy 35,46 : 200,6	Dwutlenek siarki 2 × 16 : 32,06
Tlenek chloru 16 : 2 × 35,46	Chlorek siarki 2 × 35,46 : 2 × 32,06	Trójtlenek siarki 3 × 16 : 32,06
Dwutlenek chloru 2 × 16 : 35,46	Dwuchlorek siarki 2 × 35,46 : 32,06	Siedmiotlenek siarki 7 × 16 : 2 × 32,6
Bezwodnik nadechlorowy 7 × 16 : 2 × 35,46	Czterochlorek siarki 4 × 35,46 : 32,06	

Widzimy z tablicy przedewszystkiem, że stosunki połączeniowe danego pierwiastka dadzą się wyrazić zawsze w tych samych liczbach, pomnożonych ewentualnie przez małą liczbę całkowitą. Istnieją też połączenia, zawierające po trzy z wybranych tu pierwiastków w jednym związku. Ale i w tych wypadkach pojawiają się te same podstawowe liczby. Np. tlen, chlor i wódór łączą się w następujących stosunkach:

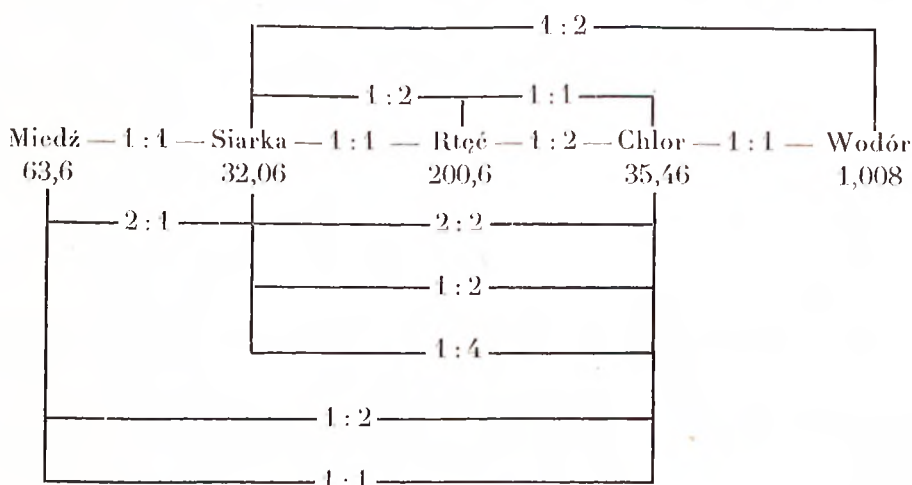
$$16 : 35,46 : 1,008; \quad 3 \times 16 : 35,46 : 1,008; \quad 4 \times 16 : 35,46 : 1,008,$$

Powtarzanie się pewnych podstawowych liczb, nie jest wyłączną własnością tych 6 pierwiastków, któreśmy dla ilustracji wybrali. Gdybyśmy sporządzili olbrzymią tablicę, zawierającą wszystkie znane pierwiastki i wszystkie związki utworzone z tych pierwiastków, okazałoby się, że każdy pierwiastek używa niejako swej osobistej podstawowej liczby, lub jej całkowitej wielokrotności w każdym ze swych związków. W całej masie danych nie znaleźlibyśmy, abstrahując od takich *przypadków*, jak promieniotwórczy ołów (str. 33), ani jednego wyjątku od wymienionej reguły.

<sup>1)</sup> Należy nadmienić, że znanych jest kilka nietrwałych związków wodoru z siarką, w których stosunki ciężarowe obu pierwiastków, dadzą się przedstawić w całkowitych wielokrotnościach podstawowych wartości 1,008 i 32,06. Związków tych nie pomieszczono w tabeli z braku miejsca.



Opisane stosunki wystąpią wyraźniej, gdy przedstawimy je schematycznie. Po opuszczeniu tlenu, pięć pozostałych pierwiastków daje następujące związki:



Widzimy, że wodór tworzy trwale związki tylko z dwoma wymienionymi w schemacie pierwiastkami. Gdybyśmy natomiast uwzględnili tlen, mielibyśmy do czynienia ze związkami jego z pięcioma pozostałymi pierwiastkami. To objaśnia podany wyżej powód, dla którego wybieramy tlen jako pierwiastek podstawowy.

Prawo stosunków połączeniowych może być wyrażone krótko tak: *Skład ciężarowy wszystkich związków można wyrazić z pomocą określonych liczb, indywidualnych dla każdego pierwiastka, lub całkowitych prostych wielokrotności tych liczb.* Opisuje ono to, co jest może najbardziej charakterystycznym rysem reakcji chemicznych. Oczywiście nie stosuje się ono do mieszanin, które mogą powstawać w drodze fizycznego procesu mieszania, przy użyciu wszelkiego dowolnego stosunku.

Łatwo zrozumieć, że prawo wielokrotności stosunków mieści się całkowicie w daleko ogólniejszym prawie stosunków połączeniowych. Jego odkrycie jest dziełem wielu chemików, złożyły się jednak na to głównie prace J. B. Richter'a, Dalton'a i kilku innych. Pierwszych dokładnych oznaczeń stosunków połączeniowych wykonał najwięcej Berzeliusz przed 1830 r. Należy tu zauważyć, że jakkolwiek liczby dla różnych pierwiastków nie są nigdy z wyjątkiem tlenu, pierwiastka wzorcowego, liczbami istotnie całkowitymi (choć nadspodziewanie często zbliżają się do całkowitych), to jednak liczby, przez które mnoży się owe wartości indywidualne, chcąc wyrazić skład związków, są zawsze najściślejszymi liczbami całkowitymi. Nawet przy oznaczeniach najbardziej subtelnymi metodami wykonanych, nie znaleziono nigdy, by czynniki użyte do pomnożenia liczb stosunkowych różniły się od całkowitych o ilości, przewyższające znane błędy doświadczalne.

Następstwem prawa stosunków połączeniowych jest niewłaściwie tak nazwane *prawo stosunków odwrotnych*, które tutaj tylko przytoczymy: Jeśli 3 substancje  $A$ ,  $B$ ,  $C$  łączą się parami ze sobą, wówczas ilości  $A$  i  $B$ , które łączą się z pewną określoną ilością  $C$ , pozostają w prostym stosunku do tych ilości, w których  $A$  i  $B$  łączą się ze sobą.

**Uwagi ogólne do stosunków połączeniowych.** Jeśli teraz czytelnik przestudjuje dokładnie, w jaki sposób operowaliśmy danymi doświadczeniami, zauważy następujące pełne znaczenia fakty:

1) Jako punkt wyjścia dla układu stosunków wybraliśmy tlen i przyjęliśmy dla niego liczbę 16 jako podstawową liczbę stosunków połączeniowych<sup>1)</sup>.

Gdyby wybór padł na liczbę inną, wszystkie liczby wypadłyby oczywiście inaczej. Zmiana dotknęłaby jednak wszystkie liczby w tym samym stopniu, a w ten sposób tylko skala liczb uległaby zmianie. Pewna indywidualna liczba stosunków połączeniowych, jedna dla każdego pierwiastka, powracałaby stale, ilekroć by się ten sam pierwiastek pojawił.

2) Nawet wybór innego pierwiastka za podstawowy, nie przeszkodziłby odkryciu prawa. Wybór np. wodoru z liczbą stosunkową 1,008 nie spowodowałby w układzie przyjętych liczb zmiany. Przyjęcie odmiennej liczby dla wodoru (1 lub 100), spowodowałoby tylko zmianę w skali wszystkich liczb, lecz indywidualne wartości liczbowe dla każdego pierwiastka wystąpiłyby z pewnością tak samo, jak poprzednio. Znaczenie faktu opisanego w prawie stosunków połączeniowych trudno dość mocno wyrazić. Spamiętanie składu związków chemicznych tak potrzebne chemikowi, wykrczałoby bez pomocy tego prawa zupełnie poza granice ludzkiej mocy. Natomiast z jego pomocą zadanie staje się stosunkowo proste. Trzeba wówczas tylko zdecydować się na najlepszy układ liczbowych wartości stosunków połączeniowych, a następnie uważając określoną dla każdego pierwiastka liczbę za jednostkę wagową tego pierwiastka, wyrażać zawartość każdego pierwiastka w jego związkach w odpowiednich wielokrotnościach tej liczby. Gdy przeto jesteśmy w posiadaniu tablicy liczb połączeniowych, jednej dla każdego pierwiastka, wystarczy wówczas spamiętać tylko małe liczby całkowite przynależne do poszczególnych związków.

Czytelnik potrzebować będzie jednak nieco czasu, zanim się przyzwyczai do używania nie jednej uniwersalnej jednostki ciężarowej, lecz różnych i dla każdego pierwiastka odmiennej. Chemia jest jedyną nauką, w której fizyczna jednostka wagi, wspólna dla wszystkich materiałów, nie do wszystkich celów jest używana. Przy operacjach fizycznych posługuje się chemia jednostkami fizycznymi, wyniki chemiczne natomiast wyraża w jednostkach dla każdego pierwiastka indywidualnych, t. zw. liczbach połączeniowych.

<sup>1)</sup> Tlen został wybrany jako podstawa układu, ponieważ ścisłe oznaczenia stosunków połączeniowych większości pierwiastków zostały wykonane na związkach, uzyskanych przez bezpośrednio połączenie z tlenem, lub conajwyżej z pomocą jednego tylko pośredniego stopnia stosunków połączeniowych. Gdyby chodziło o kwestję matematyczną, podstawę i jednostkę skali utworzyłby zapewne wodór, jako pierwiastek o najniższej liczbie stosunków połączeniowych. Ponieważ jednak zagadnienie było natury praktycznej, chodziło bowiem o najdokładniejsze zmierzenie względnych wielkości liczb, wybrany został tlen. Z drugiej strony przyjęto dla tlenu liczbę 16, by nie tracić korzyści, jaką daje jednostka matematyczna lub liczba do niej zbliżona, jaką staje się wówczas liczba stosunków połączeniowych dla wodoru.

Musimy wspomnieć, że w historycznym rozwoju chemii spotykamy jako podstawę stosunków połączeniowych pierwiastków w ich związkach tlen = 8 albo wodór = 1. O pewnych zaletach skali tlenowej w stosunku do wodoro-wej była już mowa. Powody oddania pierwszeństwa skali tlen = 16 przed skalą tlen = 8 wyjaśnimy w rozdziałach późniejszych.

W przeszłości używano często wyrażenia »ciężary połączeniowe« jako skrótowi zamiast »ciężarowe stosunki połączeniowe«. Skrótowi tego nie używaliśmy tu jednak, by zapobiec późniejszemu pomieszaniu z »ciężarami atomowymi« i »ciężarami równoważnikowymi«. Ostatnie dwa pojęcia ugruntowane są jak zobaczymy, każde na powszechnie przyjętej podstawie i bez tej określonej podstawy nie mają w chemii żadnego znaczenia. Natomiast prawo stosunków połączeniowych jest w istocie swej niezależne od wybranej podstawy, jak to wielokrotnie w poprzednich ustępach podkreślaliśmy. Coprawda używaliśmy dla dogodności skali tlen = 16, gdy chodziło o wyjaśnienie i dyskusję prawa, lecz prawo byłoby taksamo ważne i doniosłe przy użyciu jakiegokolwiek innej skali, oraz pierwiastka, użytego jako punkt wyjścia. Prawo traktuje o stosunkach ciężarowych, w których pierwiastki się łączą, a nie samych ciężarach. Skoro tylko jednak wychodzimy poza obręb samych stosunków i celowo ograniczamy się do jednej wyłącznie skali, opuszczamy dziedzinę stosunków połączeniowych a wchodzimy na teren ciężarów atomowych i równoważnikowych. Użycie terminu »ciężary połączeniowe«, pozostawia studenta zawieszono-ego w środku między dwoma zasadniczo różnymi idejami, wobec czego dalszego posługiwania się tym terminem nie uważamy za wskazane.

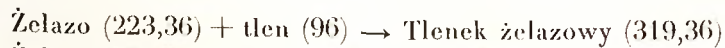
*Ćwiczenia.* 1) Dlaczego wolimy wyrażać wyniki doświadczeń ilościowych w procentach, niż istotnie użytych ciężarach?

2) Celem stwierdzenia słuszności twierdzenia na str. 40, przyjąć rtęć jako pierwiastek podstawowy z liczbą stosunkową 250 i wyliczyć z danych na str. 39 odnośne stosunki połączeniowe rtęci z 5 pozostałymi pierwiastkami. Wykazać następnie, że otrzymane wartości posiadają tę samą zasadniczą własność, co przytoczone w tabeli na str. 39.

3) Okazać, w jaki sposób do przytoczonych niżej tlenków azotu stosuje się prawo stosunków wielokrotnych:

Związek	Skład procentowy	
Podtlenek azotu	Azot 63,63	Tlen 36,37
Tlenek azotu	„ 46,67	„ 53,33
Bezwodnik azotawy	„ 36,84	„ 63,16
Dwutlenek azotu	„ 30,44	„ 69,56
Bezwodnik azotowy	„ 25,93	„ 74,07

4) Okazać, że prawo stosunków wielokrotnych stosuje się do niżej podanych tlenków żelaza:





5) Obliczyć skład procentowy a) zwykłego chlorku ołowianego, b) chlorku ołowianego, sporządzonego z urano-łowiu, przy użyciu liczby stosunkowej ołów = 206,4, w skali tlen = 16, c) chlorku ołowianego, sporządzonego z toro-łowiu, z liczbą stosunkową 208,4 przy tej samej co poprzednio skali.

6) Okazać, jak następujące reakcje ilustrują prawo stosunków odwrotnych: a) cynk (65,37) + siarka (32,06)  $\rightarrow$  siarczek cynku (97,43); b) cynk (130,34) + tlen (32)  $\rightarrow$  tlenek cynku (162,34); c) siarka (32,06) + tlen (32)  $\rightarrow$  dwutlenek siarki (64,06).

7) Okazać, jak następujące reakcje ilustrują prawo stosunków odwrotnych: a) żelazo (223,36) + tlen (96) + tlenek żelazowy (319,36); b) żelazo (55,84) + siarka (32,06)  $\rightarrow$  siarczek żelazawy (87,90); c) siarka (32,06) + tlen (32)  $\rightarrow$  dwutlenek siarki (64,06).

## ROZDZIAŁ IV.

### TEORJA ATOMOWA CIĘŻARY ATOMOWE I BUDOWA KRYSZTAŁÓW

**Wyjaśnienie prawa stosunków połączeniowych: Atomy i cząsteczki.** Chcąc wyjaśnić prawo połączeniowych stosunków ciężarowych, musimy się uciec do trzeciego sposobu objaśnienia (str. 26), a mianowicie do wytworzenia hipotezy. Ponieważ szczegóły tego, jak dwie substancje się łączą, nie mogą być istotnie widzialne, musieli chemicy najpierw wyobrazić sobie, a następnie sprawdzić eksperymentalnie pewne postulaty, które liczą się z faktem, że każdy pierwiastek we wszystkich swych związkach posiada indywidualną liczbę podstawową. Wyobraźmy sobie, że np. tlen złożony jest z bardzo drobnych niewidocznych cząstek, mających jednakowy ciężar, to samo wodór, siarka i inne pierwiastki, przy czem owe cząstki dla różnych pierwiastków mają ciężary różne, a otrzymamy podstawę wyjaśnienia. Musimy nadto przyjąć, że owe cząstki nie ulegają nigdy podziałowi, gdy zaś pierwiastki się łączą w związki, owe cząstki spajają się parami lub grupami, albo układają się w regularne wzory. A zatem taka cząstka, z jakich każdy pierwiastek się składa posiada określony niezmienny ciężar, stanowiący jedną z jego stałych własności. Jeżeli ciężary cząstek tlenu, miedzi i wodoru pozostają do siebie w stosunku liczb podanych w tablicy na stronie 39, a mianowicie: 16:63,6:1,008, cała sprawa staje się jasną. Łączenie się chemiczne musi polegać w szczególności na łączeniu się cząstek pierwiastków w cząstki związków. Na każdą cząstkę tlenu miedziowego (str. 36) wymagany jest stosunek 63,6:16 czyli jednej cząstki miedzi (63,6) na jedną cząstkę tlenu (16).

Na każdą cząstkę wody, zawierającej tlen i wodór w stosunku 16:2,016 (czyli  $2 \times 1,008$ ), potrzeba oczywiście jednej cząstki tlenu i dwu cząstek wodoru. Stosunek pośredni jest niemożliwy, gdyż cząstki pierwiastków są trwale, niepodzielne i wchodzą w połączenia jako całości i dla całej masy pierwiastka w sposób jednakowy. Pozostaje tylko jeszcze taka możliwość, by wziąć cząstki pierwiastków w innym stosunku liczbowym — np. dwie tlenu na dwie wodoru

( $2 \times 16 : 2 \times 1,008$ ). Produkt tak otrzymany miałby jednak odmienny skład niż woda i nie byłby wodą. Związek taki, zawierający stosunkowo 2 razy więcej tlenu niż woda, jest istotnie znany (nadtlenuk wodoru) i jest jedynym obok wody znanym związkiem wodoru i tlenu.

Teoria powyższa wyjaśnia całkowicie, dlaczego stosunki połączeniowe każdego pierwiastka w różnych związkach można zawsze wyrazić określonemi jednostkowemi liczbami (przedstawiającemi względne ciężary ostatecznych cząstek tego pierwiastka), pomnożonemi w razie potrzeby przez liczby całkowite (wyrażające liczby cząstek pierwiastka, potrzebnych do utworzenia cząstki związku).

Wyjaśnienie to podał po raz pierwszy Dalton, nauczyciel z Manchesteru, w r. 1802. Zapożyczając ideję od filozofów greckich, nazwał on cząstki pierwiastków *atomami* (greckie  $\alpha\tau\omicron\mu\omicron\varsigma$  = niepocięty, niepodzielny). Atomy jednego pierwiastka mają ten sam ciężar, oraz wszystkie inne własności, natomiast atomy różnych pierwiastków mają ciężar różny. Cząstki, powstałe przez połączenie się dwu, lub więcej atomów, jak to ma miejsce przy powstawaniu cząstki związku, zwa się *cząsteczkami*.

Chemiczne łączenie się dwu prostych substancyj polega, jak widzimy, na gruntownem, a misternem przegrupowaniu atomów obydwu pierwiastków, dzięki czemu powstają cząsteczki związków. Określonym stosunkom ciężarowym substancyj prostych odpowiada prawidłowy, i zwykle prosty stosunek ilości atomów np. 1 atom : 1 atom lub 1 : 2 lub 2 : 3 i t. p.

Podane wyjaśnienie zwie się *teorją atomową*. Przez długi czas uważane ono było tylko za hipotezę. W ostatnich jednak czasach uzyskaliśmy wiele niezależnych dowodów, że cząsteczki i atomy są utworami realnemi, gdyż obecnie możemy indywidualne cząsteczki policzyć i zważyć, a nawet wiemy coś niecoś o wewnętrznej strukturze atomów. Wyprowadzone poprzednio podstawowe liczby, po jednej dla każdego pierwiastka, przedstawiają *ciężary względne atomów w skali tlen = 16 i zwa się ciężarami atomowemi*.

**Ciężary atomowe.** Podana niżej tabelka zawiera przyjęte powszechnie ciężary atomowe pierwiastków, których stosunki połączeniowe ciężarowe omawialiśmy w ostatnim rozdziale, oraz kilka innych, dodanych dla uzyskania pełniejszego zespołu.

Pierwiastek	Ciężar atomowy	Pierwiastek	Ciężar atomowy
Tlen . . . . .	16	Żelazo . . . . .	55,84
Miedź . . . . .	63,57	Magnez . . . . .	24,32
Siarka . . . . .	32,06	Węgiel . . . . .	12,00
Rtęć . . . . .	200,61	Glin . . . . .	26,97
Chlor . . . . .	35,46	Sód . . . . .	23,00
Wodór . . . . .	1,008	Brom . . . . .	79,92

Musimy zauważyć, że podane wartości odnoszą się do ustalonej podstawy tlen = 16, a w oderwaniu od tej podstawy nie mają żadnego znaczenia. Całkowita tablica ciężarów atomowych wszystkich znanych pierwiastków mieści się na tylnej okładce tej książki. Liczby te będą odtąd stałe w użyciu.

Często, jak zrobiono to już w ostatniej tabelce, używać będziemy wartości przybliżonych, które więc nie przedstawiają ciężarów atomowych pewnych pierwiastków z dokładnością aż do ostatniego miejsca dziesiętnego, podanego w tablicy, znajdującej się na tylnej okładce. Tablica ta została ułożona przez Międzynarodowy Komitet Ciężarów Atomowych w r. 1925 i zawiera wartości najbardziej prawdopodobne, oparte na wynikach jak najdokładniejszych oznaczeń analitycznych. Nie jest wykluczone, że przyszłe badania wykryją jakiś nieprzewidziany błąd, być może nawet w wartości dawno przyjętej, co dostatecznie usprawiedliwia zaokrąglenie tych liczb do celów wykładowych.

Do przytoczonych już powodów, objaśniających wybór tlenu jako pierwiastka podstawowego i liczby 16 dla jego ciężaru atomowego, możemy obecnie dodać jeszcze jeden.

Ciężary atomowe, obliczone na tej podstawie, zbliżają się tak bardzo do liczb całkowitych, że używając tych liczb jako zaokrąglonych wartości ciężarów atomów, osiągamy wystarczającą dokładność. I tak np. na 12 pierwiastków zamieszczonych na ostatniej tabelce, 7 posiada ciężary atomowe, zbliżające się w granicach 0,1 do liczb całkowitych. Ta dogodność znika, gdy przyjmiemy za podstawę np. wodór z wartością 1 (zamiast 1,008). Świeże prace nad »złożonością« pierwiastków przynoszą dalsze usprawiedliwienie wyboru tlenu za podstawę.

Jak widzieliśmy, chemik nie używa jednej tylko jednostki ciężarowej (gram), jak fizyk. Stosuje on różne jednostki ciężarowe do każdego z 90 znanych pierwiastków. Nie jest to bynajmniej jakiś kaprys, — lecz wynika z faktu, że wprawdzie atomy jednego pierwiastka mają ten sam ciężar, lecz atomy różnych pierwiastków mają także ciężar różny. Atom uranu jest 238 razy cięższy niż atom wodoru, tem samem jego stosunki połączeniowe są naogół tyleż razy większe, dla innych zaś pierwiastków wypadają pośrodku.

Pierwotna teoria Daltona okazała się później co do jednego ważnego szczegółu nieścisła, a mianowicie co do postulatu, że wszystkie atomy tego samego pierwiastka posiadają ciężar jednakowy. W istocie bowiem, jak stwierdzono, wiele pierwiastków zawiera dwa lub więcej rodzajów atomów o identycznych właściwościach chemicznych, lecz o masach zasadniczo różnych. Tego rodzaju odmiany pewnego pierwiastka zwa się izotopami. Chlor np. składa się z dwu izotopów o masach ściśle 35 i 37, zmieszanych w takim stosunku, że średni ciężar atomowy wynosi 35,46. Kwestję tę omówimy obszernie w rozdziale późniejszym. Na razie niech wystarczy wzmianka, że wszystek chlor, występujący w przyrodzie, posiada zawsze ten sam średni ciężar atomowy, oraz, że dotąd nie udało się wynaleźć metody oddzielenia izotopów chloru na wielką skalę, wobec czego możemy spokojnie używać nadal przy zwykłych pracach chemicznych liczby 35,46, jako ciężaru atomowego chloru i uważać we wszystkich praktycznych zastosowaniach za słuszne podstawowe prawa chemiczne, jak np. prawo stosunków stałych. Przypadek promieniotwórczego ołowiu, w którym stosunek izotopów jest odmienny od tego, jaki występuje w zwykłym ołowiu, jest jak dotąd jedynym, dokładnie zbadanym wyjątkiem wśród zwykłych pierwiastków.



U w a g a: Z tego, co było powiedziane w ostatnim rozdziale, staje się dla studenta widocznem, że wartości wybrane dla różnych ciężarów atomowych nie zostały w całej pełni uzasadnione.

Ani jeden z faktów omawianych w poprzednich ustępach nie może doprowadzić nas do powzięcia decyzji co do względnych ciężarów atomów. Pewne sposoby zaatakowania tego zagadnienia poruszymy w ustępach następnych (patrz niżej). W rozdziale dalszym (Rozdz. XI) poznamy dodatkowe fakta, które umożliwią nam potwierdzenie tymczasowych naszych konkluzyj. Czytelnik musi przeto zgodzić się na przyjęcie podanych ciężarów atomowych i używać ich, zanim zostaną mu dowody ich słuszności przedstawione. W przeciwnym bowiem razie nie mógłby dość wcześnie używać wzorów (p. rozdz. następny), opierających się na ciężarach atomowych, przez co pozbawiliby się korzyści stąd płynących. Najczęściej używane i najważniejsze metody oznaczania ciężarów atomowych operują pojęciem objętości gramocząsteczkowej, którego wyprowadzenie z braku wystarczającego przygotowania musimy odłożyć na później. Wobec tego poprzestać tu musimy na krótkim opisie innej metody, wynikającej z *prawa Dulong'a i Petit'a*.

**Prawo Dulong'a i Petit'a, jako prosty środek oznaczania ciężarów atomowych.** Dulong i Petit, ze szkoły politechnicznej w Paryżu, wykazali pierwsi (1818), że jeśli pomnożyć ciężary atomowe pierwiastków przez ich ciepło właściwe, jako substancyj prostych w stanie stałym, to otrzyma się iloczyny, które są we wszystkich przypadkach wielkością w przybliżeniu stałą. Innemi słowy, ciepła właściwe są odwrotnie proporcjonalne do ciężarów atomowych. Z tablicy, niżej podanej, w której użyto zaokrąglonych ciężarów atomowych wynika, że iloczyny leżą przeważnie między 6 i 7 a ich średnia wynosi około 6,4:

Pierwiastek	Ciężar atom.	Ciepło właściwe	Ilo-czyn	Pierwiastek	Ciężar atom.	Ciepło właściwe	Ilo-czyn
Lit . . . . .	6,9	0,94	6,6	Cynk . . . . .	65,4	0,093	6,1
Sód . . . . .	23,0	0,29	6,7	Brom (stały) . . . . .	79,9	0,084	6,7
Magnez . . . . .	24,3	0,245	6,0	Złoto . . . . .	197,2	0,032	6,3
Krzem . . . . .	28,1	0,16	4,5	Rtęć (stała) . . . . .	200,6	0,0335	6,7
Fosfor (biały) . . . . .	31,0	0,20	6,2	Uran . . . . .	238,2	0,0276	6,6
Żelazo . . . . .	55,8	0,112	6,3				

Inny sposób wyrażenia tego prawa, uwydatni lepiej jego znaczenie chemiczne. Ciepło właściwe jest to ilość ciepła, potrzebna do ogrzania jednego grama, t. j. jednostki ciężarowej fizycznej o jeden stopień Celsjusza. Mnożąc tę ilość przez ciężar atomowy, otrzymamy ilość ciepła, potrzebną do ogrzania o jeden stopień jednego gramo-atomu pierwiastka, t. zn. jednostki chemicznej. Wartości tego iloczynu (»ciepła atomowego«) są w przybliżeniu stałe. Ponieważ jeden gram-atom (t. j. tyle gramów, ile wynosi ciężar atomowy)

każdego pierwiastka zawiera tę samą liczbę atomów, przeto: *Równe ilości ciepła podwyższają temperaturę równych ilości atomów wszystkich pierwiastków w stanie stałym o tę samą ilość stopni.*

Prawo Dulong'a i Petit'a, uważane pierwotnie za czysto empiryczne, zostało obecnie teoretycznie wyprowadzone i można go użyć do ustalenia ciężarów atomowych pierwiastków, nie tworzących ani jednego znanego związku lotnego.

Uderzające wyjątki zachodzą tylko wśród pierwiastków o niskim ciężarze atomowym. Podajemy iloczyny dla czterech takich pierwiastków obok ciężarów atomów w nawiasach: Beryl (9), 3,7; bor (11), 2,8; węgiel (12), 1,7 i krzem (28,1), 4,5. Dalsze badanie okazało jednak, że właśnie w przypadku tych pierwiastków, ich ciepło właściwe w stałej objętości, o które tu ściśle biorąc chodzi, zmienia się znacznie już w zwykłych temperaturach zależnie od temperatury, w której się je mierzy. Ich ciepło właściwe, rosnąc wraz z temperaturą początkowo szybko, potem coraz wolniej, zdąża w wysokich temperaturach do wartości stałej i już normalnej. I tak np. ciepło właściwe djamentu (węgla) w 985° wynosi 0,45, co gdy pomnożymy przez ciężar atomowy (12) otrzymamy jako iloczyn 5,5. A zatem nawet pierwiastki uważane zwykle za wyjątki, okazują zgodność z prawem Dulong'a i Petit'a w temperaturach wysokich i do takich właśnie temperatur prawo to musi być z konieczności ograniczone, jak dowiodły tego ostatnie badania.

**Własności ciał stałych.** Fakt, omówiony w ustępie poprzednim, że równe ilości ciepła ogrzewają równe ilości atomów wszystkich pierwiastków w stanie stałym o tę samą ilość stopni, prowadzi nas obecnie do rozważenia ogólnej budowy materji w stanie stałym.

Ciała istotnie stałe odróżniają się ostro od cieczy tem, że posiadają określoną postać krystaliczną.

Kryształ powstaje przez narastanie. Przyglądając się procesowi krystalizacji, jaki zachodzi przy zamarzaniu cieczy lub parowaniu roztworu, musimy przyznać, że powolne lecz systematyczne osadzanie się materiału wzdłuż pewnych linii i płaszczyzn, jakby według zgóry powziętego planu, stanowi jedno z najpiękniejszych i najbardziej interesujących zjawisk przyrody. Paprociowate wzory, jakie tworzy lód na szybach, są przez swój ogólny wygląd charakterystyczne dla krystalizacji w cienkich warstwach. Większe masy w głębokich naczyniach dają postaci geometrycznie doskonalsze. Od samego początku kryształ posiada tę samą postać co później, gdy zarysy jego staną się dla oka dostrzegalne. Wobec tego postać zewnętrzna jest wyrazem specyficznego budowy wewnętrznej, gdyż odtwarzanie się tej samej zewnętrznej postaci na coraz większą skalę, musi zależeć od swoistego układu materiału wewnątrz kryształu.

Przy utożsamianiu produktów reakcji, opieramy się tak często na ich postaci krystalicznej, że pożądanem jest zaznajomienie się z najważniejszymi typami postaci krystalicznych, gdyż wówczas dopiero nasze opisy nabiorą określonego znaczenia.

Podział postaci krystalicznych przeprowadza się według stopnia symetrii kryształów. Na tej zasadzie rozróżnia się 32 oddzielnych klas, lecz do na-

szych celów wystarczy podział ogólniejszy na 6 grup zwanych układami, a mianowicie:

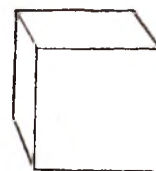
1. Układ regularny
2. Układ kwadratowy
3. Układ heksagonalny
4. Układ rombowy
5. Układ jednoskośny
6. Układ trójskośny

*Układ regularny* obejmuje postaci najbardziej ze wszystkich symetryczne. Z najpospolitszych należy tu ośmiościan (ryc. 20), np. alun, sześciian (ryc. 21) np. sól kuchenna i dwunastościan np. (ryc. 22) granat.



Ryc. 20.  
Ośmiościan  
(Alun).

*Układ kwadratowy* zawiera postaci mniej symetryczne od poprzedniego, gdyż kryształy są w jednym kierunku bardziej wydłużone. Ryc. 23 okazuje postać jaką przybiera minerał cyrkon, dostarczający materiału, silnie żarzącego się w pewnym gatunku lamp elektrycznych. Podobną



Ryc. 21.  
Sześciian (Chlorek sodu).

postać posiada zwykły uwodniony siarczan niklu.

*Układ heksagonalny*, wykazuje często podobnie jak poprzedni formy pryzmatyczne wydłużone, przekrój jednak jest sześcioboczny zamiast kwadratowego, a na końcach występują sześcioboczne piramidy. Kware (ryc. 24), czyli kryształ górski jest najpospolitszym minerałem tego układu. Kalcyt, identyczny pod względem chemicznym z kredą oraz marmurem, przyjmuje postaci znane jako skałenocdr (ryc. 25) i romboedr (ryc. 26), zaliczane dawniej do podgrupy tego układu; w ostatnich czasach wydzielono tę podgrupę w odrębny układ (trygonalny), włączając do niego także kware i kalcyt.



Ryc. 22.  
Dwunastościan  
(granat).



Ryc. 23.  
Kwadratowy  
(Cyrkon)



Ryc. 24.  
Heksagonalny (Kware).



Ryc. 25.  
Skalenocdr  
(kalcyt).



Ryc. 26.  
Romboedr  
(kalcyt)



Ryc. 27.  
Rombowy  
(Nadmanganian potasu).

*Układ rombowy* obejmuje postaci krystaliczne, występujących w przyrodzie, topazu i siarki (ryc. 7, str. 14) nadto nadmanganianu potasu (ryc. 27), azotanu potasu (ryc. 28) i wielu innych substancyj.



Ryc. 28.  
Rombowy  
(Azotan potasu).



Ryc. 29.  
Jednoskośny  
(gips).

Kryształy tego układu wykazują znaczny stopień symetrii, lecz przekrój ich jest zawsze rombowy i stąd nazwa układu.

*Układ jednoskośny* obejmuje postaci, posiadające tylko jedną płaszczyzną symetrii. Krystalizują w tym układzie takie minerały, jak np. gips (ryc. 29), który jest uwodnionym siarczanem wapnia i skałen.

(Ryc. 3, str. 4). Do tego układu należą kryształy kwasu winnego, cukru lodowatego (ryc. 30), chloranu potasu, uwodnionego węgla sodowego (soda).

*Układ trójskośny* obejmuje postaci, nie posiadające ani jednej płaszczyzny symetrii. Jedną z najpospolitszych substancyj tego rodzaju jest niebieski witrjol (Ryc. 86), t. zn. uwodniony siarczan miedziowy.



Ryc. 30.  
Jednoskośny  
(cukier lodowaty).

Postaci kryształów, które w praktyce otrzymujemy, rzadko zgadają się dokładnie z podanymi rysunkami. Jeśli kryształ rozwija się np. na dnie naczynia, objawia wówczas zazwyczaj dążności do rozrastania się w kierunku poziomym i w ten sposób postać jego ulega zakłóceniu. Zmieniając jednak często ścianę, na której kryształ spoczywa, osiągamy równomierny jego rozwój we wszystkich kierunkach. Zawieszenie zaś małego kryształu na nici zapewnia mu rozwój niemal idealny. Ogólną postać kryształu, mimo że kształt ścian bywa nader zwodniczy, można nawet w przypadku kryształów nieprawidłowych, łatwo przy użyciu stosownych środków rozpoznać. Okazuje się bowiem, że bez względu na nieprawidłowy rozwój kryształu, kąty, pod jakimi ściany się przecinają, są zawsze te same.

Ponieważ naogół każda substancja posiada własną postać krystaliczną, przeto normalnie innej substancji nie można nawet częściowo użyć do budowy pewnego kryształu (p. jednak izomorfizm). Z faktu tego korzystamy, by oddzielić substancję chemiczną od zanieczyszczeń. W tym celu przedewszystkiem rozpuszczamy substancję zanieczyszczoną w stosownym rozpuszczalniku. Substancja w mieszaninie przeważająca, o ile nie jest znacznie więcej rozpuszczalna, niż zanieczyszczenie, utworzy wówczas kryształy czyste, podczas gdy ciała obce pozostaną w roztworze.

Badanie substancyj krystalicznych okazuje, czego się można było spodziewać, że osobliwe ich własności nie ograniczają się jedynie do warstwy zewnętrznej kryształu. Kształt zewnętrzny przedstawia określoną budowę, która przenika całą masę. Kryształy układu regularnego wykazują w wielu objawach fizycznych zgodność z substancjami bezpostaciowymi, jak szkło. Jeśli np. wytoczymy z kryształu soli kuchennej kulę i zawiesimy ją w czystej wodzie, zauważymy, że rozpuszczanie zachodzi na całej powierzchni równomiernie. Inaczej będą zachowywać się substancje, należące do innych układów. Kule wycięte z substancyj, należących do układu drugiego lub trzeciego, rozpuszczać się będą szybciej lub wolniej w kierunku osi głównej kryształu, niż w innych kierunkach i powstaną elipsoidy obrotowe. W trzech pozostałych układach utworzą się bryły jeszcze więcej złożone.

Spójność kryształów, jakiegokolwiek układu jest w różnych kierunkach różna. Kryształ soli kuchennej np. posiada płaszczyzny łupliwości równoległe do ścian sześciąnu, a przeto rozszczepia się najłatwiej w jednym z trzech prostopadłych do siebie kierunków. Kalcyt znowu, bez względu na postać zewnętrzną, łupie się zawsze równoległe do ścian rombościanu, Fluoryt zaś, mimo że krystalizuje stale w sześciąnach, łupie się na ośmiościany.

Zachowanie się kryształów względem światła jest również niezwykle interesujące. W kryształach układu regularnego światło rozchodzi się we wszystkich kierunkach z tą samą szybkością, dla innych zaś układów szybkość światła w różnych kierunkach jest niejednakowa, przytem zmiany w szybkości światła zależą od postaci krystalicznej. Pouczające są wreszcie zjawiska rozchodzenia się ciepła w kryształach. Jeśli cienką płytkę soli kamiennej pokryjemy warstewką wosku i przytkniemy do jej środka koniec



rozpalonej igły, wosk topić się będzie równomiernie naokoło punktu zetknięcia, dając regularne koło, co dowodzi, że przewodzenie ciepła odbywa się tu z jednakową szybkością we wszystkich kierunkach. W jakimkolwiek kierunku w stosunku do postaci zewnętrznej płytkę wytniemy, jeśli tylko substancja należy do układu regularnego, wynik zawsze będzie jednakowy. We wszystkich innych przypadkach strefa stopionego wosku będzie naogół ograniczona elipsą, lub krzywą bardziej zawiłą, zależnie od układu, do którego substancja należy, i kierunku, w jakim płytka została wycięta.

Postaci kamieni szlachetnych nie należy mieszać z postaciami krystalicznymi. Powstają one z pierwotnych kryształów przez przycinanie i szlifowanie. Postać sztuczna, jaką się w ten sposób otrzymuje, ma na celu spotęgowanie wartości zdobniczej kamienia i efektów świetlnych (p. diament). Szkło znów, choć napozór ciało stałe, nie posiada krystalicznej struktury, ani własnej postaci. Stąd nazwa »kryształ« brana dosłownie w odniesieniu do szkła ciętego jest błędna.

Takie substancje, które jak szkło np. nie wykazują określonej budowy krystalicznej, choć zwane są pospolicie ciałami stałymi, są ściśle mówiąc niezmiernie mało ruchliwymi cieciami. W takich substancjach działają siły spójności, podobnie jak w cieczech i gazach, we wszystkich kierunkach jednakowo, skutkiem czego ich cząstki są chaotycznie rozrzucone bez ściśle określonych położeń jedna względem drugiej i bez trwałego ugrupowania w przestrzeni. Tego rodzaju substancje zwa się przeto *bezpostaciowymi*. W kryształach natomiast, gdzie każda substancja okazuje indywidualną strukturę, siły między przyległymi cząstkami muszą działać w określonych kierunkach.

**Budowa kryształów.** Zewnętrzna postać krystaliczna jest jak widzieliśmy specyficzną własnością fizyczną, oddającą wielkie usługi w rozpoznawaniu substancji, i osobna gałąź wiedzy, zwana krytalografią zajmuje się studjum postaci krystalicznych. W samej chemii jednak budzi w ostatnich czasach zainteresowanie zagadnienie wewnętrznej struktury układu cząstek, tworzących sieć krystaliczną.

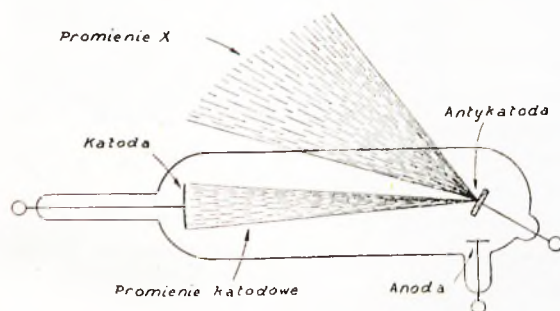
Fakt, że kryształy posiadają określone płaszczyzny łupliwości, przytaczano oddawna jako dowód, że cząstki każdego kryształu ułożone są według regularnego wzoru.

Badanie działania pewnych kryształów na zwykłe światło, przyniosło kilka interesujących odkryć, jak np. podwójne załamanie światła (okazywane przez



Ryc. 31.

Podwójne załamanie (kalcyt).

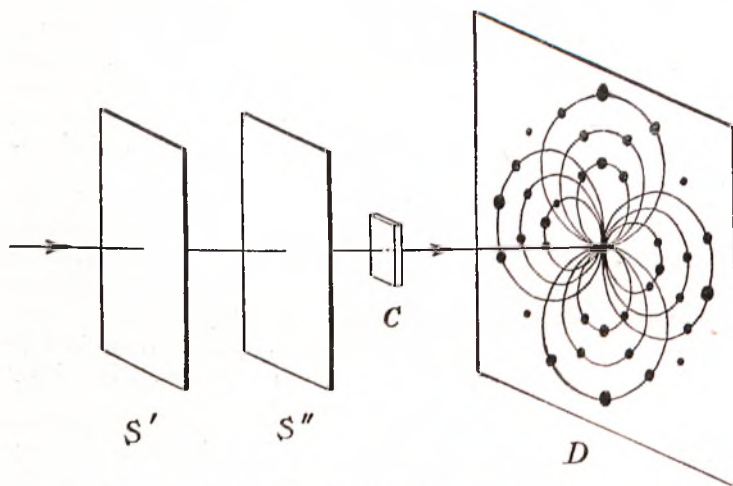


Ryc. 32. Przyrząd do wytwarzania promieni X.

węglan wapniowy (ryc. 31). Istotne wiadomości o ułożeniu cząsteczek wewnątrz kryształu, otrzymano jednak dopiero wówczas, gdy zastosowano promienie  $X$  w miejsce zwykłego światła.

Wytwarzanie promieni  $X$  odbywa się w następujący sposób: W rurze próżniowej, przez którą przepuszcza się wyladowania elektryczne (ryc. 32), »promienie« wychodzące z katody (*promienie katodowe*) uderzają o antykatodę i szkło za nią leżące. Promienie katodowe odkryte zostały przez Sir Williama Crookes'a (1878), a później wykazano, że

składają się one z cząstek elektryczności ujemnej czyli elektronów, o masie wynoszącej w przybliżeniu  $\frac{1}{1850}$  masy atomu wodoru. Pobudzają one szkło do zielonawo-żółtej fluorescencji. Röntgen (1895) odkrył przypadkowo, że światło to (promienie  $\text{-X}$ ) przenika papier, ciało i inne materiały,

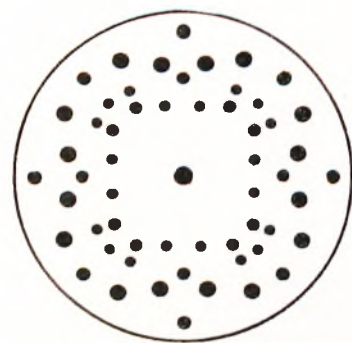


Ryc. 33. Metoda oznaczenia budowy kryształów.

Wiązka promieni  $\text{-X}$  po przejściu przez małe otwory w przesłonach ołowianych  $S'$  i  $S''$ , ulega załamaniu i wytwarza na płycie  $D$  obraz dyfrakcyjny.

wstaje widmo światła białego przy użyciu siatki dyfrakcyjnej, której linie leżą w odstępach, zbliżonych do długości fali tego światła, tak samo kryształy dają widmo promieni  $\text{-X}$ , gdyż złożone są z cząstek, ułożonych w rzadki, około 100 razy cieńszej niż linie zwykłej siatki, tworząc w ten sposób stosowną siatkę dla promieni  $\text{-X}$ . Fakt ten odkrył po raz pierwszy Laue, profesor uniwersytetu w Zurichu (1912).

Metoda Lauego oznaczania układu cząstek w danym kryształcie polega na tem, że puszcza się wąską wiązkę promieni  $X$  na cienką warstewkę kryształu w kierunku równoległym do osi symetrii, poczem padają one na kliszę fotograficzną i wytwarzają na niej obraz dyfrakcyjny sieci krystalicznej (ryc. 33). Ryc. 34 i 35 przedstawiają rysunki wzięte z 2 typowych fotografów Lauego, otrzymanych opisaną metodą z kryształów soli kamienniej (chlorku sodowego) i rutylu (dwutlenku tytanu). Każda plamka na fotografamie Lauego przedstawia odbicie promieni  $\text{-X}$  od pewnej płaszczyzny siatki krystalicznej i jakkolwiek diagramy są bardzo zawikłane (gdyż siatka dyfrakcyjna jest trójwymiarowa), w większości wypadków udaje się jednak z położenia plamki obliczyć ostateczną budowę kryształu.

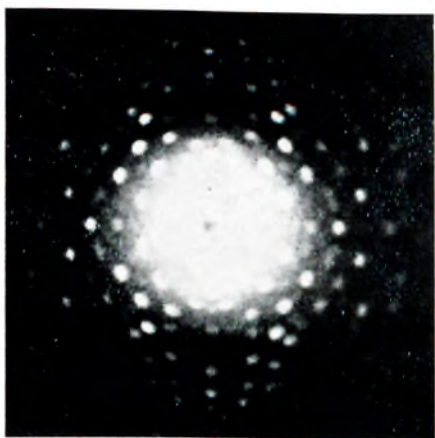


Ryc. 34. Fotografam Lauego soli kamienniej.

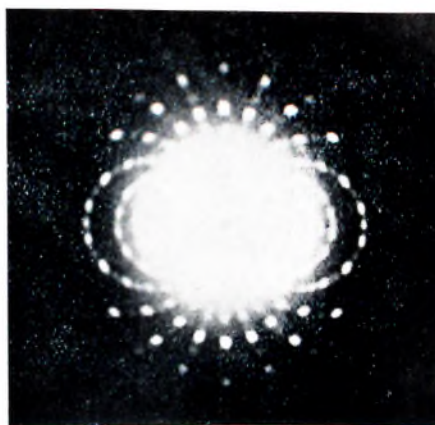
złożone z pierwiastków o małym ciężarze atomowym i działa na płyty fotograficzne.

Światło widzialne, promienie  $\text{-X}$  i fale elektryczne są tego samego rodzaju drgania w eterze. Różnią się tylko długością fali, która jest rzędu  $10^{-5}$  cm., wzgl.  $10^{-8}$  cm. i  $10^5$  m.

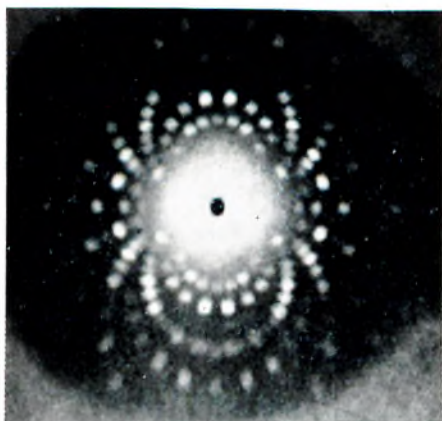
Otóż tak, jak po-



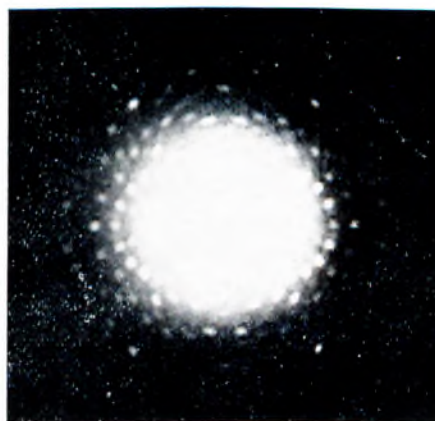
I



II



III



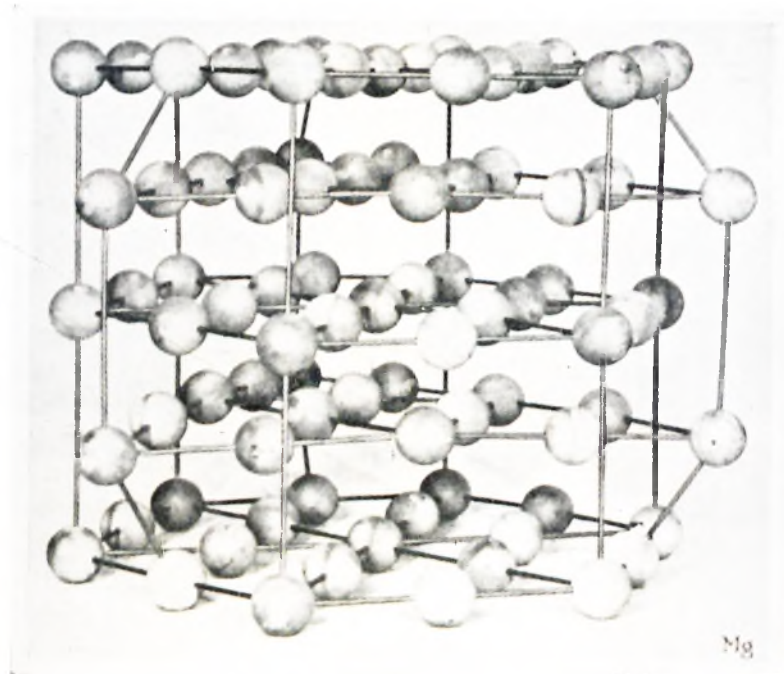
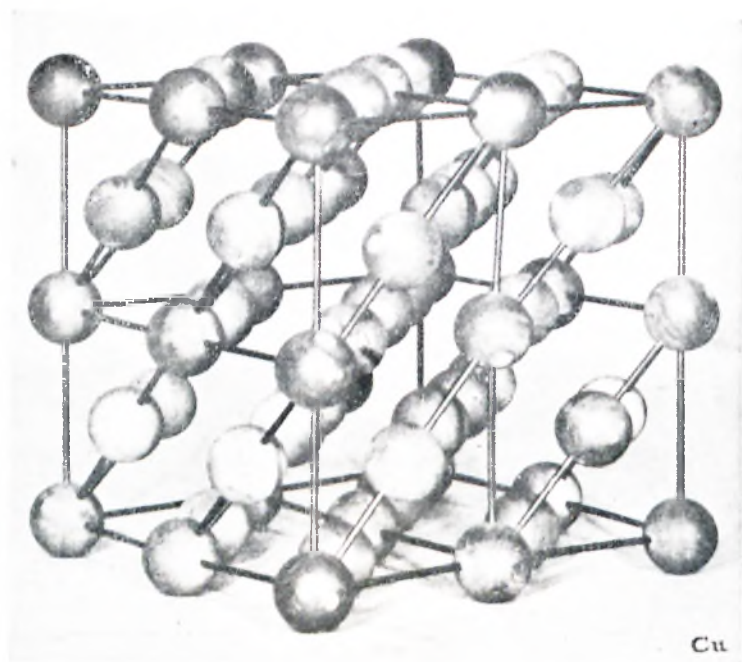
IV

TYPOWE FOTOGRAFJE LAUE'CO

I-III. Anhydryt

IV. Aragonit

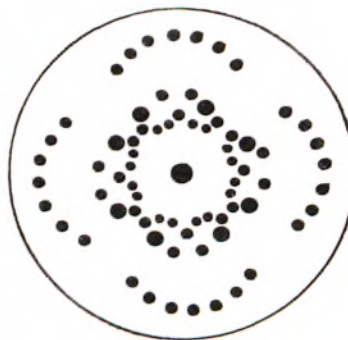




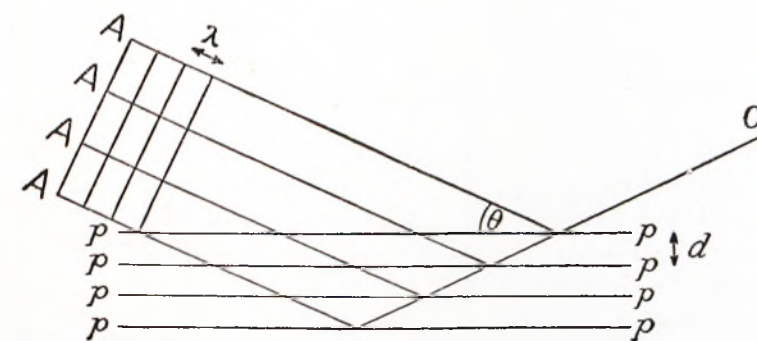
UŁOŻENIE ATOMÓW W MIEDZI I MAGNEZIE



Pierwotna metoda Lauego, znalazła cenne, gdy chodzi o cele praktyczne, uzupełnienie w r. 1914 w *metodzie refleksyjnej* Bragg'ów (ryc. 36). Przy tej metodzie kieruje się wiązkę (A) promieni  $X$  o określonej długości fali  $\lambda$  na ścianę kryształu pod pewnym kątem. Kolejne płaszczyzny ( $p$ ) cząstek odbijają promienie, przyczem im głębiej wniknie jakiś promień w kryształ przed swym odbiciem, tem dłuższą drogę musi on przebiec, zanim osiągnie punkt—C, w którym podlega zbadaniu. Rzeczywista nadwyżka drogi, jaką promień przebywa przy przenikaniu każdej warstwy wynosi  $2d \sin \theta$ , gdzie  $d$  przedstawia odległość płaszczyzn,  $\theta$  zaś kąt padania wiązki na ścianę kryształu. Jeśli teraz  $\theta$  ma taką wartość, że długość  $2d \sin \theta$  równa się długości fali  $\lambda$  użytej wiązki, lub jest tej długości całkowitą wielokrotnością, wówczas promienie odbite będą się wzajemnie wzmacniały, grzbiet (fali) grzbietem, dolina doliną, podczas gdy dla wszystkich innych wartości  $\theta$ , odbite fale nie będą się zgadzały, w następstwie czego różne fazy dążyć będą do wzajemnego osłabienia się. Oznaczając tedy dla różnych płaszczyzn kryształu kąty odbicia, nietrudno już następnie wyświełić układ cząstek przestrzeni.



Ryc. 35. Fotograf Lauego dwutlenku tytanu.

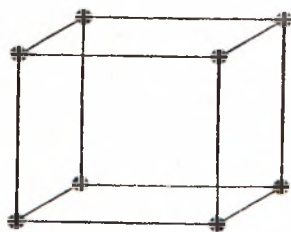


Ryc. 36. Bragg'a metoda oznaczania budowy kryształów.

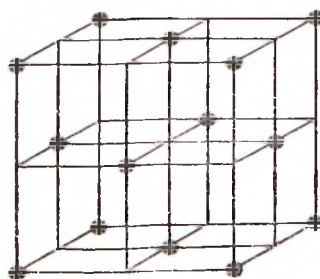
W braku większego kryształu substancji, której budowa krystaliczna ma być zbadana, trzeba się uciec do trzeciej *metody proszkowej* wymyślonej niezależnie przez Debye'a i Scherer'a, oraz przez Hull'a. Przy tej metodzie przepuszcza się wąską wiązkę promieni  $X$  określonej długości fali przez substancję delikatnie sproszkowaną, sprasowaną w postaci

**Kilka przykładów.** Przedstawimy obecnie kilka prostszych wyników otrzymanych opisanymi metodami. Badania wykazały, że wiele pierwiastków i związków posiada *sieć kubiczną*, która stanowi najbardziej symetryczne ułożenie

cząstek. Powstanie sieci tego elementarnego typu może nastąpić przez ułożenie atomów w przestrzeni trzema różnymi sposobami, objaśnionymi na ryc. 37, 38 i 39. Odstępy między atomami nie są w rzeczywistości tak wielkie, jak przedstawiono to na rycinach, lecz atomy prawie że stykają się ze sobą, wobec czego w najprostszym typie sieci kubicznej (ryc. 37) bok sześcienu równy jest sumie promieni przyległych atomów. Jedynie ze względu na przejrzystość, zredukowano



Ryc. 37. Sieć kubiczna prosta.



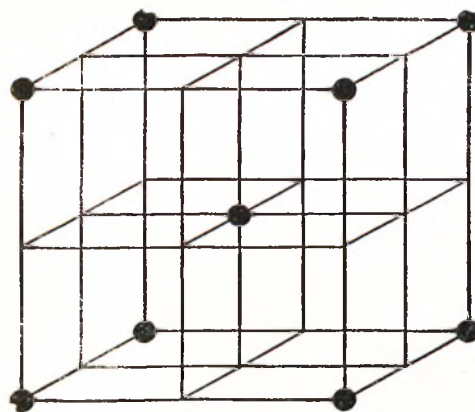
Ryc. 38. Sieć kubiczna płasko centryczna

przestrzeń, zajęte przez atom, do małych kółek wzgl. kropek.

Najlepszy przykład pierwszego typu sieci kubicznej—prostej kubicznej—przedstawia budowa kryształu soli kamiennej czyli chlorku sodowego. Atomy sodu

i chloru ułożone są jak na ryc. 40. Gdy skierujemy naszą uwagę na jeden z atomów (np. atom sodu w środku), zobaczymy, że otoczony jest on dokola sześcioma równo oddalonymi atomami chloru. Podobnie każdy atom chloru otacza sześć równo oddalonych atomów sodu i takie ugrupowanie powtarza się w przestrzeni, aż dojdzie do powierzchni kryształu. Płaszczyzna, otrzymana przez rozłupanie kryształu wzdłuż jednej ze ścian, zawiera równe ilości atomów chloru i sodu, natomiast płaszczyzna, biegnąca po przekątnej zawiera albo wyłącznie atomy sodu, albo wyłącznie atomy chloru.

Ściśle biorąc, widzimy zatem, że gdy sód i chlor łączą się na chlorek sodowy, w istocie rzeczy nie ma żadnego połączenia! Żaden atom sodu nie zjednoczył się z jakimś określonym atomem chloru, by utworzyć cząsteczkę chlorku sodowego; każdy atom sodu jest raczej tylko otoczony sześcioma atomami chloru, a te znowu pozostają



Ryc. 39. Sieć kubiczna przestrzennie centryczna.

przestrzennie w takim samym stosunku do owego atomu sodu, jak do wszystkich innych sąsiednich atomów sodu. A zatem związek taki, jak chlorek sodowy, składa się z atomów odnośnych pierwiastków, ułożonych według określonego wzoru, lecz nie w specyficzne zespolenia. Liczbowy stosunek atomów obydwu pierwiastków jest naturalnie ściśle ustalony naturą sieci, tak jakby kryształ zbudowany był istotnie z atomów ułożonych parami. Bok jednostkowej kostki jest w przypadku chlorku sodowego długi na jedną dwustopiędziesięcio-

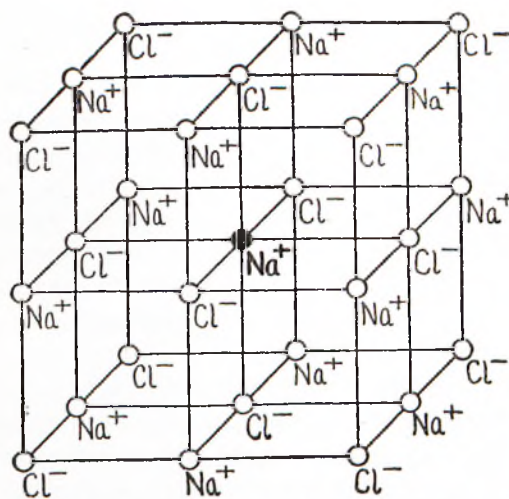
miljonową część cm okrągło, a w  $1 \text{ cm}^3$  soli kamiennej mieści się w przybliżeniu  $6 \cdot 10^{23}$  atomów.

Co jednak utrzymuje atomy w ich położeniach i nie dopuszcza do rozpadnięcia się kryształu? Widocznie wchodzi tu muszą w grę potężne siły przyciągające między różnymi atomami i odpychające między jednakowymi. W wielu przypadkach, jak np. chlorek sodu, wykazano, że siły te wynikają głównie stąd, że atomy w sieci krystalicznej są naładowane elektrycznie. Każdy atom chloru pobral jeden elektron (czyli jednostkę elektryczności ujemnej, wobec czego posiada ładunek ujemny, każdy zaś atom sodu utracił jeden elektron, stając się przez to dodatnio naelektryzowanym. Nie możemy się tu wdawać w szerszą dyskusję nad znaczeniem przejścia ładunków elektrycznych między atomami pierwiastków, łączących się chemicznie, wracać będziemy do tej kwestji przy różnych sposobnościach w rozdziałach dalszych. Na razie niech wystarczy wzmianka, że związki tego typu, co chlorek sodowy, gdzie akt łączenia się, ogranicza się do przeniesienia elektronów, zwać się związkami *polarnymi*.

Rozmieszczenie atomów na różnych płaszczynach jest czynnikiem, w sposób tak oczywisty decydującym o zewnętrznej postaci kryształów, że istotnie wszystkie substancje krystalizujące w kostkach wykazały przy analizie promieniami  $\text{X}$  kubiczną sieć przestrzenną. Chlorek potasu, chlorek srebra, jodek amonowy, tlenek magnezu i siarczek wapniowy posiadają ściśle tę samą budowę krystaliczną, co sól kamienna. Większość metali jednak wykazuje sieć kubiczną *plasko-centryczną*, albo *przestrzennie-centryczną*. Ryc. 38 przedstawia sieć kubiczną *plasko-centryczną* właściwą metalom: glin, nikiel, miedź, srebro, złoto i platyna. Stosunek sieci *plasko-centrycznej* do prostej kubicznej łatwo pojmujemy, powracając na chwilę do ryciny, przedstawiającej budowę krystaliczną chlorku sodowego (ryc. 40). Biorąc pod uwagę tylko atomy chloru, widzimy, że tworzą one sieć kubiczną *plasko-centryczną*. Podobnie atomy sodu, wzięte same dla siebie, tworzą drugą, umieszczoną w pierwszej sieć kubiczną, *plasko-centryczną* tak, że prosta sieć kubiczna jest kombinacją dwóch *plaskocentrycznych*.

Ryc. 39 wreszcie przedstawia trzeci typ sieci *przestrzennie centrycznej*. Taką budowę posiadają sól, potas, chrom, żelazo i wolfram.

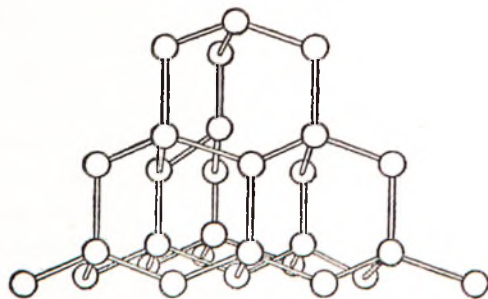
**Inne typy sieci.** Większość substancyj krystalizuje w mniej prostych formach, wobec czego posiada znacznie bardziej złożoną budowę. Wiazania budowy *diamentu* przedstawia ryc. 41.



Ryc. 40. Ostateczna struktura kryształu soli kamiennej.



Układ atomów w kryształe kwaśnego fluorku potasowego okazuje ryc. 42; mamy tu w rozszerzonej sieci dwa atomy fluoru na jeden atom wodoru i jeden potasu. Ryc. 43 wreszcie okazuje rozmieszczenie grup atomów w kryształe jodku cynowego; mamy tu cztery atomy jodu na jeden atom cyny.

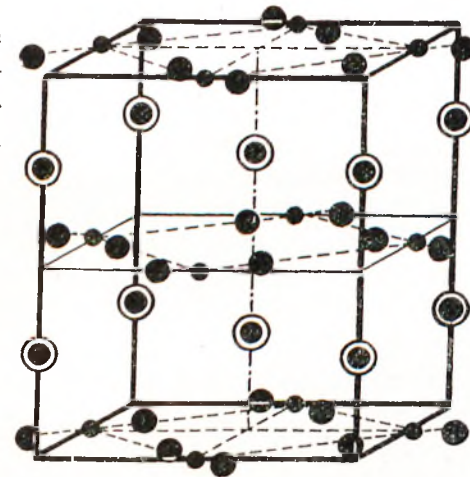


Ryc. 41. Ostateczna struktura diamentu.

atomów, jak w chlorku sodowym. Przeciwnie znajdujemy, że atomy węgla i wodoru ułożone są grupami odrębnymi, przy czem każda grupa składa się z sześciu atomów węgla i sześciu atomów wodoru. Podobnie jest w naftalenie, innym »węglowodorce«; spotykamy tu grupy złożone z 10 atomów węgla i 8 atomów wodoru. Podobne rozgrupowanie atomów wykryto w wielu kryształach substancji nieorganicznych, jak siarka i dwutlenek krzemu.

Ostatnie substancje oznaczono nazwą *nie-polarnych*, ponieważ, jak później zobaczymy, różnią się one całkowicie swem chemicznym zachowaniem od substancji polarnych, jak chlorek sodowy. Jednostkowe grupy atomów w obrębie kryształu zwiemy cząsteczkami, i znajdujemy, że te same cząsteczki istnieją również jako odrębne jednostki po przejściu danej substancji w stan ciekły (przez stopienie lub rozpuszczenie), lub w stan pary (przez sublimację). Względny ciężar takiej cząsteczki, będący sumą ciężarów atomowych pierwiastków, wchodzących w jej skład, w skali tlen = 16, jest jednym z najważniejszych czynników teorii chemicznej, jak to rozwinie szczegółowo w jednym z dalszych rozdziałów. Tak określony ciężar zwiemy *ciężarem cząsteczkowym* substancji.

W związku z pojęciem odrębnych grup atomów, zwanych cząsteczkami, musimy poruszyć tu dwa punkty. W pierwszym chodzi o to, że jakkolwiek kryształy substancji polarnych takich, jak chlorek sodowy, nie zawierają w rzeczywistości cząsteczek, jako odrębne jednostki, badanie par takich substancji



Ryc. 42. Kwaśny fluorek potasowy. Kółka z obwódką przedstawiają atomy potasu; czarne większe, atomy fluoru. Prawdopodobne położenie atomów wodoru wskazują kółka mniejsze.



w wysokich temperaturach okazuje jednak, że określona asocjacja atomów może zachodzić także u tej klasy związków. W parze chlorku sodowego np. mamy do czynienia z oddzielnymi cząsteczkami, złożonymi z jednego atomu sodu i jednego atomu chloru. W kryształach zatem istnieją te cząsteczki, jeśli nie rzeczywiście, to w stanie potencjalnym, i stąd mówi się pospolicie o ciężarze cząsteczkowym chlorku sodowego, określając go jako sumę  $\text{Na} = 23,00$  i  $\text{Cl} = 35,46$  liczbą 58,46, chociaż termin ten nie ma ścisłego znaczenia, wyjąwszy gdy związek ten jest w stanie gazowym.

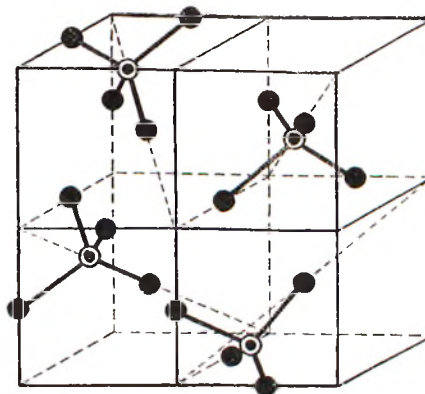
Drugi punkt zasada się na tem, że u wielu pierwiastków w stanie gazowym, jak wodór, tlen, azot i chlor, atomy tych pierwiastków są w zwykłych warunkach ciśnienia i temperatury zawsze zasocjowane w grupy, podpadające również pod pojęcie cząsteczek. Np. cząsteczka wodoru gazowego składa się z 2 atomów wodoru, a ciężar cząsteczkowy wodoru w skali tlen  $= 16$ , wynosi 2,016. Cząsteczka tlenu składa się także z dwu atomów, ciężar cząsteczkowy tlenu jest więc dwa razy większy od jego ciężaru atomowego, a mianowicie 32. Atomy kojarzą się jednak nie zawsze w grupy tylko z dwu atomów złożone. W parze fosforu w temperaturze niskiej istnieją cząsteczki złożone z czterech jednakowych atomów, w parze siarki zaś spotykamy cząsteczki aż ośmioatomowe. Z drugiej strony niektóre pierwiastki, jak argon składają się z atomów całkiem oddzielnych i o ile definiujemy cząsteczki, jako najmniejsze jednostki substancji w stanie gazowym, wówczas dla takich pierwiastków atom jest zarazem cząsteczką.

Opis metod, służących do oznaczania ciężarów cząsteczkowych, oraz należyty wykład tego pojęcia nastąpi w jednym z dalszych rozdziałów (Rozdział XI).

**Liczba atomów w jednym gramo-atomie.** Oznaczywszy na podstawie badania struktury sieci pierwiastka w stanie krystalicznym, typ i rozmiary zasadniczego wzoru, który obejmuje poszczególne atomy, znając nadto gęstość kryształu, łatwo obliczyć, ile atomów liczy jeden gramo-atom pierwiastka, a następnie istotny ciężar pojedynczego atomu w każdym poszczególnym wypadku. Wobec tego jednak, że nie podaliśmy jeszcze ostatecznego uzasadnienia wartości ciężarów atomowych, zamieszczonych w tabelicy na str. 45, musimy dyskusję także tego ważnego punktu odłożyć do dalszych rozdziałów.

*Ćwiczenia.* 1. Potrzeba 75 kaloryj do ogrzania 100 g pierwiastka w stanie stałym o  $1^{\circ}$ . Jaki jest ciężar atomowy pierwiastka?

2. Analiza wykazała, że chlorek platynowy zawiera 48,8 cz. cięż. platyny



Ryc. 43 Jodek cynowy. Kółka z obwódką przedstawiają atomy cyny; czarne kółka wskazują położenie atomów jodu.

w połączeniu z 35,46 cz. cięż. chloru. Ciepło właściwe platyny wynosi 0,324. Jaki jest jej ciężar atomowy?

3. 65,37 cz. cięż. cynku i 70,92 cz. cięż. chloru są sobie chemicznie równoważne. Ciepło właściwe cynku jest 0,093. Jaki jest jego ciężar atomowy?

4. Odciać na papierze milimetrowym na jednej osi ciepło właściwe, a na drugiej ciężar atomowy następujących pierwiastków:

Pierwiastek	Li	C	Na	P	K	Fe
Ciepło własc.	0,937	0,460	0,290	0,202	0,166	0,112

Pierwiastek	Br	Ag	Au	U
Ciepło własc.	0,084	0,054	0,031	0,028

Połączyć odnalezione punkty linią. Jakie jest równanie otrzymanej krzywej? Odczytać z krzywej przypuszczalne wartości ciepła właściwego dla następujących pierwiastków: Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg.

5. Jaki związek istnieje między teorią atomową, a *a)* prawem stałości stosunków, *b)* prawem wielokrotności stosunków?

## ROZDZIAŁ V.

### SYMBOLE, WZORY I RÓWNANIA

Rozwinąwszy w zarysie pojęcie stosunków połączeniowych i ciężarów atomowych, możemy obecnie okazać doniosłe praktyczne zastosowania tych pojęć w chemji.

Z poprzednich rozdziałów wynika, że zupełny opis przemiany chemicznej może być bardzo zawiły. Biorąc np. stosunkowo prostą reakcję między chlorem sodowym i azotanem srebra (str. 23) należałoby powiedzieć, że chlorek sodowy złożony z jednego ciężaru atomowego chloru i sodu, reaguje z azotanem srebra złożonym z jednego ciężaru atomowego srebra i azotu oraz trzech ciężarów atomowych tlenu i daje chlorek srebra, złożony z chloru i srebra po jednym ciężarze atomowym każdego, oraz azotan sodu, w którego skład wchodzi po jednym ciężarze atomowym sodu i azotu, oraz trzy ciężary atomowe tlenu. Taki opis, choć zawierający wszystkie fakty i pod względem ilościowym zupełny, byłby ciężki i niejasny.

**Symbole i wzory.** Chcąc przedstawić reakcję chemiczną w postaci przejrzystej, dającej się odrazu ująć, używa chemik pewnych *symboli*, wprowadzonych najpierw przez Berzeliusza. A zatem np. jeden ciężar atomowy (107,88) srebra (argentum) przedstawia literami Ag, a jeden ciężar atomowy (16) tlenu (oxygenium) literą O i t. d. Innemi słowy *symbol* pierwiastka oznacza jednostkowy ciężar chemiczny (ciężar atomowy) danego pierwiastka. Nazwy pierwiastków zaczynają się nieraz od tej samej litery początkowej, przeto używa się często celem odróżnienia, dwóch liter. C np. przedstawia jeden ciężar atomowy (12 cz.) węgla, Ca ciężar atomowy (40,07) wapnia, Cl przedstawia 35,46 części chloru. Ponieważ nazwy pierwiastków są w różnych językach różne, opieramy się przy tworzeniu symboli najczęściej na języku łacińskim. Symbol Cu dla miedzi pochodzi od łacińskiego *c u p r u m*, podobnie Fe dla żelaza od (łac.) *f e r r u m*, Hg dla rtęci od (łac.) *h y d r a r g y r u m*. Z niemieckiego wzięto symbole Na dla sodu (*n a t r i u m*) i K dla potasu (*k a l i u m*). Symbole są międzynarodowe. Całko-

wita lista symboli, uznanych w chemji, znajduje się w tablicy ciężarów atomowych, wydrukowanej na okładce tej książki.

Skład każdego związku można teraz wyrazić, pisząc obok siebie odnośne symbole wraz z dodaniami obok poniżej liczbami całkowitemi, o ile są różne od jedności, przez które ciężary atomowe są pomnożone. Chlorek sodu np. oznacza się symbolami  $\text{NaCl}$  ( $= 23$  sodu na  $35,46$  chloru), azotan srebra  $\text{AgNO}_3$  ( $= 107,88$  srebra,  $14,01$  azotu i  $3 \times 16$  tlenu). Takie wyrażenie złożone ze symbolów, zwie się wzorem. Tlenek magnetyczny żelaza zawiera żelaza  $167,52$  i tlenu  $64$  części (str. 77). To jest równoważne  $3 \times 55,84$  żelaza i  $4 \times 16$  tlenu. To znów równoważne jest, w symbolach  $3 \times \text{Fe}$  i  $4 \times \text{O}$ . W ten sposób dochodzimy do wzoru  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Prostszy przypadek stanowi siareczek żelazawy: żelaza  $55,84$  i siarki  $32,06$ , czyli w symbolach,  $\text{FeS}$ . Zaleca się czytelnikowi, by na zasadzie skondensowanych określić różnych reakcyj, zawartych w poprzednich rozdziałach, opracował wzory, występujących tam związków i wypisał je sobie. Musimy zwrócić uwagę w szczególności na to, że wzór, jeśli ma być logiczny, musi przedstawiać także jednostkową ilość substancji w stanie gazowym, t. zn. jej ciężar cząsteczkowy (str. 56). Wzór  $\text{HCl}$  ( $1,008 + 35,46 = 36,468$ ) np. jest poprawny, gdyż cząsteczka substancji  $\text{HCl}$  w stanie gazowym zawiera po jednym atomie wodoru i chloru. Wzór tlenu gazowego ze względu na asocjacje dwu atomów tlenu w cząsteczce, musimy pisać  $\text{O}_2$ . Wprawdzie połowa z tego może wchodzić w związki,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$ , i t. p., lecz gdy tlen jest w stanie gazowym, sam jeden, wówczas wzór jego musi przedstawiać podwójny ciężar atomowy (patrz str. 57). Podobnie wzór dla wodoru gazowego jest  $\text{H}_2$  ( $2 \times 1,008 = 2,016$ ). *Wzór każdego związku lotnego musi przedstawiać jednostkowy ciężar chemiczny, t. zn. ciężar cząsteczkowy.* Jeśli substancja nietłwo daje się przeprowadzić w parę, jej jednostka chemiczna nie może być bezpośrednio zmierzona i wówczas w braku jakichkolwiek danych, uzyskanych metodami pośrednimi używamy wzoru najprostszego.

Później dowiemy się, że istnieją dwie substancje nie zawierające poza tlenem nic więcej i że każda niejako jest związkiem pierwiastka z samym sobą. Ich wzory cząsteczkowe są  $\text{O}_2$  (tlen) i  $\text{O}_3$  (ozon). Natomiast  $\text{O}$ ,  $2\text{O}$ ,  $3\text{O}$  określałoby różne ilości substancji  $\text{O}$ , gdyby taka substancja była znana, i  $\text{O}$  przedstawiałoby substancję złożoną wprawdzie z tlenu (pierw.) lecz odmienną od tlenu (gazu) lub ozonu.

**Informacje zawarte w każdym wzorze.** Wzór zawiera w skróconej formie szereg wiadomości. Podaje on:

1. Pierwiastki, wchodzące w skład substancji;
2. Stosunki ciężarowe tych pierwiastków;
3. Całkowitą jednostkę ciężarową (ciężar cząsteczkowy) substancji.

Te fakty możemy z każdego wzoru odczytać.

Otrzymawszy np. wzór bezwodnika węglowego  $\text{CO}_2$  patrzymy do tablicy ciężarów atomowych i znajdujemy, że  $\text{C} = 12$  cz. cięż. węgla a  $\text{O}_2 = 2 \times 16$  cz. cięż. tlenu. Stosunek ciężarowy pierwiastków w tym związku równa się zatem  $12,00$  węgla na  $32$  tlenu. Ciężar całkowity (ciężar cząsteczkowy) wynosi  $12,00 + 32 = 44,00$ .



**Wyprowadzenie wzoru z dat eksperymentu.** W skondesowanych określeniach rozdziałów poprzednich, podane tam liczby stanowią gotowe już wielokrotności ciężarów atomowych, nie trudno więc dorobić do nich wzory. Zobaczmy obecnie, jak dochodzi się do wzoru z ciężarów, otrzymanych w doświadczeniu.

Badanie doświadczalne składu tlenku miedziowego (str. 35) wykazało stosunek: miedzi 85 na 21 tlenu. Wzór powinien wyrażać ten sam stosunek we wielokrotnościach ciężarów atomowych. Jeśli podzielimy każdą z powyższych liczb przez odnośne ciężary atomowe, iloraz wskaże przez jaką liczbę należy ciężar atomowy pomnożyć. Ciężar atomowy miedzi  $\text{Cu} = 63,57$  tlenu  $\text{O} = 16$ .  $85 : 63,57 = 1,3$ , zaś  $21 : 16 = 1,3$ . Stosunek miedzi do tlenu w tlenku miedziowym  $\frac{85}{21}$  zamieniamy na  $\frac{63,57 \times 1,3}{16 \times 1,3}$ .

Ten stosunek musi być jednak wyrażony w całkowitych wielokrotnościach ciężarów atomowych. W tym celu podzielmy licznik i mianownik przez 1,3 a otrzymamy  $\frac{63,57 \times 1}{16 \times 1}$ .

Wstawiając obecnie zamiast ciężarów atomowych symbole, dostaniemy stosunek  $\frac{\text{Cu} \times 1}{\text{O} \times 1}$ . A zatem wzór tlenku miedziowego jest  $\text{CuO}$ .

Stosując ten sam proceder w przypadku tlenku cynowego (str. 11) otrzymamy:

$$\frac{\text{Cyna}}{\text{Tlen}} = \frac{100}{26,9} = \frac{118,7 \times 0,843}{16 \times 1,681} = \frac{118,7 \times 1}{16 \times 2} = \frac{\text{Sn} \times 1}{\text{O} \times 2} \quad \text{czyli } \text{SnO}_2.$$

W ten sam sposób postąpimy, gdy skład substancji podany jest w procentach. Biorąc jako przykład siarczan sodowy, opracujemy go w następujący sposób:

Pierwiastek	Zawartość w %	C. at.	Iloraz	Dzielnik	Wzór
Sód . . . . .	32,43	23 ×	1,41	0,705	Na × 2
Siarka . . . . .	22,55	32 ×	0,705	0,705	S
Tlen . . . . .	45,02	16 ×	2,814	0,705	O × 4

Wzór zatem jest  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Wzory otrzymane tą arytmetyczną metodą, noszą nazwę *wzorów empirycznych*. Przedstawiają one poprawne stosunki atomowe, wchodzących w skład związku pierwiastków, lecz w możliwie najmniejszych wielokrotnościach ciężarów atomowych. W wielu wypadkach jednak musimy wzór empiryczny substancji pomnożyć przez 2 lub 3 lub inną całkowitą liczbę, żeby otrzymać rzeczywisty wzór cząsteczkowy. Kilka przykładów przedyskutujemy później.

**Druga metoda.** Gdy jest podany ciężar cząsteczkowy substancji (lecz tylko wtedy), można zastosować inną prostszą metodę. Wyjaśnimy to także na przykładzie.

Ciężar cząsteczkowy cyjanu wynosi 52,02, a skład procentowy węgla 46,08%, azotu 53,92%. Jaki jest wzór cyjanu?

Skoro 46,08% substancji przypada na węgiel, to 1 gramocząsteczka zawiera  $52,02 \times 46,08/100 \text{ g} = 23,97 \text{ g}$  węgla. Lecz 1 gram-atom węgla = 12,00 g. Przeto 1 gramocząsteczka substancji zawiera  $23,97/12,00$ , czyli praktycznie 2 g. at. węgla. A zatem każda cząsteczka zawiera 2 atomy węgla.

Podobnież, skoro 53,92% substancji stanowi azot, 1 gr. cząsteczka zawiera  $52,02 \times 53,92/100 \text{ g.} = 28,04 \text{ g.}$  azotu. Lecz 1 g. atom azotu = 14,008 g. 1 g. cząst. substancji zawiera przeto  $28,04/14,008$ , to znaczy prawie 2 g. atomy azotu. A zatem każda cząsteczka zawiera dwa atomy azotu.

Cząsteczkowy wzór cyjanu jest więc  $\text{C}_2\text{N}_2$ .

**Równania.** Jesteśmy obecnie w możności dokonać uproszczenia skondensowanych określeń, których używaliśmy dotąd do przedstawienia substancyj, oraz ich ilości, biorących udział w reakcjach chemicznych. I tak np. określenie na str. 12, po wprowadzeniu symboli, przyjmie postać następującą: Żelazo ( $4 \times 55,84$ ) + tlen ( $3 \times 32$ )  $\rightarrow$  Tlenek żelazowy (319,36) czyli:  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Reakcja chemiczna, wspomniana na początku rozdziału, wyrazi się w prostszy sposób tak:



To wyrażenie zawiera wszystko, co wypowiedziano poprzednio całemi słowami. Strzałka wskazuje, że materiały wymienione po lewej stronie przechodzą podczas przemiany chemicznej w materiały po stronie prawej. Tego rodzaju symboliczne wyrażenie nazywamy *równaniem*.

Zwróci to zapewne uwagę, że w pierwszym równaniu użyliśmy formy  $4\text{Fe}$  przed połączeniem, natomiast  $\text{Fe}_2$  (w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) po nim. Powody takiego postępowania poznamy jasno później. Narazie niech wystarczy uwaga, że  $4\text{Fe}$  oznacza cztery oddzielne ciężary atomowe żelaza, tak samo jak  $3\text{Fe}_2\text{O}_3$  trzy oddzielne *ciężary wzorcowe* tlenku żelaza. Ta sama substancja żelazo może wystąpić, stosownie do żadanego stosunku, jako  $5\text{Fe}$  lub  $8\text{Fe}$  w innych równaniach. Lecz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jest grupą 5 atomów złączonych chemicznie. Substancja tlenek żelazowy nie zawiera nigdy ani mniej ani więcej tylko 2 ciężary atomowe pierwiastka żelaza i jej wzór jest niezmienny. Otóż liczby całe wyrażające niezmienną ilość ciężarów atomowych, wchodzących w skład danego związku piszemy po symbolach u dołu, natomiast współczynniki zmieniające się, zależnie od użycia substancji do takiej lub innej reakcji, kładziemy przed wzorem. Współczynnika 1 nie pisze się.

Pisząc w powyższy sposób wzory chemiczne rzędem obok siebie, chcemy okazać, że układ po lewej stronie, złożony z pewnych substancyj o znanym składzie i własnościach, jest w warunkach doświadczenia nietrawny i przemienia się w układ po prawej stronie, którego natura jest również znana. Materiały po obu stronach różnią się istotnie, gdyż przedstawiona przemiana jest przemianą chemiczną. Jest więc poniekąd anomalją, że zazwyczaj używa się znaku  $=$  dla połączenia dwu szeregów rzeczy, różniących się w sposób istotny od siebie. Jeszcze większą anomalją jest nazywać to równanie chemicznem, gdyż

właśnie z punktu chemicznego biorąc, należałoby różnicę między oboma stronami jak naj-silniej podkreślić. Wszak przedstawia on dwa szeregi rzeczy chemicznie nie podobnych, lecz różnych. Fizyczne własności obu szeregów substancji są również całkowicie odmienne. Pod jednym względem materiały po obu stronach są zgodne a mianowicie pod względem swych mas. Jestto jednak jedynie przykład prawa zachowania materji, zbyt cennym jest więc uwydatniać to za każdym razem zapomocą formy w jakiej zwykle piszemy równanie. Można przyjąć, że równość mas zachodzi przy wszystkich przemianach chemicznych, jak długo nie zostanie odkryty przypadek przeciwny. Przedewszystkiem jednak należy pamiętać, że równanie chemiczne nie jest równaniem algebraicznym; nie podlega ono prawidłom algebry. Jest ono krótkim opisem układu przed przemianą chemiczną i po jej dokonaniu się, określa składniki układu pod względem jakościowym i ilościowym przy pomocy symboli i wzorów chemicznych.

**Układanie równań.** Przy pisanii równań można odróżnić *cztery stopnie*:

1. Ustalenie w doświadczeniu, jakie były substancje wyjściowe oraz produkty reakcji.
2. Poznanie wzorów cząsteczkowych każdej substancji.
3. Zestawienie szkieletu równania z wzorów cząsteczkowych substancji wyjściowych po lewej a produktów reakcji po prawej stronie.
4. Uzgodnienie równania.

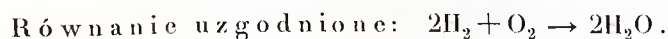
Na przykład:

1) Gdy wodór łączy się z tlenem powstaje woda.

2) Wzory cząsteczkowe są  $H_2$ ,  $O_2$  i  $H_2O$ .

3) Szkielet równania:  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ .

4) Zgodnie z prawem zachowania mas liczba ciężarów atomowych (lub atomów) każdego pierwiastka musi być ta sama przed i po reakcji. W równaniu szkieletowym widzimy dwa ciężary tlenu po lewej, natomiast jeden tylko po prawej stronie, zamiast także dwóch. Mając  $O_2$  ( $2 \times 16$  cz.) mamy ilość tlenu, wystarczającą do wytworzenia  $2H_2O$ , zawierających  $2 \times 16$  części tlenu. Lecz to znów wymaga do uzgodnienia równania  $2H_2$ . Ostateczne przeto równanie będzie:



Zauważyć trzeba, że do uzgodnienia obu stron nie wystarczy napisać  $H_2 + O \rightarrow H_2O$ , gdyż każdą substancję należy przedstawić jej wzorem cząsteczkowym, który w przypadku tlenu jest  $O_2$  ( $= 32$  g). Wyrażając to w atomach i cząsteczkach należy pamiętać, że każdy wzór musi przedstawiać jedną cząsteczkę, a cząsteczki tlenu zawierają po 2 atomy. Z drugiej strony nie możemy wziąć mniej niż jedną cząsteczkę tlenu. Mogąc jednak wziąć więcej niż jedną cząsteczkę wodoru, wzięliśmy 2 cząsteczki tej substancji. Spółczynniki przed wzorami wymnażają *cały* wzór.  $2H_2O$  odpowiada  $2(H_2O)$ , czyli dwóm całym cząsteczkom wody.

**Uzgadnianie równań.** Umiejętność poprawnego uzgadniania równań nabywa się tylko przez praktykę. Weźmy jeszcze przypadek rdzewienia żelaza. Mamy

tu trzy substancje: żelazo (Fe), tlen ( $O_2$ ) i tlenek żelazowy ( $Fe_2O_3$ ). Szkielet równania będzie:



Nie wolno nam zmieniać wzorów, lecz możemy dobrać współczynniki przed wzorami tak, by liczby ciężarów atomowych były równe po obu stronach. Dobrą regułą jest wybrać najbardziej złożony wzór i od niego rozumować wstecz. Tutaj wzorem takim jest  $Fe_2O_3$ . By dostać 3 atomy tlenu, musimy oczywiście wziąć  $3O_2 (=60)$ . To da nam  $2Fe_2O_3$ . Ostatnie zaś wymaga  $4Fe$ :



Student uzyska wiele wprawy w układaniu równań, gdy wróci do podanych w poprzednich ustępach reakcji chemicznych i na podstawie skondensowanych określeń tych reakcji, oraz wziętych z tablicy na końcu książki ciężarów atomowych i symboli, skonstruuje w każdym przypadku poprawne równanie chemiczne.

#### Obliczenia.

Jak widzieliśmy (str. 60) wzór wyraża skład substancji w ciężarach atomowych, jako jednostkach. Poznaliśmy w jaki sposób oblicza się wzór z dat doświadczenia (str. 61). Musimy obecnie przedstawić kilka możliwości zużytkowania informacji, zawartych we wzorze.

**Obliczenie składu ze wzoru. Ciężar wzorcowy.** By określić skład jakiejś substancji na podstawie jej wzoru, np. chloranu potasu,  $KClO_3$ , wyszukamy najpierw ciężary atomowe pierwiastków. Znajdujemy  $K = 39,1$  cz. potasu,  $Cl = 35,46$  cz. chloru i  $O_3 = 3 \times 16$  czyli 48 cz. tlenu. Stosunki ilościowe są więc  $39,1 : 35,46 : 48$ . Jaki jest stosunek tlenu do potasu i chloru razem wziętych? Jest on:  $48 : (39,1 + 35,46)$  czyli  $48 : 74,56$  czyli  $1 : 1,55$ .

Sumę ciężarów atomowych pierwiastków, przedstawionych we wzorze, zwiemy *ciężarem wzorcowym*. Wynosi on dla chloranu potasowego np.,  $39,1 + 35,46 + 48 = 122,56$ .

**Znaleźć skład procentowy.** Chloran potasu zawiera potas, chlor i tlen w stosunku:  $39,1 : 35,46 : 48$  — przyczem całość wynosi 122,56. Stąd zawartość potasu w procentach wynosi

$$\frac{39,1}{122,56} \times 100, \text{ czyli } 31,9\%; \text{ chloru } \frac{35,46}{122,56} \times 100 \text{ czyli } 28,9\%; \text{ a tlenu } \frac{48}{122,56} \times 100, \text{ czyli } 39,1\%.$$

Stosując regułę proporcji, obliczamy dla potasu  $122,56 : 39,1 = 100 : x$ , gdzie  $x$  przedstawia zawartość potasu w procentach.

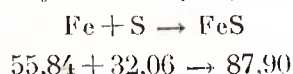


**Obliczanie przy pomocy równań.** Często pragniemy dowiedzieć się, ile produktu można otrzymać z podanego ciężaru potrzebnych materiałów, lub jak wiele materiału potrzeba do otrzymania żądanej ilości produktu. Na przykład, ile siarczku żelazawego otrzymać można ze 100 g żelaza? Przyjmujemy, że potrzebną do tego celu siarkę mamy w dostatecznej ilości.

By uniknąć zwykle popełnianych błędów, należy się trzymać ściśle następujących reguł:

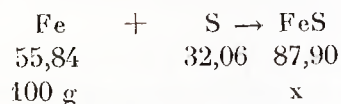
1. *Wypisać równanie:*  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ .

2. *Umieścić pod każdym symbolem ciężar, który on przedstawia:*



3. *Przeczytać tak rozwinięte równanie.* W tym wypadku się czyta: 55,84 cz. żelaza łączy się z 32,06 cz. siarki i dają 87,90 cz. siarczku żelazawego.

4. *Przeczytać ponownie zagadnienie:* »Ile siarczku żelazawego otrzymać można ze 100 g. żelaza?« Uczyniwszy to podpisać ilość daną w zagadnieniu (100 g. żelaza) pod wzorem poszukiwanej substancji. Potem zwrócić uwagę na to, o którą substancję zagadnienie pyta (ilość siarczku żelazawego) i położyć x pod wzorem tej substancji:



5. *Odczytać zagadnienie, ułożone w tablicę:*

55,84 cz. żelaza daje 87,90 cz. siarczku żelazawego, zatem 100 g. żelaza da x g. siarczku żelazawego.

6. *Ułożyć w tym samym porządku proporcję (lub patrz niżej):*

$$55,84 : 87,90 = 100 : x = (157,4 \text{ g.})$$

Jeśli tablicę w myśl reguły 4 ułożono poprawnie, ustawienie proporcji jest czynnością czysto mechaniczną. Warto tu zauważyć, że z trzech wielkości, danych w równaniu rozwiniętym użyliśmy tylko dwóch.

6a. *Inna metoda.* Przy punkcie 6 możemy również powiedzieć: Jeśli 55,84 g. żelaza daje 87,90 g. siarczku żelazawego, 1 g. żelaza da  $\frac{87,90}{55,84}$  (= 1,574 g.) siarczku żelazawego. Jeśli zatem 1 g. żelaza daje 1,574 g. siarczku żelazawego, 100 g. żelaza da  $100 \times 1,574$  (= 157,4) siarczku żelazawego.

**U w a g i.** Przy rozwiązywaniu ćwiczeń na końcu rozdziału strzec się należy trzech rodzajów błędów, popełnianych zwykle przez początkujących.

1. Zwalczać dążność przyjmowania symboli np. Fe i S za »1 część« żelaza lub siarki. Symbole zastępują w każdym przypadku jednostkę che-

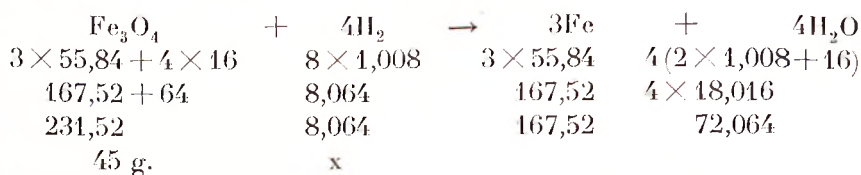
miezną, czyli ciężar atomowy, czyli atom, — a więc w tym przypadku zajmują miejsce 55,84 »część« wzgl. 32,06 »część«.

Postępować według reguł wyżej wyłożonych. Kto raz obeznał się ze sposobem rozwiązywania takich zagadnień, temu zastosowanie powyższych reguł zajmie ledwie kilka sekund. Chemik czyni to prawie automatycznie. Początkujący zaś zawsze sądzi, że może się obejść bez tych reguł i potem robi pomyłki. Napisanie równania w postaci rozwiniętej i odczytanie z jego pomocą zagadnienia, są dla dobrego rozwiązania najistotniejsze.

3. Często błąd wynika z niedbałego przeczytania zagadnienia i ustawienia równania na o d w r ó t.

*Inny przykład.* Ile trzeba wodoru do zredukowania 45 g. magnetycznego tlenku żelaza na żelazo metaliczne?

Stosując podane reguły, dostajemy równanie rozwinięte:



Zwracamy uwagę, że ciężary atomowe pomnożono przez indeksy, np.  $\text{Fe}_3 = 3 \times 55,84$ , a ciężary wzorcowe przez współczynniki, stojące przed wzorami np.  $4\text{H}_2\text{O} = 4 \times 18,016$ .

Proporcja  $231,52 : 8,064 = 45 : x (= 1,57)$  daje odpowiedź: 1,57 g. wodoru.

Stosując drugą metodę (str. 65), rozumiemy w ten sposób. Jeśli do redukcji 231,52 g. tlenku magnetycznego potrzeba

8,064 g. wodoru, 1 g. wymagać będzie  $\frac{8,064}{231,52}$  g. (= 0,035 g.) wodoru, zatem 45 g.  $45 \times 0,035$  g. (= 1,57 g.) wodoru.

*Ćwiczenia.* 1. Z danych na str. 11 i ciężarów atomowych, obliczyć wzór tlenku ołowiowego.

2. 1 g. sodu spala się w tlenie i wytwarza 1,7 g. tlenku. Jaki jest empiryczny wzór ostatniego? Wziąć pod uwagę str. 74.

3. Jaki jest wzór tlenku rtęciowego, jeśli wiadomo, że 26 g. tego tlenku przy ogrzewaniu wytwarza 1 g. tlenu?

3. Jakie są wzory substancyj, których skład jest następujący:

I.	II.	III.
Magnez . . . 25,57%	Sód . . . . 32,43%	Potas . . . . 26,585%
Chlor . . . . 74,43%	Siarka . . . . 22,55%	Chrom . . . . 35,390%
	Tlen . . . . 45,02%	Tlen . . . . 38,025%

5. Jaki jest skład procentowy substancyj posiadających następujące wzory:



6. Ile rtęci da się otrzymać z 120 g. tlenku rtęciowego  $\text{HgO}$ ?
7. Ile tlenku rtęciowego trzeba do otrzymania 20 g. tlenu?
8. Ile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da się otrzymać z 10 g. tlenu?
9. Ile srebra zawiera 100 g. chlorku srebra, zanieczyszczonego w 33% piaskiem?
10. Jaki jest skład procentowy siarczynu ceru  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , pięciochlorku fosforu  $\text{PCl}_5$  i chlorku amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?
11. Ile wodoru potrzeba do zredukowania 100 g. chlorku żelazowego  $\text{FeCl}_3$  na chlorek żelazawy  $\text{FeCl}_2$ ?
12. Gips jest związkim wody i siarczynu wapnia  $\text{CaSO}_4$ . Jeśli 6 g. gipsu traci przy ogrzewaniu 1,256 g. wody, jaki jest wzór związku?
13. Ile tlenu potrzebaby do spalenia 100 g. benzenu ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) na bezwodnik węglowy  $\text{CO}_2$  i wodę?
14. Ile tlenu uwolniłoby się przy zamianie 50 g. dwutlenku manganu  $\text{MnO}_2$  na hausmanit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ?
15. Jakie są empiryczne wzory substancyj, posiadających następujący skład procentowy?

I.	II.	III.
Wapń . . . 38,72%	Węgiel . . . 77,34%	Węgiel . . . 71,96%
Fosfor . . . 20,00%	Wodór . . . 7,58%	Wodór . . . 6,72%
Tlen . . . 41,28%	Azot . . . 15,08%	Tlen . . . 21,32%

16. Podać skład procentowy nitrobenzenu, gdy na 58,53 cz. węgla przypada 4,07 cz. wodoru, 11,39 cz. azotu i 26,01 cz. tlenu; obliczyć jego wzór empiryczny?

17. Ciężar cząsteczkowy naftalenu wynosi 128,18. Zawiera on 93,66% węgla i 6,34% wodoru. Jaki jest jego wzór cząsteczkowy?

## ROZDZIAŁ VI.

### T L E N

Rozpoczynamy bardziej systematyczną naukę chemji od tlenu, gdyż jest to jedna z najciekawszych i najużyteczniejszych substancyj. Tlen jest czynną substancją powietrza. Od niego zależy nasze życie, gdyż w braku niego dusimy się, od niego użyteczne ciepło, gdyż bez niego nie palilby się węgiel, ani drzewo lub gaz, od niego zależy nawet światło, o ile wytwarzamy je przy użyciu oliwy, gazu lub świecy.

Musimy wiedzieć, z którymi substancjami, używanymi w pracowni, może się on łączyć, a na które nie działa. Znajomość tych rzeczy wskaże nam, jak w przyszłości pracować bez przeszkody ze strony tlenu w powietrzu, oraz wyjaśni, czy tlen wziął udział w pewnym doświadczeniu, czy nie.

Zajmiemy się kolejno: 1) *historją* pierwiastka 2) tem, jakie materiały zawierają tlen (występowanie), 3) jak go można otrzymać w stanie czystym (*otrzymywanie*) 4) jakie są jego własności fizyczne specyficzne, jako substancji, 5) jaką rolę odgrywa w przyrodzie i pracowni (własności chemiczne). Klasyfikacja faktów, dotyczących tej i innych substancyj, według powyższych pięciu punktów jest coprawda nieco mechaniczna, lecz ma tę zaletę, że umożliwia czytelnikowi szybkie znalezienie każdej potrzebnej informacji.

Do tych pięciu punktów student może dodać z korzyścią szósty, mianowicie *zastosowanie*. To powiąże pierwsze pięć punktów automatycznie ze sobą i ożywi sam przedmiot przez uwydatnienie jego znaczenia poza pracownią. Substancja wciągnięta zostaje na usługi człowieka raz dzięki swym własnościom fizycznym, innym razem znowu dzięki własnościom chemicznym. Jak wielkie może być jej zastosowanie zależy od obfitości i dostępności jej źródeł, oraz łatwości otrzymywania i oczyszczenia. Temi to właśnie względami kierowano się najczęściej przy pionierskich pracach badawczych nad substancjami. Gdy przeto znamy zastosowanie substancji i *rozumiemy dokładnie*, dlaczego daje się zastosować w poszczególnych wypadkach, zaznajamiamy się temsamem automatycznie z chemją tej substancji.

**Historja tlenu.** Podczas gdy wiele substancyj mniej łatwych do otrzymania, niż tlen, znano od wielu stuleci jako odrębne substancje, z tlenem stało się to dopiero pod koniec osiemnastego stulecia. Powodem tego było, że gazy są

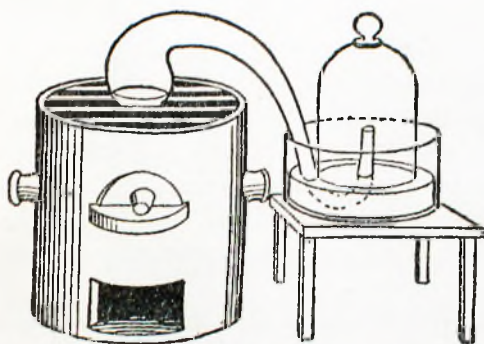


trudniej uchwytne i trudniej je oddzielać, niż ciała stałe i ciecze. Tem się też tłumaczy bardzo powolny postęp badań nad gazami.

Leonardo da Vinci (1452-1519), podobno pierwszy w Europie wspomina o dwu różnych gazach w powietrzu atmosferycznym. Mayow (1669) zmierzył zawartość tlenu w powietrzu i opisał obszernie jego rolę przy paleniu się, rdzewieniu, wyrobie octu i oddychaniu, lecz nie otrzymał tlenu w stanie czystym. Hales (1731) otrzymał go, ogrzewając saletrę i zmierzył ilość, dającą się w ten sposób otrzymać, lecz nie zauważył jego obecności w powietrzu. Bayen (kwiecień 1774) otrzymał go poraz pierwszy przez ogrzewanie tlenu rtęciowego. Priestley (angielski minister niekonformowany, zajmujący się w wolnych chwilach doświadczeniami chemicznymi) interesował się szczególnie gazami, które wywiązywały się przy ogrzewaniu różnych materiałów. Jego metoda badania była następująca: Napelniał rtęcią wydłużoną banię szklaną (ryc. 44); odwracał dnem do góry i wstawiał do wanny z rtęcią. Wprowadzał następnie do wnętrza banię badaną substancję, a gdy wypłynęła na powierzchnię rtęci, wystawiał ją tam na działanie promieni słonecznych, skupionych z pomocą wielkiej soczewki. Priestley odkrył (sierpień 1774), że materiał, znany wówczas pod nazwą »Mercurius calcinatus per se« (tlenek rtęciowy) dawał wielką ilość gazu, czyli »powietrza« jak on to nazywał. Całkiem nieumyślnie, jak sam przyznaje, wetknął do tego gazu palącą się świecę i zdumiony został niezwykłym blaskiem płomienia. Nie przypuszczał jednak, że odkryty gaz jest składnikiem powietrza. Stało się to w rok później, lecz nawet wtedy uważał go za związek kwasu azotowego, ziemi i flogistonu! Scheele, szwedzki aptekarz, otrzymał tlen w r. 1771-2 z siedmiu różnych substancji i wiedział dobrze, że tlen atmosferyczny łączy się z metalami, fosforem, wodorem, olejem lnianym i wieloma innymi substancjami. Jego praca



Ryc. 44. Przyrząd Priestley'a.



Ryc. 45. Przyrząd Lavoisier'a.

o tem została opublikowana jednak dopiero w roku 1777, wobec czego Priestley'a uważa się powszechnie za odkrywcę tego pierwiastka.

Lavoisier sądził zrazu (1773-5), że powietrze składa się z azotu i »powietrza stałego« (bezwodnika węglowego). I chociaż Priestley podczas obiadu, jaki spożywali razem (październik 1774) zawiadomił go o swoim odkryciu, jak dalece je sam rozumiał, mimo to Lavoisier, ogrzewając

tlenek rtęciowy w marcu r. 1775, spodziewał się otrzymać »stałe powietrze«. Później, tego samego roku, Lavoisier utrzymywał, że powietrze nie zawiera »powietrza stałego« lecz, że jest prostym gazem. Ustalenie istotnego stanu rzeczy nastąpiło dopiero w r. 1777, kiedy ogrzewał on rtęć metaliczną w retorcie (ryc. 45),

której szyjka uchodziła do klosza, ustawionego na obszernej misie napelnionej rtęcią. Powietrze zamknięte w ten sposób w kloszu i retorcie straciło w ciągu 12 dni jedną piątą swej objętości. Równocześnie nagromadziły się na powierzchni rtęci czerwone cząstki tlenku rtęciowego. Pozostały gaz nie podtrzymywał już ani życia, ani palenia, wobec czego nazwał go Lavoisier »azotem« (greckie,  $\alpha$  = bez, i  $\zeta\omega\eta$  = życie). Stąd i polska nazwa azot.

Tlenek ogrzewany osobno, mocniej niż poprzednio, wydzielal gaz, który zajmował objętość ściśle równą ubytkowi powietrza, zamkniętego przedtem w kloszu i retorcie. Gaz ten posiadał w spotęgowanym stopniu własności, które utraciło powietrze. W ten sposób przeprowadzony został w zupełności dowód, że tlen jest składnikiem atmosfery. Lavoisier błędnie uważał nowy pierwiastek za istotny składnik wszystkich kwasów i dlatego nazwał go »oxygenem«, wytwarzającym kwasy (greckie,  $\acute{o}\xi\acute{\gamma}\acute{\epsilon}\varsigma$  = kwas,  $\gamma\epsilon\upsilon\upsilon\gamma\epsilon$  = rodzic)<sup>1)</sup>. Wkrótce potem jednak Cavendish wykazał, że istnieją kwasy, nie zawierające tlenu, wobec czego nazwy obce, oxygen (franc.), Sauerstoff (niem.), nie odpowiadają istocie rzeczy. Można tu nadmienić, że jedynym pierwiastkiem, występującym we wszystkich kwasach jest wodór.

**Występowanie.** Jak widzieliśmy (str. 20) blisko 50% ziemskiej materji stanowi tlen. Woda zawiera około 89% tego pierwiastka, ciało ludzkie przeszło 60% a pospolite materiały jak piaskowiec, wapień, cegły i wapno więcej niż 50% w stanie związanym. W przybliżeniu jedną piątą objętości atmosfery (prawie jedną czwartą na wagę) stanowi wolny tlen.

**Otrzymywanie tlenu.** 1. Tlen techniczny wyrabia się obecnie głównie z ciekłego powietrza. Jest to mieszanina prawie wyłącznie ciekłego tlenu i azotu. Otóż czysty ciekły tlen wrze w  $-182.5^{\circ}$ , natomiast czysty ciekły azot wrze w temperaturze jeszcze niższej ( $-196^{\circ}$ ). Wobec tego, gdy odparowujemy powoli ciekłe powietrze, azot ulatniać się będzie znacznie szybciej, niż tlen. Skoro po pewnym czasie pozostała ciecz jest już prawie czystym tlenem (96%), wtłacza się uchodzący gaz pompą do stalowych butli (bomb) (ryc. 46) i w tej postaci wprowadza do handlu. Chorzy, cierpiący na płuca, wdychają tlen, pochodzący z takich butli i doznają w ten sposób znacznej ulgi. Używa się tlenu z bomb również do podsycania płomienia, zastępując nim powietrze, tam gdzie potrzeba jak najwyższej temperatury (p. palnik acetylenowy i światło Drummonda).



Ryc. 46.  
Bomba  
z tlenem.

2. Na nieszczęście, trudno jest tlen wyzwolić ze substancji naturalnych. Saletra (azotan potasowy) na przykład, znajdująca się w wielu glebach, skąd można ją wylugować wodą, oddaje tlen, dopiero po ogrzaniu do czerwoności na płomieniu bunsenowskim, lub dmuchawce, lecz i wtedy nawet oddaje zaledwie jedną trzecią tlenu,

<sup>1)</sup> Stąd dawniejsza polska nazwa »kwasoród«. Dzisiejsza nazwa tlen, została wprowadzona przez Oczapowskiego, ucznia Śniadeckiego (przyp. tłum.).



LAVOISIER UWIĘZIONY PRZEZ REWOLUCJONISTÓW

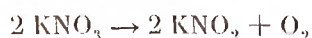




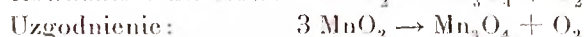
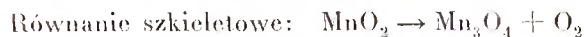
JĘDRZEJ ŚNIADECKI



zawartego w sobie (202.2 g dają 32 g tlenu), pozostawiając azotyn potasu  $\text{KNO}_2$ :



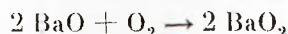
Minerał pyroluzyt (dwutlenek manganu  $\text{MnO}_2$ ), używany przez Scheele'go, wymaga do swego rozkładu jeszcze wyższej temperatury. I znowu tylko jedna trzecia część zawartego w związku tlenu wydzielą się i pozostaje tlenek o składzie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ :



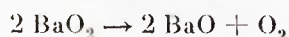
Uwalnianie tlenu z wody przez elektrolizę (przepuszczanie prądu elektrycznego przez wodę, do której dodatek takiej substancji jak kwas siarkowy, ma na celu zwiększenie przewodnictwa) przedstawia metodę używaną w pracowni, lecz nie stosowaną w przemyśle. Nie zajmujemy się przeto bliżej reakcją:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , aż dopiero gdy będzie mowa o otrzymywaniu wodoru.

3. W praktyce zmuszeni jesteśmy używać substancyj sztucznie wytwarzanych. Do nich należy tlenek rtęciowy, drogi lecz historycznie ważny (str. 69) nadtlenek baru, używany dawniej do otrzymywania tlenu na wielką skalę (proces Brina); chloran potasu (p. niżej) najdogodniejszy do użytku laboratoryjnego, i nadtlenek sodu. Z innymi substancjami należącymi tu spotkamy się później.

**Proces tlenowy Brin'a.** Wychodzi on z tlenku baru  $\text{BaO}$ , substancji bardzo zbliżonej do wapna palonego  $\text{CaO}$ , różniącej się jednak od tamtego pod tym względem, że ogrzewany w powietrzu do temp. około  $500^\circ$  przylacza szybko dodatkowo tlen i daje nadtlenek baru  $\text{BaO}_2$ . Gdy zaś nadtlenek baru ogrzać ponad  $1000^\circ$ , wówczas owa nadwyżka tlenu odszczepia się z powrotem. Tlenek barowy zawiera po jednym ciężarze jednostkowym chemicznym obu składników i łączy się z jeszcze jedną jednostką tlenu, wobec czego równanie pierwszej reakcji ma postać:



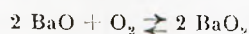
Następne stadium rozkładu, podczas którego otrzymuje się tlen, jest reakcją ściśle odwrotną<sup>1)</sup>



Zaletą tej metody dla przemysłu polega na tem, że powstający w drugim stadium tlenek barowy może być użyty wciąż na nowo. Tlen przy tej metodzie otrzymuje się, jak widzimy, w istocie z powietrza.

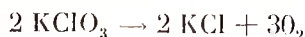
W praktyce dokonano ulepszenia powyższej zasady, co zwiększyło ekonomję pracy. Znalezione, że tlenek baru w temp. około  $700^\circ$  chłonie tlen, gdy

<sup>1)</sup> W przypadkach, gdy reakcja jest odwracalna, a kierunek zależy od warunków, które można zmieniać, piszemy oba równania razem:



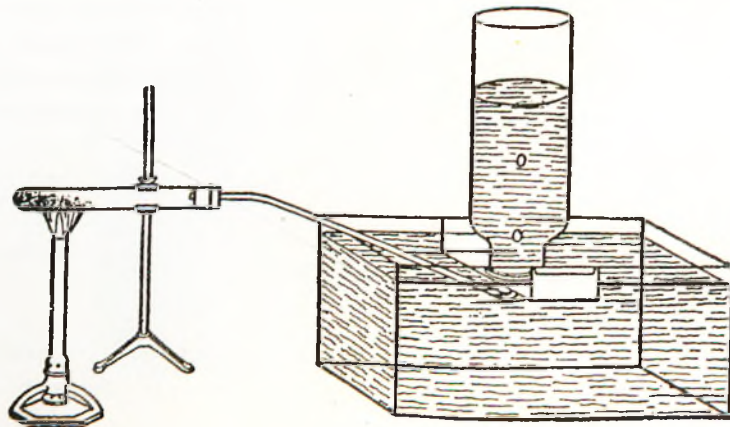
do rury zawierającej tlenek wtlaczać powietrze pod ciśnieniem, przyczem azot uchodzi wentylem umieszczonym na końcu rury. Gdy łączenie się z tlenem dobiegnie końca, odwraca się działanie pompy i wytwarza w aparacie częściową próżnię, a wówczas tlen zawarty w związku uwalnia się, mimo że temperatura nie ulega zmianie. To daje wielką oszczędność paliwa, a proces zyskuje bardzo na ciągłości.

**Tlen z chloranu potasu.** Chloran potasu jest to biała krystaliczna substancja, używana w wielkich ilościach w przemyśle zapalek i ogni sztucznych. Przy ogrzewaniu w próbówce jak na ryc. 10 topi się zrazu ( $368^{\circ}$ ), a jeszcze mocniej ogrzany, pieni się lekko i wydziela wielką objętość tlenu. Badanie okazuje, że w ten sposób można wydalić z niego całą zawartość tlenu. Biała masa, która tu w końcu pozostaje, jest chlorkiem potasu, a przy rozkładzie daje ona potas i chlor w stosunku, odpowiadającym dokładnie ich ciężarom atomowym. Wzór jej jest zatem  $KCl$ . Możemy więc wnosić, że skład substancji pierwotnej da się przedstawić wzorem  $KClO_x$ , gdzie  $x$  jest liczbą ciężarów atomowych tlenu. Pomiar i obliczenie okazują, że  $x=3$ . Wzór zatem jest  $KClO_3$ , a równanie uzgodnione rozkładu (p. jednak nadchlorany):



By znaleźć wartość  $x$ , oznaczamy stratę ciężaru (= tlenowi), jakiej doznaje pewna ilość chloranu potasu przy ogrzewaniu w rurce z trudno topnego szkła, zamkniętej na jednym końcu. Przez odjęcie znajdziemy ciężar chlorku potasowego, połączonego pierwotnie z tlenem. W jednym z doświadczeń otrzymano z 2,998 g chloranu potasu, 1,169 g tlenu i 1,829 chlorku potasu. Ciężary atomowe potasu i chloru są 39,1 wzgl. 35,46 skąd wynika ciężar wzorcowy chlorku 74,56. Podzieliwszy ciężary tlenu i chlorku potasu

przez ciężar atomowy wzgl. ciężar wzorcowy:  $1,169 : 16 = 0,07306$  i  $1,829 : 74,56 = 0,02462$ , widzimy, że ilorazy 0,07306, oraz 0,02462 pozostają do siebie w stosunku 2,98 : 1 czyli prawie ściśle, jak 3 : 1. Wzór zatem zawiera  $O \times 3$ ,  $(KCl) \times 1$ , czyli jest  $KClO_3$ .



Ryc. 47. Tlen z chloranu potasu.

Osobliwym jest dla tej reakcji, że dodatek dwutlenku manganu przyspiesza bardzo znacznie szybkość, z jaką odbywa się rozkład chloranu potasu. Stąd w jego obecności, a zwykle miesza się go z chloranem potasu w doświadczeniach laboratoryjnych (ryc. 47), powstaje dostatecznie silny strumień gazu w stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej  $200^{\circ}$ , p. str. 84).

Hales (str. 69) pierwszy gromadził tlen nad wodą, by go uchronić od zmieszania się z powietrzem.

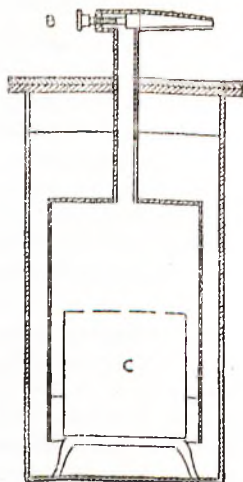
Nauka chemii wymaga znajomości fizyki. Przy książkowym opisie zjawisk chemicznych niepodobna z uwagi na miejsce nie ograniczyć tych opisów do najbardziej zasadniczych stron i jak najkrótszego sprawozdania wyników chemicznych. Niemniej olbrzymia dysproporcja między tym ułamkiem, a olbrzymią masą szczegółów, tkwiących każdorazowo poza takim opisem, nie powinna nigdy zehodzić z pamięci czytelnika. Książka podaje wiedzę empiryczną, a praca laboratoryjna i jej dyskusja wiedzę prawdziwą. Rozmiary i charakter tej prawdziwej wiedzy możnaby okazać, biorąc pod uwagę jakąkolwiek reakcję. Dla ilustracji tego wskażemy kilka zagadnień, które się nasterczają przy ogrzewaniu chloranu potasu każdemu, kto robi doświadczenie po raz pierwszy, pragnąc zaznajomić się z chemią tego związku bezpośrednio.

Po pierwsze substancja topi się. Trzeba się tu upewnić, że nie towarzyszy temu głębsza zmiana, a zatem, że przy chłodzeniu zajdzie proces odwrotny. Później substancja zachowuje się jakby wrzała, wobec czego niezbędna jest znajomość zachowania się cieczy wrzących wogóle. Jeśli podano z góry, że ciało jest jednorodne, badający powinien wiedzieć, że w przypadku zwykłego wrzenia, ciecz wyparuje w końcu zupełnie, a temperatura nie ulegnie w ciągu tego czasu zmianie. By więc zauważyć, że odbywa się tu rozkład, trzeba zdać sobie sprawę, pod jakim względem rozkład chloranu potasu różni się od zwykłego wrzenia. Naprzykład, w przypadku wrzenia należałoby oczekiwać, że na ścianie próbówki zajdzie kondensacja ciała stałego, wobec czego ważnym będzie spostrzeżenie, że kondensacja taka tu nie zachodzi. Powinno się dalej zauważyć, że uchodzenie gazu nie ustaje, po odjęciu płomienia, zwłaszcza w późniejszym stadium procesu, co niewątpliwie nastąpiłoby w przypadku zwykłego wrzenia. Nie powinny też ujść uwagi zmiany w konstytucji materiału, który pod koniec procesu gęstnieje, a nawet zestala się. Najbardziej doświadczeni badacz musiałby wykonać wiele starannych doświadczeń, chcąc w sposób niewątpliwy ustalić naturę zjawisk obserwowanych. Pierwszy wniosek tutaj byłby prawdopodobnie ten, że zjawisko napewno nie polega na samem tylko wrzeniu. Pod pewnymi względami wykazuje ono podobieństwo do parowania roztworu, otrzymanego, dajmy na to, przez stopienie sześciowodnego chloru wapniowego we własnej t. zw. wodzie krystalizacyjnej. Lecz hipoteza taka nie tłumaczyłaby myślącemu obserwatorowi nawet bardziej oczywistych stron zjawiska, musiałby nadto wobec braku wszelkiej kondensacji na ścianach próbówki przyjąć, że ciecz stanowiąca tu rozpuszczalnik jest niezmiernie mało lotna.

Zbytecznym jest tę ilustrację dalej rozwijać. Dotychczasowe uwagi wystarczają do okazania, że nawet najprostsze doświadczenia przedstawiają nieograniczone prawie pole do dyskusji ważnych kwestyj, które mniej lub więcej wspólne są wszystkim zjawiskom chemicznym. Musimy tu również zaznaczyć, że przemiana chemiczna sama przez się dla zmysłów nie jest dostrzegalna i że obserwujemy tylko własności fizyczne (porównaj str. 26). Do faktów chemicznych takich, jak ogólna natura przemiany, warunki, w których ona zachodzi, i łatwość z jaką to się dzieje, dochodzimy wyłącznie drogą wnioskowania. Powyższy przykład okazuje jak dalece potrzebną jest gruntowna znajomość fizyki przy każdym indywidualnym wysiłku badania nawet najprostszyc zjawisk chemicznych. Tylko na drodze zupełnego opanowania fizyki i chemii procesów chemicznych, można zdobyć »prawdziwą wiedzę«, o której wyżej była wzmianka.

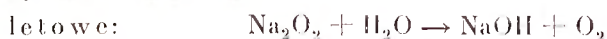
**Tlen z nadtlenku sodowego.** Tlen można dogodnie otrzymywać z nadtlenku sodu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  i wody  $\text{H}_2\text{O}$  przy pomocy generatora ryc. 48, podobnego do generatorów acetylenowych, używanych przy lampkach rowerowych. Metaliczny sól spala się w powietrzu na proszkowany nadtlenek sodu. Proszek ten sto-

piony, została się następnie w zwartą masę, występującą w handlu pod nazwą »oxon«, w małych zalutowanych cynowych puszkach. Ściany takiej puszki należy tuż przed użyciem w kilku miejscach przewiercić, poczem umieszcza się puszkę w generatorze. Po otwarciu wentyla (*B*) woda wypełniająca generator wchodzi otworami do puszki (*C*) i działając na oxon wytwarza wodorotlenek sodowy oraz tlen. Powstający wodorotlenek sodowy, nader łatwo rozpuszczalny w wodzie, pozostaje w niej rozpuszczony; tlen uchodzi przez wentyl. Po zamknięciu wentyla gaz wywiązuje się dalej, póki nie wyprze wody z komory środkowej:

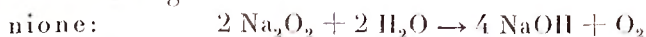


Ryc. 48.  
Generator tlenu.

Równanie szkie-



Równanie uzgod-



Metoda powyższa posiada tę dogodność, że pracuje się nią w temperaturze pokojowej, a wypływ tlenu można dowolnie regulować. Warto zauważyć ubocznie, że nazwa wodorotlenek sodowy wskazuje, jakie pierwiastki zawarte są w tym związku.

**Własności specyficzne dwojakiego rodzaju: fizyczne i chemiczne.** Dowiedzieliśmy się, że każda substancja posiada swój własny zespół własności specyficznych. Przy opisie substancji, dogodnie jest dzielić własności na dwie grupy. Wykaz substancyj, z którymi dana substancja chemiczna się łączy wzgl. reaguje, stanowi jej *własności chemiczne*. Tu należy wszystko, co dotyczy jakiegokolwiek przemiany chemicznej (str. 10) danej substancji.

Z drugiej strony, ponieważ topnienia i wrzenia nie uważamy za przemiany chemiczne, zaliczamy temperatury, w której substancja się topi (p. t.) i wrze (p. wrz.) podobnie jak barwę i t. p. (p. listę na str. 6) do *własności fizycznych*.

**Fizyczne własności tlenu.** Tlen przypomina powietrze, gdyż jak ono nie posiada barwy, smaku ani zapachu. Ciężar właściwy substancji jest to ściśle biorąc ciężar 1 cm<sup>3</sup> w gramach. Zamiast tego podajemy w przypadku gazu zazwyczaj ciężar 1000 cm<sup>3</sup> (1 litra) przy 0° i 760 mm (1 atmosfera) ciśnienia barometrycznego. Ciężar ten, określający gęstość gazu, wynosi dla tlenu 1,42900 g (Morley). Odpowiadający temu ciężar powietrza równy jest 1,293 g, zatem tlen (biorąc te same objętości) jest tylko nieco cięższy od powietrza (w stosunku 1,05:1). Od wodoru zato jest on o wiele lżejszy, gdyż litr wodoru w warunkach wyżej podanych waży tylko 0,08987 g. Tlen można skroplić przy użyciu ciśnienia pod warunkiem, że przedtem obniżymy jego temperaturę



poniżej  $-118^{\circ}$ , t. j. poniżej jego temperatury krytycznej<sup>1)</sup>. Tlen tylko nieznacznie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszczalność pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi w  $0^{\circ}$ , 4,9 objętości gazu na 100 objętości wody (przy  $20^{\circ}$ , 3,1 : 100).

Rozpuszczalność tlenu w wodzie, choć mała, stanowi pod pewnemi względami nader ważną jego własność fizyczną. Ryby np., pobierają wyłącznie tlen rozpuszczony w wodzie. U zwierząt oddychających powietrzem (podobnie jak człowiek) tlen nie mógłby tak łatwo dostać się do obiegu krwi, gdyby nie zdołał przedtem rozpuścić się w warstwie wilgoci, wysięciającej wewnętrzną ścianę worków płucnych, skąd przedostaje się następnie w stanie rozpuszczonym do krwi.

Ciekły tlen, otrzymany po raz pierwszy przez Olszewskiego i Wróblewskiego (1883), posiada barwę blado niebieską. Pod ciśnieniem jednej atmosfery zatem w otwartem naczyniu wrze przy  $-182,5^{\circ}$ . Jego ciężar właściwy wynosi 1,13 g, a przeto nieco więcej od wody. Przez oziębianie ciekłym wodorem Dewar zamroził ciekły tlen na ciało stałe, podobne do blado-niebieskawego śniegu. Magnes przyciąga dostrzegalnie rurkę z ciekłym tlenem.

**Sześć własności fizycznych specyficznych każdego gazu.** Jakkolwiek każda substancja posiada wiele własności fizycznych, ograniczać się będziemy jednak do podawania tych tylko, które mają największe znaczenie w pracy chemicznej, dodając okazyjnie własności szczególne lub nieoczekiwane. Ułatwimy czytelnikowi zapamiętanie własności gazu, zwracając tu uwagę, że z reguły podawać będziemy tylko *sześć własności fizycznych*: 1) barwę, 2) smak, 3) zapach, 4) gęstość, 5) łatwość skroplenia, którą określa temperatura krytyczna, 6) rozpuszczalność, zwykle w wodzie tylko.

Z tych własności, trzech pierwszych nie określa się nigdy ilościowo! Smak i zapach nie mogą być wogóle, jak dotąd, podane w jakiejś bezwzględnej skali. Barwę możnaby określić długościami fal światła odbitego i przepuszczonego, oraz stosunkowem natężeniem poszczególnych długości fal, lecz chemicy rzadko idą tak daleko. Z drugiej strony trzy ostatnie własności dają się stosunkowo łatwo zmierzyć i zawsze są podawane ilościowo. Lecz w większości wypadków brak jest starannych oznaczeń nawet substancyj pospolitych. Ogłoszone np. dla jodku potasowego temperatury topnienia, wahają się od  $614^{\circ}$  do  $723^{\circ}$ !

**Rozpuszczalność gazów w cieczach niewodnych.** Żelazo i stal naoliwia się, by zapobiec rdzewieniu. Olej jednak nie zamyka dostępu tlenu do metalu, gdyż gazy wbrew zwyklemu mniemaniu rozpuszczają się w takich cieczach jak nafta i alkohol około 10 razy łatwiej niż w wodzie. Woda przyspiesza rdzewienie. Ponieważ jednak woda jest w olejach nierozpuszczalna, powłoka oleju chroni metal od przystępu wilgoci atmosferycznej.

Dla ilustracji tego punktu przytoczymy kilka dat rozpuszczalności gazów,

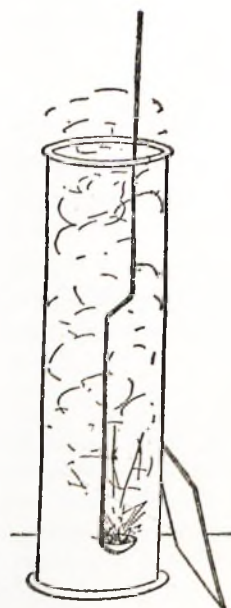
<sup>1)</sup> Każdy gaz posiada indywidualną temperaturę krytyczną, powyżej której największe ciśnienie, nie spowoduje skroplenia. Im niższa jest temperatura gazu, licząc od temperatury krytycznej w dół, tem mniejszego ciśnienia potrzeba do skroplenia gazu.

wyrażonych w objętościach gazu (pod ciśn. 760 mm) rozpuszczalnych w 1 objętości cieczy.

G a z	N a f t a		W o d a		Alkohol
	10°	20°	20°	0°	0°
Tlen . . . . .	0,229	0,202	0,028	0,041	0,284
Azot . . . . .	0,135	0,117	0,014	0,020	0,126
Bezwodnik węglowy.	1,31	1,17	0,901	1,797	4,329

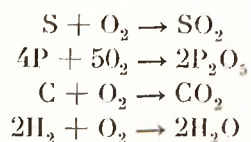
**Własności chemiczne tlenu.** Chemiczne własności tlenu są naogół podobne do własności atmosferycznego powietrza (str. 9), tylko silniej zaznaczone.

**Reakcje z niemetalami.** *Siarka*, ogrzana do temperatury, potrzebnej do rozpoczęcia reakcji, łączy się z tlenem (ryc. 49) energicznie, dając wiele ciepła i wytwarzając znany gaz o duszącej woni (dwutlenek siarki  $\text{SO}_2$ ). Zaprzącz ten przypisuje się często siarce, lecz w istocie ani siarka, ani też tlen nie mają woni. Odczuwana tu woń jest własnością związku siarki z tlenem. Zmieniając doświadczenie, można wprowadzać tlen rurką do par siarki. Tlen pali się wtedy jasnym płomieniem, dając ten sam produkt co poprzednio.



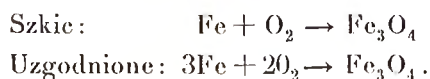
Ryc. 49. Siarka paląca się w tlenie.

*Fosfor* zapalony płonie w tlenie nader żywo dając biały proszkowaty tlenek — pięciotlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$ . *Tlejący się węgiel* np. drzewny, żarzy się w tlenie jasno i wkrótce spala się zupełnie. Powstaje tu gaz niewidzialny i bez woni — dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ . Strumień wodoru pali się w tlenie płomieniem bardzo gorącym, wytwarzając parę wodną, która skrapla się na chłodniejszych ścianach naczynia w postaci rosy. W temperaturach wysokich tlen łączy się łatwo z kilku innymi niemetalami (np. krzem, bor i arsen), a w małym stopniu (1% w  $1900^\circ$ ) z azotem. Nie łączy się tlen bezpośrednio z chlorem, bromem i jodem, lecz tlenki pierwszego i ostatniego otrzymać można na drodze pośrednich przemian chemicznych. Z sześcioma niepalącymi wogóle związków, pierwiastkami rodziny helu i fluorem, tlen nie łączy się zupełnie.



**Reakcje z metalami.** *Żelazo*, jak widzieliśmy (str. 8) rdzewieje w powietrzu bardzo wolno, a nawet rozpalone do czerwoności, wytwarza niezbyt szybko ciemną zendrę, odpadającą pod uderzeniem młota. W czystym natomiast tlenie, żelazo w postaci wiązki drutów raz zapalone, pali się dalej z olśniewającym

blaskiem, rozrzucając iskrzące się kuleczki tlenku, stopionego ciepłem reakcji. Tlenek ten jest to czarna krucha substancja, identyczna z zendrą, lecz różna od rdzy (tlenek żelazowy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Zawiera ona istotnie stosunkowo mniej tlenu niż ostatnia i zwie się magnetycznym tlenkiem żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Wszystkie znane metale, z wyjątkiem złota, srebra i platyny łączą się po ogrzaniu z tlenem, niektóre energiczniej, inne mniej energicznie od żelaza. Tlenki trzech dopiero co wymienionych metali, dadzą się również otrzymać, lecz na drodze reakcyj pośrednich.

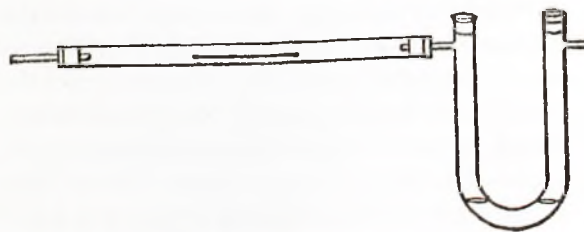
Związki złożone w całości lub w przeważającej części z pierwiastków, zdolnych do łączenia się z tlenem, reagują naogół z tlenem również. Wytwarzają podczas tego mieszaninę tych samych zwykle tlenków, jakie utworzyłby każdy z pierwiastków z osobna. Stąd drzewo, złożone głównie z węgla, wodoru i w małej części z tlenu, pali się w tlenie, wytwarzając bezwodnik węglowy i wodę (tlenek wodoru) w postaci pary. Dwusiareczek węgla pali się łatwo, wytwarzając dwutlenek węgla i dwutlenek siarki, tak samo jak węgiel i siarka, osobno wzięte. Siareczek żelazawy znowu, wytwarza dwutlenek siarki i magnetyczny tlenek żelaza.

**Reakcja rozpoznawcza tlenu.** *Reakcja rozpoznawcza opiera się na własności łatwo dostrzegalnej (np. silne zabarwienie) lub szczególnie charakterystycznej i służy do identyfikacji substancji.*

Czysty tlen, jak widzieliśmy (str. 16) łatwo rozpoznać dzięki temu, że zapala się w nim płomieniem tlejące drewnisko. Tylko jeden jeszcze gaz (p. podtlenek azotu) zachowuje się podobnie.

**Dalsze wyprowadzanie wzorów.** By poznać ściślej istotę działań wyżej podanych, należy oczywiście wykonać doświadczenia w sposób ilościowy. I tak np. odważoną ilość siarki umieszczamy na odważonej przedtem łódeczce porcelanowej (ryc. 50). *U* — rurka po stronie prawej zawiera roztwór wodorotlenku potasu, który absorbuje powstający gaz. Tlen wchodzi od strony lewej. Po ogrzaniu siarka spala się, a przyrost wagi rurki — *U* przedstawia ciężar powstałego związku. Odejmując od niego ciężar wziętej siarki, otrzymamy ilość tlenu, z którą się ona połączyła, a stąd możemy obliczyć skład procentowy związku.

Podajemy niżej stosunek składników chemicznych, znaleziony w ścisłym doświadczeniu, oraz kolejne stadja obliczania (str. 61).



Ryc. 50. Pomiar stosunków połączeniowych.

	Procent	Ciężar at.	Czynnik	$\div$ 1,561
Siarka . . . . .	50,05 =	32,06 $\times$	1,561 =	$S \times 1,561$ $S \times 1$
Tlen . . . . .	49,95 =	16,00 $\times$	3,122 =	$O \times 3,122$ $O \times 2$

Wzór produktu jest więc  $SO_2$ , a właściwe równanie (str. 63)  $S + O_2 \rightarrow SO_2$ . Podobnie można wykazać, że pięciotlenek fosforu posiada wzór  $P_2O_5$ , dwutlenek węgla  $CO_2$ , a magnetyczny tlenek żelaza  $Fe_3O_4$ .

Wyniki, otrzymane w doświadczeniu wyżej opisanem (ryc. 50), są zazwyczaj mało dokładne. Tendencja do wytwarzania trójtlenku siarki, potęgowana często katalitycznem działaniem (str. 84) porcelany łódeczki, podwyższa nadmiernie stosunek tlenu. Zasada doświadczenia jest jednak łatwo zrozumiała.

W przypadku fosforu można postąpić podobnie. Nie należy jednak próbować gromadzenia produktu stałego w rurce — *U*, lecz chwytać się go musi w głównej rurze z trudno topliwego szkła przy pomocy zatyczki ze szklanej waty, przyczem koniec rury głównej zamykamy rurką osuszającą, by zapobiec przedostawaniu się wilgoci z powietrza. Przyrost wagi rury głównej wskaże nam ciężar pobranego tlenu. Do powodzenia tego doświadczenia potrzeba wiele ostrożności i zręczności.

Tej samej metody, którą podaliśmy dla siarki, możemy użyć w przypadku węgla, gdyż dwutlenek węgla można również absorbować wodorotlenkiem potasowym. Z węglem wypadają wyniki dokładne. Przytaczamy dane i ich opracowanie dla przypadków ostatnio omówionych i dla żelaza:

	Procent	Ciężar at.	Czynnik	$\div$ 0,784
Fosfor . . . . .	43,66 % =	31,0 $\times$	4,408	$P \times 2$
Tlen . . . . .	56,34 % =	16,0 $\times$	3,521	$O \times 5$
				$\div$ 2,272
Węgiel . . . . .	27,27 % =	12,0 $\times$	2,272	$C \times 1$
Tlen . . . . .	72,72 % =	16,0 $\times$	4,545	$O \times 2$
				$\div$ 0,431
Żelazo . . . . .	72,38 % =	55,9 $\times$	4,295	$Fe \times 3$
Tlen . . . . .	27,62 % =	16,0 $\times$	4,726	$O \times 4$

**Tlenki. Słownictwo.** Substancje, zawierające jeden pierwiastek w związku z tlenem, zwa się tlenkami. Gdy ten sam pierwiastek tworzy kilka tlenków, uwydatniamy w nazwach różne zawartości tlenu. Mamy np. tlenek barowy  $BaO$  i nadrtlenek barowy  $BaO_2$ , tlenek miedziawy  $Cu_2O$  i tlenek miedziowy  $CuO$ , tlenek żelazawy  $FeO$  i tlenek żelazowy  $Fe_2O_3$ . W ostatnich dwóch wypadkach końcówka *a* w *y* i *o* w *y* odpowiada mniejszej wzgl. większej ilości tlenu, z którą ta sama ilość metalu jest w połączeniu. W podobny sposób tworzy się nazwy chlorków, siarczków (str. 39) i innych związków, gdy jest ich kilka dla tego samego pierwiastka.

**Palenie się.** Ponieważ tlen jest składnikiem atmosfery, przeto reakcje chemiczne, w których bierze on udział, znane są z życia codziennego. Gwałtowne łączenie się z tlenem, zwiemy pospolicie paleniem się. Termin ten jednak nie posiada określonego znaczenia naukowego, gdyż tlen jest tylko jedną ze sub-



stancji gazowych, których chemik zna wiele, a z którymi mogą również zachodzić gwałtowne reakcje. Łączenie się żelaza z siarką np., daje światło i ciepło i jest z punktu widzenia chemicznego bardzo podobne do palenia się.

**Utlenienie.** Powolne łączenie się z tlenem, jakie zachodzi np. przy rdzewieniu, zwie się *utlenianiem*. Jak zobaczymy jednak później, okazało się korzystnym rozszerzyć ten termin także na łączenie się z innymi pierwiastkami poza tlenem, a nawet włączyć tu działania, które nie są wogóle łączeniem się chemicznym. W tem miejscu możemy rozpatrywać utlenianie tylko samym tlenem.

Wyżej przytoczyliśmy kilka przykładów łączenia się pierwiastków z tlenem (str. 76). W każdym z nich substancja była mocno ogrzewana, a łączenie się z tlenem było raptowne (palenie się). Zimny tlen, zarówno czysty jak i znajdujący się w stanie rozcieńczonym w powietrzu, działa na zimne substancje w sposób podobny. Różnica jest tylko ta, że na zimno działanie jest o wiele wolniejsze, a przeto utlenienie (rdzewienie) całej próbki może trwać miesiące, a nawet lata. Inna różnica wynika stąd, że nie zawsze produkty powolnego i gwałtownego utleniania, są identyczne pod względem składu i własności. Żelazo np. spala się na magnetyczny tlenek żelazowy  $Fe_3O_4$ , natomiast przy rdzewieniu w powietrzu wilgotnym tworzy ono uwodniony tlenek żelazowy  $Fe_2O_3 + nH_2O$ <sup>1)</sup>. Produkty różnią się składem, choć niemniej są blisko z sobą spokrewnione.

Proces powolnego utleniania, choć mniej rzucający się w oczy, niż palenie się, posiada w istocie bodaj że jeszcze większe znaczenie. *Butwienie drzewa* np. jest to poprostu proces utleniania, którego wynikiem są te same produkty końcowe (mianowicie dwutlenek węgłowy i woda), jakie tworzą się przy bardziej raptownem, zwykłym paleniu się. *Wody ściekowe* miesza się z wielkimi objętościami czystej wody, nie tylko żeby je rozcieńczyć, lecz, by wystawić je na działanie rozpuszczonego w wodzie tlenu. Tam działa on utleniająco, podobnie jak tlen gazowy i wkrótce przy współdziałaniu bakterij unieszkodliwia rozpuszczone materje organiczne, przemieniając je po większej części w bezwodnik węgłowy i wodę. W ten sposób o kilka mil w dole rzeki woda staje się zdatną do picia przynajmniej w tym stopniu, w jakim była przed dopuszczeniem do niej ścieków. *W naszych własnych ciałach* odbywa się również powszechnie znany proces powolnego utleniania. Wystarczy, pomijając szczegóły, powiedzieć, że tlen pobrany do płuc z powietrza, łączy się z hemoglobina, zawartą w czerwonych ciałkach krwi. Krew, umieszczona pod pompą — pieni się, a tlen uchodzi (Mayow 1669). W postaci takiego luźnego połączenia tlen rozchodzi się z krwią po wszystkich tkankach i tam utlenia materjały pokarmowe, które podczas trawienia zostały zaabsorbowane. Materjałami produktami procesu utleniania są bezwodnik węgłowy i woda; pierwszy z nich

<sup>1)</sup> Wzór  $H_2O$  ma zastosowanie tylko w wypadkach, w których istnieje określony stosunek składników wody do reszty związku. Gdy zaś stosunek ten zmienia się zależnie od okoliczności jak tutaj i w przypadku roztworów, używa się skrótu  $Aq$  (łacińskie aqua).

uniesiony zostaje przez surowicę krwi do płuc i tu podczas oddychania uchodzi do atmosfery. Wielkie znaczenie posiada jednak inny jeszcze produkt t. j. ciepło wytwarzane przy utlenianiu, a utrzymujące ciało w potrzebnej temperaturze. Przestając jeść, tracimy na wadze i opadamy z sił, skąd wynika, że wówczas utlenienie obejmuje także istotne części naszego organizmu.

Reakcję przeciwną utlenieniu, polegającą na usuwaniu tlenu, zwiemy w chemii *redukcją*. Termin ten jednak, jak zobaczymy, rozszerzono podobnie jak utlenienie i na inne rodzaje reakcyj chemicznych.

**Zastosowanie tlenu.** Niektóre z praktycznych zastosowań tlenu już wymieniliśmy. W poprzednim np. ustępie przedstawialiśmy rolę tlenu przy oddychaniu, oraz przy butwieniu, które w sposób dobroczynny uwalnia nas od całej masy bezwartościowych materij, mogących w przeciwnym razie stać się źródłem chorób, poruszyliśmy też znaczenie tlenu dla kwestji uprzątnia ścieków. Wyłącznym prawie źródłem siły i ciepła do celów przemysłowych jest palący się węgiel, a do tego niezbędnym jest tlen z powietrza. Gdyby się sprzedawało tlen tak, jak węgiel, należałoby żądać za każdą tonę węgla przynajmniej trzy tony tlenu.

Tlen w bombach i generatory tlenu mają zastosowanie do wytwarzania sztucznej atmosfery w łodziach podwodnych, umożliwiając one również oddychanie lotnikom i turystom na bardzo wielkich wysokościach.

**Substancje odporne na działanie tlenu.** Ze względu na to, że atmosfera zawiera znaczny procent tlenu, mają rozliczne zastosowania także takie substancje, które nie utleniają się, a ogrzane nie palą się. Należą tu złoto, srebro i platyna i stąd używa się ich do ozdób. Z platyny wyrabia się tygielki do mocnego prażenia ciał w pracach laboratoryjnych. Z żelaza wyrabia się naczynia do gotowania i stawia się ogniotrwale budowle, gdyż jakkolwiek żelazo pali się w czystym tlenie, jednak w powietrzu i w grubszych masach utlenia się wolno, nawet gdy jest ogrzane.

Materiały całkowicie utlenione są oczywiście niepalne. Takimi są piaskowiec, granit, cegły, porcelana, szkło i woda. Wszystkie one są zatem ogniotrwale. Poza to są to substancje, które przy ogrzewaniu nie uwalniają tlenu. Tej właśnie *bierności* należy przypisać wielkie zastosowanie szkła i porcelany do wyrobu przyrządów laboratoryjnych. Ciężar ich podczas ogrzewania nie ulega zmianie.

**Aktywność i trwałość.** Substancję nazywamy chemicznie *aktywną*, gdy wchodzi w związek gwałtownie, jak np. tlen. Przykładem substancji stosunkowo *mało aktywnej* jest natomiast azot. Pierwiastek aktywny, jak z jednej strony łatwo łączy się, tak znów z drugiej strony uparcie trzyma się materji, z którą się połączył. Wobec tego pierwiastek aktywny naogół trudno uwolnić ze związku. Jego związki są naogół stosunkowo *trwale*, zatem *nieaktywne*, *bierne*. Wiele tlenków np. i dopiero co wymienione materiały (piaskowiec,

granit, cegły i porcelana, dwa ostatnie wyrobione z gliny) nie uwalniają tlenu nawet w białym żarze i są bardzo *trwale*. Z drugiej strony związki pierwiastków mniej aktywnych ulegają naogół stosunkowo łatwo rozkładowi. Innymi słowy są one *nie trwałe* czyli *aktywne*.

**Czynniki zmiany szybkości reakcyj chemicznych. Zmiana temperatury.** Dobrze wiadomo, że ta sama reakcja może się odbywać z różną szybkością zależnie od warunków. *Podwyższenie temperatury* np., *powoduje wzrost szybkości wszystkich reakcyj chemicznych*. Wiemy, że zimne żelazo łączy się z tlenem bardzo wolno, dając rdzę, natomiast żelazo rozpalone do białości niemal momentalnie pokrywa się warstewką tlenku, odpadającego jako żendra pod uderzeniem młotów kowalskich i tworzącego się wciąż na nowo. Rozpalony do białości węgiel łączy się z tlenem powietrza na bezwodnik węglowy tak szybko, że niemal w oczach nam ginie, natomiast w piwnicy nawet w lecie, nie można zauważyć wyraźniejszego ubytku jego ilości. Staranne pomiary okazują jednak, że węgiel w składach na powietrzu traci z czasem 2-5% swej wartości opałowej. Gdy dostęp powietrza jest możliwie ograniczony, np. przy magazynowaniu węgla pod wodą, straty prawie zupełnie nie zachodzą. Nie można znaleźć temperatury, w której zaczynałoby się to działanie w sposób określony. Przyjmujemy więc, że każda taka reakcja zachodzi z pewną szybkością w każdej temperaturze. Opierając się na doświadczeniu, przyjąć można, że przeciętnie i w przybliżeniu *każde podwyższenie temperatury o dziesięć stopni zwiększa w dwójnasób ilość materiału, przetworzonego w sekundzie* i naodwrot, o ile oczywiście inne warunki są jednakowe.

Gdy więc chemik po zmieszaniu dwóch materiałów, nie dostrzega oznak zmiany chemicznej, zaczyna mieszaninę ostrożnie ogrzewać. To odwołanie się do potęgującego wpływu temperatury praktykowane jest bardzo często.

Podajemy przy tej sposobności stosowane w chemji określenia temperatur wraz z odpowiadającymi im liczbami stopni w skali C.

Początek czerwonego żaru około 525°	Żar żółty . . . . .	około 1100°
Żar ciemno-czerwony . . . „ 700°	Początek żaru białego „	1300°
Żar jasno-czerwony . . . „ 950°	Żar biały . . . . .	„ 1500°

**Reakcje chemiczne odbywające się szybko samorzutnie i sposoby ich zapoczątkowania.** Gdy zapalimy kawałek drzewa na jednym końcu, wytwarzane skutkiem reakcji ciepło podwyższa temperaturę sąsiednich części, póki szybkość łączenia się nie dorówna tej, która była w części pierwotnie zapalonej. W ten sposób zapala się w końcu całość. Gdy płomień silnie zdmuchujemy, wielki nadmiar zimnego powietrza obniża nagle temperaturę drzewa i gazu z niego uchodzącego i gwałtowne łączenie się ustaje. Zimna woda oczywiście jeszcze skuteczniej obniża temperaturę. Czy zespół materiałów zdoła sam przez się utrzymać temperaturę, potrzebną do gwałtownej reakcji, będzie zależało z jednej strony od ilości ciepła, wywiązywanego przez tę reakcję, z drugiej strony zaś od strat ciepła skutkiem przewodzenia i promieniowania, Jeśli



ostatnie są wielkie, pierwsza musi być tem większa. Łączenie się żelaza z tlenem samo przez się daje dostateczną ilość ciepła, aby ogrzać materiały do temperatury palenia się i jeszcze zostaje wiele na promieniowanie. Lecz w powietrzu, którego cztery piąte stanowi azot, żelazo może otrzymywać tlen zrazu pięć razy wolniej, niż w czystym tlenie, a potem w miarę nagromadzenia się azotu jeszcze wolniej. Prócz tego cały azot musi być ogrzany do temperatury przypuszczalnie 2000°. Zadanie jest zbyt wielkie. Łączenie jest utrudnione i żelazo nie łączy się dość szybko, by wytworzyć tyle ciepła, ile wymaga utrzymanie układu przy tak wysokiej temperaturze. Ze złemi przewodnikami ciepła jak drzewo, świeca, idzie to łatwiej. Sproszkowane żelazo pali się dobrze, gdyż jego cząstki wystawiają na działanie powietrza wielką powierzchnię w stosunku do swej wagi.

Nie należy mieszać początkowo dostarczonego ciepła, potrzebnego do zapoczątkowania gwałtownie przebiegających i samorzutnych reakcji, o których obecnie wyłącznie mówimy, z ciepłem, wytwarzanem przez samą reakcję. Ostatnie jest zwykle znacznie większe. Istotnie też wielkość początkowej pobudki jest zmienna zależnie od okoliczności i może być dowolnie zmniejszona przez zmniejszenie powierzchni, która ma być najpierw ogrzana, oraz zastosowanie zwykłych środków, zapobiegających promieniowaniu i unoszeniu ciepła. W praktyce często jedna iskra z cewki indukcyjnej zastępuje inne pospolite metody ogrzewania. W przeciwieństwie do tego ilość ciepła wytworzona przez samą reakcję jest ściśle określona i zależy tylko od natury materiałów i ich ilości.

Ogrzewanie nie jest jedynym środkiem, używanym do wywołania początkowego przyspieszenia samorzutnej reakcji chemicznej. Materiały tworzące główkę zapalki są zdadne do wielkiej przemiany chemicznej. W zwykłych temperaturach przemiana ta odbywa się tak wolno, że zapalki można lata przechowywać bez żadnego dla nich uszczerbku. Otóż tu nie ciepło zewnętrzne, lecz dość gwałtowne drgania powodują przyspieszenie ospalej reakcji w małej części materiału, poczem wytworzone skutkiem reakcji ciepło zapala wkrótce całą główkę zapalki.

W związku z powyższem często bywa używany zwodniczy termin *temperatura zapalności*. Wywołuje on wrażenie, że istnieje określona temperatura, od której zaczyna się palenie. Lecz temperatura jest tylko jednym z warunków, określających palenie się. Sproszkowane żelazo zaczyna się palić w temperaturze niższej niż drut żelazny, ponieważ przedstawia stosunkowo większą powierzchnię dla gazu. Delikatnie sproszkowany ołów, znany jako »ołów pyroforyczny« zapala się już w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony, gdy tlen jest pod ciśnieniem mniejszem od jednej atmosfery, drut trzeba ogrzać do temperatury wyższej, zanim zacznie się on palić. Zważmy wreszcie, że mieszanina pary alkoholu metylowego i powietrza musi być ogrzana do czerwonego żaru, by się zaczęła palić, lecz kieszonkowa zapalniczka zawierająca jako środek kontaktowy cieniutki drucik platynowy, zapala tę samą mieszaninę gazową przez samo zetknięcie się z nią bez jakiegokolwiek innego środka ogrzewawczego. Okazuje się zatem, że do warunków, przy których zaczyna się palenie należy równie dobrze temperatura, także stan fizyczny ciała stałego, ciśnienie gazu lub pary, obecność względnie nieobecność czynnika kontaktowego, oraz natura tego czynnika. Niema przeto określonej temperatury zapalności, póki wszystkie inne warunki nie są również określone. *Warunki zapalności* to szereg zmiennych, z których temperatura jest tylko jedną.



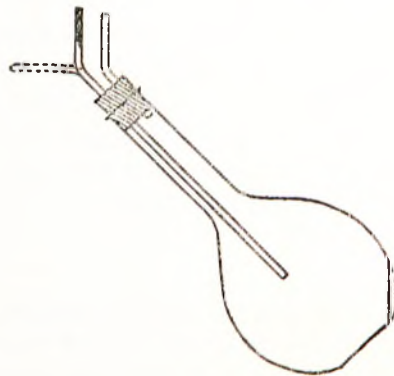
**Samozapalenie się.** Niekiedy powolne utlenianie przechodzi w palenie, znane jako *samozapalenie się*. By to zjawisko zrozumieć, zważmy fakt, że pewna ilość materiału, np. żelaza, przy łączeniu się z tlenem wytworzy tę samą ilość ciepła bez względu na to czy utlenianie zachodzi szybko, czy wolno. Gdy proces utlenienia odbywa się powoli, a materiał, podlegający utlenianiu znajduje się na wolnym powietrzu, to ostatnie ogrzewa się i unosi z sobą ciepło powstające. W ten sposób nie dojdzie nigdzie do znaczniejszego podwyższenia temperatury. Jeśli jednak materiał jest złym przewodnikiem ciepła jak siano lub szmaty, a zarazem jest dość powietrza do utlenienia, zamało jednak do uniesienia ciepła, wówczas ciepło może się gromadzić i w końcu może wytworzyć się temperatura, wystarczająca do zapoczątkowania palenia się. Tego rodzaju sytuacja wytwarza się często w stogach siana. Również zdarza się to, gdy szmaty nasycone olejami, używanymi do wyrobu farb (olej lniany i terpentyna), leżą w stosach. Oleje te »sehnąc« łączą się z tlenem powietrza i zamieniają się w lepka żywicową masę. Szmaty, będące złym przewodnikiem ciepła, stają się w końcu tak gorące, że wybuchają płomieniem. Groźne pożary niejednokrotnie z takich właśnie powodów powstawały. Tłuste szmaty powinny być przeto zawsze niszczone przez spalanie lub zamykane w skrzyniach blaszanych. Pożary zamagazynowanego na okrętach węgla wynikają z tej samej przyczyny, t. zn. powolnego utleniania (str. 81), przy nagromadzeniu się powstającego ciepła.

**Inne czynniki zmiany szybkości reakcji chemicznej: zmiana stężenia, kataliza, rozpuszczenie.** Przy stałej temperaturze można również zmianami innych warunków (str. 29) wywołać przyspieszenie lub zahamowanie reakcji chemicznych. Najważniejszą z nich jest zmiana *stężenia* substancji reagujących. Innym środkiem jest użycie *katalizatora* wzgl. *czynnika kontaktowego*. Z innych warunków mających tu znaczenie, można wymienić jeszcze *rozpuszczenie*.

Obniżenie aktywności tlenu atmosferycznego (str. 82) z powodu azotu, zmieszanego z nim, jest zagadnieniem *stężenia*. Jeśli przyjąć stężenie czystego tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym za jednostkę, stężenie tlenu w powietrzu wynosi tylko około 0,2. Szybkość zaś, z jaką ciało reaguje, jest *ceteris paribus* wprost proporcjonalna do jego stężenia. To nie jest jakieś nowe prawo, lecz postulat zdrowego rozsądku, wyrażony naukowo. Jednym z czynników, wyznaczających szybkość, z jaką zachodzi przemiana chemiczna, jest *łatwość*, z jaką jedna substancja może się zetknąć z dowolną częścią innej. A łatwość ta, wzgl. sposobność, zależy *ceteris paribus* od gęstości, z jaką dana substancja występuje w miejscu działania. Czynnikiem ten w przypadku gazu mierzy się jego ciśnieniem cząstkowym. Stąd światła np. świece palą się źle na wielkich wysokościach, gdzie tlen jest bardzo rzadki. Z drugiej strony węgiel drzewny sproszkowany, palący się słabo w zwykłym powietrzu, spala się w powietrzu ciekłym, gdzie tlen jest silnie zgęszczony, tak gwałtownie, że następuje wybuch. Tlen zgęszczony, w zetknięciu z tlenkiem barowym w temp. 700°, łączy się z nim na nadtlenek barowy (str. 71); gdy natomiast ciśnienie tlenu

stykającego się z nadtlakiem spadnie, tlen uwalnia się (p. równowaga chemiczna).

Gdy substancja obca bez wywołania zmiany temperatury wpływa na szybkość reakcji chemicznej, pozornie samą swoją obecnością i nie ulega przytem wcale trwałej zmianie, zwiemy takie działanie *katalitycznem* (greckie, *κατά* = w dół, *λύσις* = rozwiązanie) albo *kontaktowem*. Termin ten pierwotnie stosowano tylko w przypadku rozkładu. Obce ciało zwie się katalizatorem, lub czynnikiem kontaktowym, a proces katalizą. Takim jest wpływ dwutlenku manganu na rozkład chloranu potasowego (str. 72). Gdy umieścimy nieco chloranu w kolbecie, zaopatrzonej korkiem z dwoma otworami i rurką wylotową, a następnie unikając przegrzewania, chloran ostrożnie stopimy, nie zauważymy prawie zupełnie jakiegokolwiek wydzielania tlenu w tej temperaturze (368°). Jeśli obecnie przez obrócenie rurki zamkniętej tak, by koniec jej



Ryc. 51. Katalityczne działanie dwutlenku manganu na rozkład chloranu potasu.

zajął pozycję pionową (ryc. 51), wsypimy do masy stopionej, zawartą w rurce szczyptę sproszkowanego dwutlenku manganu, tlen pocznie uchodzi strumieniami skutkiem niezmiernego przyspieszenia rozkładu. Dla zabezpieczenia się przed eksplozją, wskazanem jest przed obróceniem rurki obwinąć kolbkę ręcznikiem. W pozostałości znaleźć można dwutlenek manganu niezmienny. Sam dwutlenek manganu uwalnia tlen naturalnie także (str. 71), lecz rozkład przy 400° jest ledwo widoczny. Handlowy *oxon* (str. 74) zawiera zawsze jako katalizator ślady wodorotlenku miedziawego, który przyspiesza działanie wody. Znalaziono, że wiele reakcyj zawdzięcza

swą normalną szybkość obecności śladów pary wodnej. Wiele pierwiastków nie okazuje tendencji łączenia się ze starannie osuszonym tlenem, nawet mimo mocnego ogrzania. Dodatek jednak śladów wody powoduje momentalne spalanie się. Wodę można więc uważać za jeden z najpospolitszych czynników kontaktowych.

W chemji są *katalizatory* w częstem użyciu. Ich obecność sprawia, że nawet bardzo złożone reakcje odbywają się szybko w dosyć niskich temperaturach. Wiele takich substancyj wydzielają rośliny i zwierzęta i odgrywają one też doniosłą rolę w procesach trawienia, fermentacji i innych fizjologicznych przemianach.

Usuwanie substancyj organicznych ze ścieków (str. 79) polega w części na *butwieniu*. Butwienie zaś jest w istocie swej powolnem utlenieniem, przyspieszanem przez bakterje i inne organizmy. Zachodzi ono również w martwej materji zwierzęcej i roślinnej na łądzie. Ponieważ jednak butwieniu ulegają tylko wilgotne materiały, musimy przeto uważać wodę za katalizator tego procesu. Suche owoce, skóry, mięso, suszone na słońcu lub sztucznie, butwieją

bardzo wolno. Stąd suszone pokarmy wyrabia się dziś na wielką skalę, zwłaszcza że prócz trwałości posiadają zalety ważne dla transportu, bo znacznie mniejszy ciężar i objętość. Przeniesione do wilgotnej atmosfery stają się podłożem bakteryj i grzybów, które zaczynają rosnać i mnożyć się w nich, sprwadając butwienie.

Znamy również kilka wypadków hamowania reakcji działaniem czynników katalitycznych. Utlenianie np. siarczynów na powietrzu można powstrzymać, dodając do roztworu nieco alkoholu benzylowego lub mannitu (Bigelow). Dalej octanilid używany bywa w handlu jako środek, hamujący rozkład nadtlenu wodoru w roztworze wodnym. Istnieją więc dodatnie katalizatory i ujemne.

Kataliza przedstawia temat niezmiernej wagi zarówno z punktu widzenia teoretycznego jak i praktycznego. Zdolność dwutlenku manganu do przyspieszenia rozkładu chloranu potasowego, mimo że dwutlenek sam pozostaje pod koniec reakcji w stanie niezmiennym, jest tylko jednym z wielu przypadków katalizy, z którymi w tej książce się spotkamy. Wiele najdonioślejszych n a s z y c h p r o c e s ó w p r z e m y s ł o w y c h jest katalitycznych. Było przedtem zwyczajem chemików robić z katalizy sprawę tajemniczą i uważać ją za coś niedostępnego dla naszych środków badawczych. Obecnie jednak wierzymy, że katalizatory biorą bezpośredni udział w reakcjach, które przyspieszają, tworząc nietrwałe przejściowe związki i regenerując się, przy ich rozkładzie. Proces komorowy dla fabrykacji kwasu siarkowego jest dobrym tego przykładem. Warto też nadmienić, że z krystalicznego dwutlenku manganu, użytego jako katalizatora przy rozkładzie chloranu potasu, dostajemy pod koniec reakcji ten sam wprawdzie dwutlenek manganu, ale w postaci delikatnego proszku. Jakkolwiek więc skład chemiczny katalizatora nie zmienia się, jednakże jego stan fizyczny ulega przy przejściu przez cykl reakcyj gruntownej nieraz zmianie.

Wpływ *rozpuszczania* na przyspieszanie reakcji chemicznej, mieliśmy już sposobność zauważyć przy omawianiu reakcji między chlorkiem sodowym i azotanem srebra (str. 24). W roztworze reakcja odbyła się pozornie momentalnie. Gdybyśmy próbowali wykonać tę samą reakcję drogą rozcierania suchych substancyj w moździerzu, po wielogodzinnej pracy znaleźlibyśmy jeszcze wiele pierwotnych substancyj w stanie niezmiennym. Nawet ogrzewanie nie wywołałoby tak szybkiego skutku jak rozpuszczenie. Niewątpliwie jedną z przyczyn tak znacznych różnic jest niezwykle ułatwiony przystęp, jaki cząstki roztworu posiadają jedna względem drugiej (p. Jonizację). Chemiczne reakcje, jak zobaczymy, wykonuje się bardzo często w roztworach wodnych, by skorzystać z dogodności, jakie daje stan roztworu.

*Ćwiczenie.* 1. Wymienić przykłady już spotykane, użycia końcówek *awy* i *owy* dla odróżnienia stopnia utlenienia. W jakich jeszcze przypadkach użyto tych samych końcówek?

2. Czy różnica w składzie chlorku potasu i chloranu potasu znacząca się w końcówkach ich nazw. Kierując się tą samą myślą, jakie różnice można



przewidzieć między siarczkiem i siarczanem żelazowym, oraz siarczkiem i siarczanem miedziowym?

3. Zdefiniować i podać przykłady: gęstości gazu (str. 74), gęstości ciała stałego lub cieczy (str. 6).

4. Wyliczyć grupy faktów, podane pod nagłówkami: Fizyczne własności wzgl. chemiczne własności tlenu.

5. Ile g. tlenu można otrzymać przez ogrzewanie 30 g. nadtlenu barowego (str. 71). Przy rozwiązywaniu tego zadania, należy pamiętać o regułach (str. 65).

6. W jaki sposób możnaby okazać, że przy wytwarzaniu tlenu z chloranu potasu i dwutlenku manganu ostatni pozostaje niezmienny? Jakie własności (p. str. 85) należy tu brać pod uwagę?

7. Substancje takie, jak fosfor i siarka, które spalają się gwałtownie w zwykłym tlenie, łączą się niezmiernie wolno (nawet ogrzane) z tlenem dokładnie osuszonym. Z jakiego rodzaju działaniem wody mamy tu do czynienia?

8. Przedyskutować łączenie się żelaza z siarką (str. 16) i rozkład tlenku rtęciowego (str. 16) z uwzględnieniem wyjaśnień na str. 81-3.

9. Gdy drut żelazny pali się w tlenie, tlenek żelaza opada w stopionych kulkach i dymu niema, gdy natomiast pali się fosfor, wszystek tlenek unosi się jako dym, a na dno nic nie opada odrazu. Wyjaśnić tę różnicę?

10. Ile procentów ciężarowych wolnego tlenu można otrzymać przez ogrzanie *a)* tlenku rtęciowego, *b)* azotanu potasowego, *c)* chloranu potasowego? Która z tych substancyj stanowi najtańsze źródło tlenu, jeśli cena wynosi *a)* 13,5 zł, *b)* 1,35 zł, *c)* 1,35 zł za kg?

11. Dlaczego mocniejszy ciąg powoduje gwałtowniejsze palenie się ognia?

12. Dlaczego odkryty płomień jest powodem wybuchu, jeśli powietrze kopalni zawiera pył węglowy?

13. Jaka jest zawartość procentowa tlenu w *a)* tlenku barowym, *b)* nadtlenu barowym, *c)* nadtlenu sodowym?

14. Jaka jest zawartość procentowa żelaza w *a)* tlenku żelazowym (str. 12), *b)* magnetycznym tlenku żelazowym (str. 77)?

15. Ile g. tlenu można otrzymać, działając nadmiarem wody na 100 g. nadtlenu sodowego?

16. Ile azotanu potasu trzeba do otrzymania 10 g. tlenu?

17. Jaka objętość zajmie 32 g. tlenu przy 0°, 760 mm ciśnienia? Jaki będzie ciężar odpowiedniej objętości w tych samych warunkach *a)* wodoru, *b)* powietrza?

18. 10 cm<sup>3</sup> ciekłego tlenu przy —182,5° ulatnia się. Jaka będzie objętość powstałego gazu w 0° i 760 mm?

19. Zdefiniować: palenie się; warunki zapalności, utlenienie; redukcję; samozapalenie się.

20. Określić aktywność, trwałość. Podać przykłady z rozdziałów I—VI.



## ROZDZIAŁ VII.

### MIERZENIE ILOŚCI GAZÓW. HIPOTEZA KINETYCZNO-CZĄSTECZKOWA.

Mówiliśmy już o mierzeniu stosunków ciężarowych tlenu, użytego w kilku chemicznych reakcjach, lecz ani razu w przykładach objaśniających nie wzięliśmy samego gazu. Otrzymywaliśmy jego ilość zawsze (np. str. 77) z różnicy ciężarów ciał stałych lub ciekłych. W praktyce ta metoda często prowadzi do celu.

Oddawanie pierwszeństwa waznieniu, jako środkowi oznaczania ilości materji, tłumaczy się faktem, że ciężar jest niezależny od warunków fizycznych i chemicznych substancji. Lecz przy zachowaniu odpowiednich ostrożności możemy oznaczać ilości materji na podstawie jakiegokolwiek innej własności ogólnej, proporcjonalnej do ciężaru. Taką własnością jest objętość. Przy oznaczaniu ilości cieczy, o ile wymagana jest szybkość bez daleko posuniętej dokładności, mierzy się zwykle objętość. W przypadku gazów błąd, popełniony przy mierzeniu ich objętości, jest z reguły mniejszy, niż przy mierzeniu ciężaru.

**Zmienne stężenie gazu.** Już po niewielu doświadczeniach z gazami okazuje się, że pomiar samej objętości niekoniecznie wiele mówi o ilości obecnej materji. Do określenia ilości materji gazowej potrzebna jest z jednej strony znajomość gęstości, z jaką ta materja jest rozmieszczona w naczyniu (stężenie gazu), a nadto jej objętość.

Chemiczna aktywność gazów zmienia się znacznie wraz ze zmianami ich stężenia (por. str. 83) wobec czego względem na ten warunek ma dla chemika szczególniejsze znaczenie. Ciała stałe i ciecze nie ulegają znacznym zmianom gęstości nawet pod znacznymi ciśnieniami i przy znacznych zmianach temperatury. Stąd stężenia czystych cieczy i ciał stałych nie potrzeba zwykle brać w rachubę. Przez rozpuszczenie jednak w pewnym rozczynniku, substancje takie mogą być rozproszone w zmiennej przestrzeni i wówczas stopień zgęszczenia czyli stężenia, staje się ważnym czynnikiem w przypadku również takich substancyj.

Zasadę, na której opiera się oznaczanie stężenia gazu łatwo będzie objaśnić przy pomocy urządzenia na ryc. 52. Z całego przyrządu wypompowujemy gaz, pozostawiając tylko nieco w lewym ramieniu rury, zamkniętem rtęcią. Zbiornik można podnosić do góry i w ten sposób wprowadzać rtęć do wnętrza rury.

Porcja rtęci poniżej linii kreskowanej tworzy istotnie przeciwwagę, to jest będzie się poruszać w jednym lub drugim kierunku, gdy siły po obu stronach będą się zmieniały. Gdy rtęć jest w spokoju, siły te muszą być równe. Siłę



Ryc. 52. Wpływ ciśnienia na stężenie gazu.

działającą na prawą, że tak powiemy, szalkę wagi stanowi ciężar słupa rtęci powyżej linii kreskowanej. Ponieważ po tej stronie nie więcej ponad rtęcią niema, więc poza ciężarem tej rtęci nie więcej na tę stronę wagi nie ciśnie. Na lewą szalkę musi działać taka sama siła i siłę tę może wywierać jedynie gaz, zamknięty w krótszem ramieniu. Natura gazu każe przypuszczać, że siła ta działa zapewne także na ściany rury, jakkolwiek one wpływu tego nie okazują. Siłę tę nazywamy *ciśnieniem gazu*.

Po zmierzeniu różnicy poziomów rtęci w obu ramionach, dolewamy nową porcję rtęci ze zbiornika i znowu notujemy różnicę poziomów. Ilość gazu nie zmniejszyła się, lecz zajął on obecnie mniejszą przestrzeń, uległ zatem zgęszczeniu — jego stężenie stało się większe, niż poprzednio. Gdy np. różnica poziomów jest obecnie dwa razy większa, znajdziemy, że stężenie gazu również dwa razy wzrosło (objętość zmniejszyła się do połowy). Jakkolwiek ilość rtęci dodamy, stwierdzimy zawsze, że stężenie gazu jest proporcjonalne do różnicy poziomów, ostatnia znowu jest proporcjonalna do ciężaru metalu.

Lecz ciężar rtęci po jednej stronie musi być równy sile odpowiadającej ciśnieniu (prężności) gazu po drugiej stronie, które równoważy. A zatem *stężenie próbki jakiegos gazu jest proporcjonalne do ciśnienia, które wywiera*. Oznaczamy gęstość, w jakiej gaz jest skupiony, mierząc jego ciśnienie.

**Metoda pomiaru ilości gazów.** Metoda, właśnie wyłożona, znajduje zastosowanie w pomiarach ilości materji, zawartej w próbce gazu. W tym celu zmieniamy stężenie gazu, póki nie zrówna się ze stężeniem atmosfery w danej chwili. Wówczas odczytujemy objętość i ustalamy ciśnienie, notując ciśnienie atmosfery. Każdą z tych operacji ułatwiają stosowne przyrządy.

Mierzony gaz zamknięty jest zawsze w ten sposób, że jakaś ciecz tworzy część zapory, zapobiegającej uchodzeniu gazu. Najprostszą postać takiego przyrządu ryc. 53. Żeby zrównać stężenie (i ciśnienie) gazu z ciśnieniem atmosfery, podnosimy (lub obniżamy) słoż z gazem, póki poziomy cieczy wewnątrz i nazewnątrz słoja nie zrównają się. W takim położeniu ciśnienie

gazu na powierzchnię wewnętrzną musi być równe ciśnieniu atmosfery na powierzchnię zewnętrzną, w przeciwnym razie nastąpiłby ruch cieczy. Teraz odczytujemy objętość wprost z podziałki słoja. Przyrząd może być bardziej złożony, gdy posiada specjalne urządzenia do wpuszczania gazu i manipulowania nim, lecz zasada pomiaru jest zawsze ta sama. W dokładnych pracach stosuje się do zamknięcia gazu rtęć. W razie użycia wody objętość gazu jest za wielka o objętość pary wodnej, zmieszanej z gazem (p. mieszaniny gazowe str. 94), wobec czego należy wprowadzić odpowiednią poprawkę.

Do pomiaru ciśnienia czyli prężności atmosfery służy *barometr*, który stanowi odmianę przyrządu, przedstawionego na ryc. 52.

Prostą formę barometru okazuje ryc. 54 (rura po prawej stronie). Szklaną rurę długości około 1 m na jednym końcu zatopioną, napelniamy całkowicie rtęcią, odwracamy i ostrożnie wstawiamy otwartym końcem do zbiornika z rtęcią. Rtęć opada wewnątrz rury, pozostawiając u góry próżnię, poczem ciśnienie powietrza z zewnątrz równoważy ciśnienie słupa rtęci. Ciśnienie atmosferyczne wyraża się przeto barometrycznie jako równoważne ciśnieniu, wywieranemu przez pewną liczbę milimetrów rtęci. Przy pracy dokładnej wszystkie wyniki muszą być zredukowane do pewnej temperatury wzorcowej ( $0^{\circ}\text{C}$ ), przez dokonanie poprawki, uwzględniającej rozszerzenie się rtęci przy ogrzaniu (lub oziębieniu) ponad ową temperaturę.

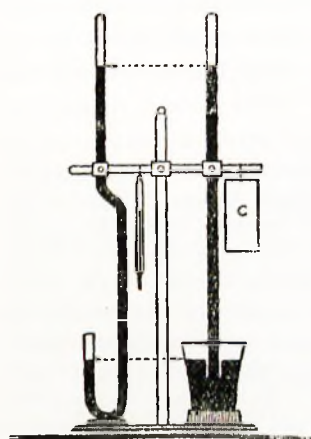
Praktyczniejszą odmianę barometru do użytku laboratoryjnego przedstawia (ryc. 54, lewa strona). Krótkie ramię (lewe) jest otwarte i tu ciśnienie na powierzchnię rtęci atmosfera. Dłuższe ramię (prawe) jest u góry zamknięte i nie zawiera nad rtęcią wcale gazu. Odczytanie różnicy poziomów rtęci w obu ramionach daje nam miarę ciśnienia atmosfery i każdej próbki gazu o tem samym ciśnieniu.

Wynik taki zwie się nieskorygowanym. Redukujemy go bezpośrednio do skorygowanego przez odczytanie temperatury na wiszącym obok termometrze i wprowadzenie poprawki z tablicy (C, ryc. 54), dołączonej do barometru.

Przykład: Nieskorygowany stan barometryczny wynosi 744 mm przy temperaturze  $15^{\circ}$ . Poprawka dla 744 mm i  $15^{\circ}$  według tablicy jest  $-2$  mm. Wynik poprawiony jest zatem 742 mm.



Ryc. 53. Pomiar objętości gazu.

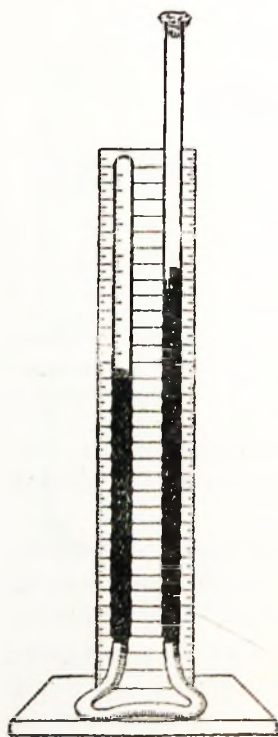


Ryc. 54. Barometr (dwie odmiany).



**Prawo Boyle'a.** Notując wyniki pomiarów robionych jak wyżej, lecz w różnych czasach, gdy ciśnienia atmosferyczne są różne, widzimy że dane dla próbek tego samego gazu różnią się zarówno co do ciśnienia, jak i objętości. By osiągnąć wyniki łatwo porównalne co do ilości materji, zawartych w próbkach, musimy uczynić dalszy krok. Musimy mianowicie przeliczyć wszystkie dane tak, by wskazywały, jaką objętość każda próbka gazu zajęłaby, gdyby ciśnienie równało się 760 mm rtęci, co stanowi średni stan barometru przy poziomie morza pod 45° szer. geogr.

Przekonaliśmy się wyżej, że stężenie gazu jest proporcjonalne do jego ciśnienia (str. 88). Lecz objętość zajmowana jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia. Wyrazić to możemy w następujący sposób: *Objętość, zajmowana przez tę samą próbkę gazu przy stałej temperaturze, jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia.* Fakt ten został odkryty przez Boyle'a (1660). Mówiąc inaczej jeszcze, iloczyn ciśnienia ( $P$ ) i objętości ( $V$ ) gazu, w określonej temperaturze, jest wielkością stałą:  $PV = K$ .



Ryc. 55. Przyrząd do objaśnienia prawa Boyle'a.

Przykład liczbowy objaśni zastosowanie tego prawa. Odmierzamy 200 cm<sup>3</sup> gazu pod ciśnieniem atmosferycznym, a barometr wskazuje 742 mm. Pytanie: Jaką objętość zajmie gaz przy ciśnieniu barometrycznym 760 mm? Zajmie on  $200 \times \frac{742}{760}$  cm<sup>3</sup>. Nie jest tu koniecznym użycie wzoru, lecz istotnym jest pytanie: Czy nowe ciśnienie jest większe, czy mniejsze od dawnego? Tu jest ono większe. Wobec tego zgodnie z prawem objętość musi być mniejsza, a więc tworzymy ułamek z mniejszą liczbą w liczniku.

Prawo Boyle'a objaśniamy przy użyciu przyrządu, przedstawionego na ryc. 55. Pewna objętość powietrza zamknięta jest nad rtęcią w szklanej rurce. Ciśnienie można zmieniać przez poruszanie bocznej rurki do góry i na dół. Podziałki na obu rurkach pozwalają nam odczytywać dokładnie objętości i ciśnienia. Ustawia się rtęć w obu ramionach na tym samym poziomie i odczytuje ciśnienie barometryczne. Gaz zajmuje obecnie pewną objętość (powiedzmy 20,1 cm<sup>3</sup>) pod istniejącem ciśnieniem atmosferycznym (przypuśćmy 750 mm). Podnosimy następnie boczną rurę do góry i odczytujemy na podziałkach poziomy rtęci po obu stronach. Znalaziona różnica poziomów np. 250 mm przedstawia ciśnienie dodatkowe, które na gaz wywarliśmy. Całkowite ciśnienie, pod którym gaz w rurce obecnie pozostaje, wynosi zatem 750 + 250 = 1000 mm. Odczytana przy tem ciśnieniu objętość wynosi 15 cm<sup>3</sup>.

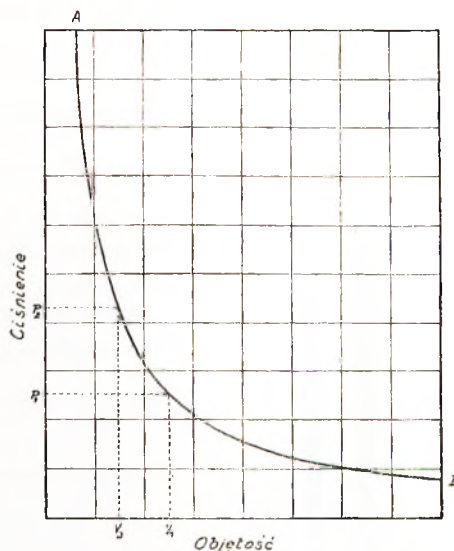
Jak uzgodnić zaobserwowaną objętość z prawem Boyle'a? Zwiększyliśmy ciśnienie w stosunku 1000 : 750. Należałoby tedy objętość zmniejszyć tak, by wynosiła 750/1000 dawniejszej. Obliczona w ten sposób wartość wynosi  $20,1 \times 760/1000 = 15,1$  cm<sup>3</sup>. Uwzględniając prawdopodobne błędy przy odczytaniu poziomów, widzimy, że wartość obliczona zgadza się z wartością znalezioną.

Dobra praktykę stanowiąc będzie obliczenie kilku dalszych przykładów w podobny,



jak wyżej sposób i porównanie wyników z istotnie zaobserwowanymi. Należy ciśnienie tak zmniejszać (redukować) jak i zwiększać.

Krzywa  $AB$  na ryc. 56 przedstawia prawo Boyle'a graficznie. Ciśnienia  $P$  odcięte są na osi pionowej, objętość  $V$  na osi poziomej. W pewnej określonej temperaturze,  $V$  jest odwrotnie proporcjonalne do  $P$  czyli  $P = K/V$ , gdzie  $K$  jest stałą. Jeśli weźmiemy objętość  $V$ , gazu pod ciśnieniem  $P_1$ , a następnie zmienimy ciśnienie na  $P_2$ , łatwo obliczyć nową objętość  $V_2$ . Mamy bowiem  $P_1 = K/V_1$ , zaś  $P_2 = K/V_2$ . Dzieląc jedno równanie przez drugie otrzymamy  $P_1/P_2 = V_2/V_1$ , czyli  $P_1 V_1 = P_2 V_2$  a zatem  $V_2 = P_1 V_1 / P_2$ . Podobnie jeśli dane  $P_1 V_1$  i  $V_2$  wówczas  $P_2 = P_1 V_1 / V_2$ . Sprawdzić to można na dowolnie wybranych dwóch wartościach  $P$  i  $V$ , zaznaczonych na wykresie. Prawo Boyle'a stwierdza fakt z dostateczną dla zwykłych celów dokładnością. W istocie jednak niema dwu gazów, któreby zachowywały się ściśle jednakowo, gdy chodzi o zależność zmian stężenia od zmian ciśnienia. Nawet ten sam gaz nie zachowuje się ściśle jednakowo przy wysokich, średnich i niskich ciśnieniach. Gaz idealny, który zachowywałby się jednolicie, zwiemy gazem doskonałym.



Ryc. 56. Przedstawienie graficzne prawa Boyle'a.

U większości gazów stężenie wzrasta przy niskich ciśnieniach więcej, a przy wysokich mniej, niżby wynikało z prawa Boyle'a.

**Zależność objętości gazu od temperatury (Prawo Charles'a).** Dotąd przyjmowaliśmy, że niema wpływu temperatury, lecz w istocie podwyższenie temperatury powoduje odrazu wzrost, a obniżenie temperatury spadek ciśnienia gazu w zamkniętej przestrzeni.

Zmierzenie samego tylko ciśnienia nie wystarcza zatem do oznaczenia stężenia, wobec czego także ilość gazu nie będzie wiadomą, mimo że znamy zarówno jego objętość, jak i ciśnienie. Musimy znać jeszcze temperaturę.

Skoro zatem nasze opisy różnych próbek gazu okazują się z powodu różnic w temperaturze nieporównywalne, zastosujemy, by uzyskać wyniki porównywalne ten sam środek, co poprzednio. Obliczymy mianowicie dla każdej próbki gazu objętość, jakąby ona zajęła w temperaturze  $0^{\circ}$ . Regułą dla tego obliczenia można z grubsza zademonstrować w sali wykładowej przy pomocy przyrządu, przedstawionego na ryc. 57. Przyrząd ten podobny jest do opisanego na str. 90 tylko, że po prawej stronie posiada ou urządzenie, pozwalające nam zmieniać temperaturę zamkniętego gazu. Najodpowiedniejsze do

doświadczenia temperatury leżą w granicach  $0^{\circ}$  do  $100^{\circ}$  C. Pierwszą osiągamy, napełniając przestrzeń między rurkami mieszaniną lodu i wody, ostatnią, przepuszczając przez szeroką rurę szybki strumień pary wodnej.

Blisko połowę rurki wewnętrznej po stronie prawej zajmuje gaz. Na początku doświadczenia wyrównujemy poziomy rtęci i utrzymujemy następnie przy pomocy lewej rurki ciśnienie gazu stałe równe ciśnieniu atmosferycznemu. Po odczytaniu objętości gazu w  $0^{\circ}$ , wprowadzamy do przyrządu wodę ciepłą. Znajdujemy wówczas, że objętość powiększa się

o  $\frac{1}{273}$  objętości, zajmowanej przy  $0^{\circ}$ , na każdy stopień,

o który temperatura gazu wzrasta. Gdy zaś oziębiamy poniżej  $0^{\circ}$ , wówczas objętość maleje o  $\frac{1}{273}$  objętości ze-

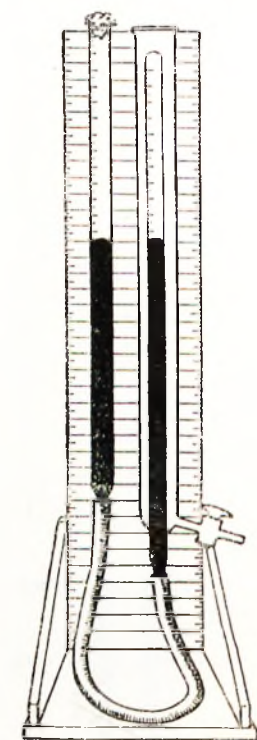
rowej na każdy stopień, o który temperatura się obniża. Obserwacja daje praktycznie te same wartości dla wszystkich gazów.

Jeśli dla dogodności weźmiemy  $273 \text{ cm}^3$  gazu przy  $0^{\circ}$  C i ogrzejemy o  $1^{\circ}$ , wówczas objętość, powiększywszy się o  $\frac{1}{273}$  wartości pierwotnej, stanie się równą  $274 \text{ cm}^3$ .

W temperaturze  $2^{\circ}$  przybędzie znowu  $\frac{1}{273}$  objętości pierwotnej i otrzymamy przeto  $275 \text{ cm}^3$  i t. d. Oziębiając zaś do  $-1^{\circ}$  otrzymamy  $272 \text{ cm}^3$  i t. d.

Po ogrzaniu naszej próbki gazu do  $100^{\circ}$  przybędzie  $\frac{100}{273}$  objętości, zajmowanej w  $0^{\circ}$ , gaz zajmie przeto  $373 \text{ cm}$ . Można wnosić, że gdybyśmy oziębili gaz o  $273^{\circ}$  poniżej  $0^{\circ}$  straciłby  $\frac{273}{273}$  swej pierwotnej objętości, in-

nemi słowy zniknąłby zupełnie. Temperatura ta nie została jednak dotąd osiągnięta, pozatem wszystkie gazy



Ryc. 57. Przyrząd objaśniający prawo Charles'a.

uległyby skropleniu przed jej osiągnięciem. Twierdzenia nasze stosują się tylko do temperatur zwykłych i w tych tylko granicach prawo wykazuje znaczną ścisłość.

Matematycznie wyrazić możemy prawo zawarte w powyższych wynikach w postaci, która czyni zastosowanie prawa do obliczeń bardzo łatwym. W tym celu dodajemy algebraicznie 273 do wszystkich temperatur na skali Celsjusza. Temperaturę powiększoną o 273 zwiemy *temperaturą bezwzględną*. *Objętości zajmowane przez gaz w różnych temperaturach przy stałym ciśnieniu, są wprost proporcjonalne do odpowiednich temperatur bezwzględnych*. Taki jest nowoczesny sposób wyrażenia faktów, odkrytych po raz pierwszy przez Charles'a w Paryżu (1787).

Odkrycie tych faktów przypisywane bywa często Daltonowi, który pierwszy w 1801 ogłosił badania w tym przedmiocie, z podaniem dotyczących wyników, albo Gay-Lussac'owi, który w 1802 przeprowadził badania w sposób bardziej wyczerpujący. Wobec tego jednak, że znamy w chemii inną jeszcze ważną zasadę pod nazwą prawa Gay-Lussac'a, oraz kilka praw związanych z nazwiskiem Dalton'a, szczęśliwie się składa, że jednak możemy podług słuszności przypisać to odkrycie Charles'owi.

Zastosowanie tego prawa najlepiej wyjaśni przykład. Mamy 200 cm<sup>3</sup> gazu przy 17° i chcemy wiedzieć, jaką byłaby objętość przy 0°. Żeby odpowiedzieć na to pytanie, zamienimy temperatury w stopniach Celsjusza na temperatury bezwzględne, dodając do obydwóch po 273.

Otóż  $200 \times \frac{273}{290} =$  objętości w 0° C. Nie po-

trzeba do tego wzoru. Pytamy poprostu, czy nowa temperatura jest wyższa czy niższa od pierwotnej. Tutaj jest ona niższa. Nowa objętość będzie zatem mniejsza od pierwotnej. Umieszczamy tedy mniejszą liczbę w liczniku.

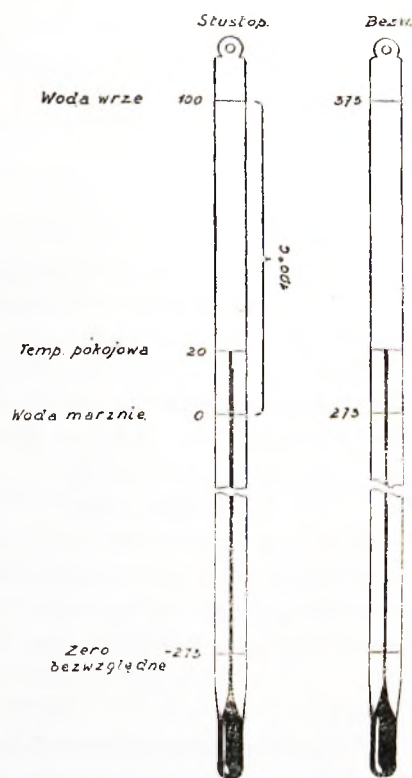
Prawu możemy nadać postać matematyczną (p. niżej). Lepiej jest jednak, jeśli początkujący używać będzie metody, zastosowanej w poprzednim ustępie do objaśnienia. Proste wyrażenia matematyczne jak to, które wyraża prawo Boyle'a nie zostały bynajmniej ułożone na to, by nam oszczędzić kłopotu pamiętania o samym prawie i niedobrze byłoby, gdyby używanie ich pozwoliło nam o prawie zapomnieć.

Wykładową demonstrację prawa Charles'a możemy przeprowadzić przy pomocy przyrządu już opisanego (Ryc. 57).

Wyrównujemy przedewszystkiem poziomy rtęci, poczem notujemy objętość naszej próbki gazu (przypuśćmy 30,2 cm<sup>3</sup>) przy temperaturze pokojowej (przypuśćmy 20° C). Następnie ogrzewamy parą do 100°. Czekamy póki gaz nie osiągnie nowej temperatury, poczem doprowadzamy ciśnienie do wartości pierwotnej przez opuszczenie w dół rury bocznej aż do ponownego zrównania się poziomów rtęci. W końcu odczytujemy na podziałce nową objętość; znajdujemy 38,5 cm<sup>3</sup>.

Porównajmy obecnie ten wynik z wartością obliczoną z prawa Charles'a. Podwyższyliśmy temperaturę z 273 + 20 = 293° bezwzgl. do 273 + 100 = 373° bezwzgl.; przyrost objętości powinienby przeto wystąpić w stosunku 373/293. Stąd wynika objętość końcowa  $30,2 \times 373/293 = 38,4$  cm<sup>3</sup>. Znowu zgodność leży w granicach błędów doświadczalnych.

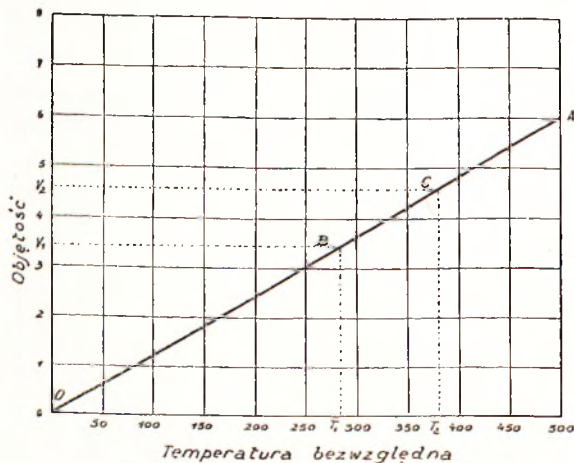
Prawo Charles'a przedstawia graficznie linja OA na ryc. 59. Ciśnienia *P* odcięte są pionowo, a temperatury bezwzględne *T* poziomo. Przy pewnem określonym ciśnieniu, *V* jest wprost proporcjonalne do *T*, czyli  $V = K'T$ , gdzie *K'* jest stałą. Jeśli więc weźmiemy objętość gazu *V*, w temperaturze *T*<sub>1</sub> i zmie-



Ryc. 58. Porównanie skal temperatury.



nimy jego temperaturę na  $T_2$ , nowa objętość wyniesie  $V_1 T_2/T_1$  (Stwierdzić to, postępując podobnie, jakśmy to zrobili przy prawie Boyle'a na str. 91). Naodwrot, jeśli znamy  $V_1 T_1$  i  $V_2$  wówczas  $T_2 = V_2 T_1/V_1$ . Łatwo zauważyć,



Ryc. 59. Przedstawienie graficzne prawa Charles'a.

że każde zagadnienie z zakresu prawa Charles'a można rozwiązać bezpośrednio graficznie, kreśląc prostą przez punkt, wyobrażający nasze pierwotne warunki (np.  $B$ ) i początek układu. Przechodząc obecnie od  $T_1$  do  $T_2$ , znajdziemy nową objętość  $V_2$  naszej próbki gazu z punktu przecięcia prostej z prostą, wykreśloną z  $T_2$  (punkt  $C$ ).

W zachowaniu się gazów mamy zupełną niezależność zmian temperatury od zmian ciśnienia tak, że oba prawa można stosować w każdym przypadku,

albo kolejno, przyjmując wynik pierwszego obliczenia za podstawę następnego, albo równocześnie. Tak np.  $200 \text{ cm}^3$  gazu przy  $742 \text{ mm}$  ciśnienia i  $17^\circ$  odpowiadają  $200 \times \frac{742}{760} \times \frac{273}{290} = 183,8 \text{ cm}^3$  przy  $0^\circ$  i  $760 \text{ mm}$ .

Gdy gaz ogrzejemy, utrzymując jego objętość niezmienną, znajdziemy, że ciśnienie gazu jest wprost proporcjonalne do temperatury bezwzględnej. Nie jest to jakieś trzecie prawo odmienne od prawa Boyle'a i Charles'a, lecz następstwo, wynikające z połączenia tamtych dwu.

**Mieszanki gazowe (Prawo Dalton'a).** Różne gazy, posiadające tę samą temperaturę, nie wywierają na siebie nawzajem żadnego wpływu po zmieszaniu, o ile nie reagują z sobą chemicznie. Każdy składnik takiej mieszaniny zachowuje się, jakby inne składniki były nieobecne i jakby on sam jeden zajmował całą dostępną mu przestrzeń. Gdy zmieszamy zatem np.  $100 \text{ cm}^3$  tlenu i  $400 \text{ cm}^3$  azotu, z których każdy posiada ciśnienie 1 atmosfery, powstała mieszanina zajmuje pod tym samym ciśnieniem  $500 \text{ cm}^3$ , lecz tlen działa tak jakby posiadał ciśnienie tylko jednej-piątej atmosfery, azot zaś tak jakby jego ciśnienie wynosiło tylko cztery-piąte atmosfery. Zachowanie to można uogólnić w postaci *prawa o ciśnieniach cząstkowych* sformułowanego po raz pierwszy przez Dalton'a w 1807: *Ciśnienie, wywierane przez każdy składnik gazowej mieszaniny, jest proporcjonalne do jego stężenia w mieszaninie, a całkowite ciśnienie mieszaniny gazowej równe jest sumie ciśnień jego składników.*

Prawo służy między innymi przy redukcji do warunków normalnych objętości gazu zebranego nad wodą, ponieważ próbka gazu zawiera wówczas z ko-



nieczności parę wodną. Chcąc otrzymać ciśnienie cząstkowe gazu mierzonego, należy odjąć od ciśnienia całkowitego, ciśnienie cząstkowe pary wodnej, zwane *prężnością pary* i posiadające dla każdej temperatury określoną wartość. Pozostała reszta stanowi ciśnienie tego gazu i służy przeto do dalszych obliczeń. Przykład: Przy oznaczeniu ciśnienia gazu, zmierzonego nad wodą przy 22°, znaleziono 19,7 mm prężności pary wodnej (prężność pary wodnej w 22°, p. dodatek IV). Zatem 150 cm<sup>3</sup> gazu nad wodą w 22° i przy 750 mm całkowitego ciśnienia zawiera na wagę tyle, ile 150 cm<sup>3</sup> tego gazu w stanie suchym przy 730,3 mm (domieszka pary wodnej wynosi poprostu 150 cm<sup>3</sup> o ciśnieniu 19,7 mm). Żeby otrzymać objętość gazu suchego przy 0° i 760 mm, zastosujemy wrażenie

$$150 \times \frac{273}{295} \times \frac{730,5}{760}.$$

**Gęstość gazu.** Zastosowanie praw Boyle'a i Charles'a pozwala nam wyrażać ilości materji w próbkach gazów w sposób określony i łatwy do porównania. Opisy reakcyj chemicznych wymagają jednak stale ciężarowego wyrażania ilości gazów. Musi być przeto dla każdego gazu wiadoma zależność ciężaru od objętości. Gdy znamy np. ciężar jednego litra gazu przy 0° i 760 mm ciśnienia, nietrudno następnie obliczyć ciężary dowolnych objętości gazu przy dowolnych temperaturach i ciśnieniach. Jedną tysięczną część tej wartości tzn. *ciężar 1 cm<sup>3</sup>* zwiemy *gęstością gazu*. Często jednak nazwą tą oznaczają stosunek ciężarów jednakowych objętości gazu badanego i przyjętych za jednostkę powietrza lub wodoru.

Do większości celów chemicznych nie jest wymagany wysoki stopień dokładności. Przy najbardziej bezpośredniej metodzie oznaczania gęstości stosuje się lekką kolbkę o pojemności 125 - 150 cm<sup>3</sup>, zaopatrzoną w korek gumowy i kurek (ryc. 60). Z kolbki wypompowujemy dokładnie powietrze, a następnie po zamknięciu kurka ważymy. Wprowadzamy potem do kolbki gaz, którego gęstość mamy oznaczyć, uważając, by pod koniec jego ciśnienie było równe ciśnieniu atmosferycznemu. Po zamknięciu ważymy kolbkę ponownie. Przyrost ciężaru stanowi ciężar gazu. Równocześnie odczytujemy temperaturę i ciśnienie. Objętość znajdziemy, ważąc kolbkę napełnioną wodą. Różnica ciężarów kolbki pustej i napełnionej wodą, wyrażona w gramach, pozwala nam obliczyć objętość kolbki w centymetrach sześciennych (p. ryc. 81). Tę objętość redukuje się do 0° i 760 mm w sposób opisany wyżej.

Przykład: Objętość kolbki wynosi 200 cm<sup>3</sup>; napełniamy ją tlenem przy 17° i 742 mm. Znajdujemy ciężar gazu = 0,26 g. Objętość, zredukowana do warunków normalnych 0° i 760 mm, wynosi 183,8 cm<sup>3</sup>. Ciężar 1 litra wynika z proporcji 183,8 : 0,26 = 1000 : x; stąd x = 1,415. Wykonując oznaczenie starannie i ważąc z dokładnością do 1 mg zamiast 1 g, nietrudno otrzymać wynik bardziej zbliżony do ścisłego (1,429). By otrzymać



Ryc. 60. Pomiar gęstości gazu.

gęstość tlenu w odniesieniu do wodoru jako jedności, musimy podzielić wynik wyżej otrzymany przez ciężar 1 litra wodoru (0,08987 g.). Przy użyciu wartości znalezionej iloraz wynosi 15,74. Przyjęto wartość 15,90. Podobnie otrzymamy gęstość względem powietrza jako jedności dzieląc przez 1,293 tzn. ciężar 1 litra powietrza przy 0° i 760 mm ciśnienia.

W braku stosownej pompy zaopatrujemy kolbkę w korek gumowy o dwu otworach, przez które przechodzą rurki, zamykające się kurkami. Kolbkę ważymy z zawartem w niej powietrzem. Następnie przepuszczamy przez nią strumień gazu, póki powietrze nie zostanie wyparte. Po zamknięciu ważymy kolbkę ponownie. Wkońcu napełniamy kolbkę wodą i dokonujemy trzeciego ważenia. Temperaturę i stan barometryczny notujemy jak zwykle. Ostatnie ważenie daje objętość jak w poprzedniej metodzie. Znając ciężar 1 litra powietrza, łatwo obliczyć ciężar powietrza, zawartego w kolbce przy odczytanej temperaturze i ciśnieniu. Gdy ciężar ten odejmiemy od pierwszego, otrzymamy ciężar pustej kolbki. Ten znowu odjęty od wyniku drugiego ważenia daje ciężar gazu badanego. W ten sposób otrzymujemy w końcu ciężar znanej objętości gazu przy znanem ciśnieniu i temperaturze i kończymy obliczenie jak w poprzedniej metodzie.

Gęstości gazów posiadają wielkie znaczenie z chemicznego punktu widzenia. Kilkanaście gęstości podamy później z okazji dyskusji ciężarów cząsteczkowych.

**Gęstości par.** Gęstości par, powstających przy ogrzewaniu cieczy i ciał stałych, posiadają dla chemika równie wielkie znaczenie jak gęstości gazów.

Mierzy się je częściej nawet niż gęstości gazów, gdyż cieczy i ciał stałych jest o wiele więcej.

Do pomiaru służy kolbka, podobna do opisanej, lecz nieco zmodyfikowana. Temperatura musi być dostatecznie wysoka, by substancja wyparowała. Objętość pary redukuje się taksamo, jak przy gazach zwykłych do 0° i 760 mm, a następnie oblicza podobnie, jak poprzednio *gęstość pary* (ciężar 1 cm<sup>3</sup>). Redukcja do warunków normalnych daje oczywiście wartości fikcyjne. Gdybyśmy bowiem chcieli parę istotnie oziębic, uległaby ona skropleniu, zanimby 0° zostało osiągnięte. Mimo to obliczamy gęstości, jak i eby były przy 0° i 760, żeby ułatwić sobie porównanie wartości dla różnych substancyj. Wyniki nie mają znaczenia fizycznego, lecz dla chemika są one bardzo ważne.



Ryc. 61.  
Dyffuzja.

**Dyffuzja.** Gdy dwa słoje, jeden napełniony wodorem drugi zaś tlenem, zetkniemy otworami (ryc. 61) tak, żeby słoje z wodorem był u góry, możemy oczekiwać, że każdy z gazów pozostanie w swoim słoju, zwłaszcza, że tlen w słoju dolnym jest 16 razy cięższy od wodoru. Tymczasem tlen przenika do wodoru, znajdującego się nad nim, wodór zaś przedostaje się do tlenu w słoju dolnym. Wkrótce też gazy ulegają zupełnemu zmieszaniu, tak jakby nie było siły ciężkości. To samo zjawisko obserwujemy w życiu codziennem, gdy otworzymy flakon z perfumami. Para uchodząc z flakonu poczyna rozchodzić się we wszystkich kierunkach po

pokoju, zaznaczając swoją obecność zapachem. Gazy posiadają zatem właściwą sobie swobodę ruchu. Wynikające stąd zjawisko zwiemy dyfuzją. Posiada ona określoną wartość dla każdego gazu, zależną od warunków, a wodór ma największą szybkość dyfuzji ze wszystkich gazów.

Zjawiska dyfuzji nie należy mieszać ze zjawiskiem takim jak np. przelewanie wodoru do odwróconego dnem do góry słoja, połączone z wypieraniem powietrza. W tym wypadku gaz płynie całą masą i wpływ decydujący wywiera tu grawitacja. Gdy natomiast wodór rozprasza się samorzutnie choć nieco wolniej i rozchodzi w dół, w górę i na boki, mamy wówczas do czynienia z dyfuzją. Wyróżnienie to oznacza, że chodzi tu raczej o rozpraszanie, niż płynięcie.

Różnicę w szybkości dyfuzji różnych gazów łatwo okazać, przez porównanie szybkości, z jaką dany gaz, oraz powietrze przechodzą przez ścianę z porcelany porowatej, nieglazurowanej.

Słój z porcelany niepolewanej, porowatej *A* (ryc. 62), zawierający powietrze, połączony jest korkiem gumowym z rurką, której otwór dolny znajduje się pod wodą. Gdy słój *A* nakryjemy zlewką *H*, napełnioną wodorem, zacznie szybko uchodzić gaz przez wodę, wskazując, że ciśnienie wewnątrz słoja porowatego wzrosło. Przed nałożeniem zlewki z wodorem, powietrze przechodziło przez porcelanę na zewnątrz i do środka, a że szybkość ruchu jednego i tego samego gazu w obu kierunkach musi być jednakowa, ciśnienie wewnątrz słoja nie ulegało zmianie. Podkreślamy, że niema tu nigdy spoczynku, lecz ciągły ruch w obu kierunkach. Gdy słój otoczy atmosfera wodoru, wodór porusza się znacznie szybciej przez ścianę do środka słoja niżeli powietrze, wewnątrz zawarte, zdola uchodzić na zewnątrz, wobec czego ciśnienie wewnątrz szybko wzrasta.

Ścisłe pomiary okazują, że im gaz jest lżejszy, tem szybciej poruszają się jego cząstki na zasadzie dyfuzji we wszystkich kierunkach. Szybkości te są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z gęstości gazów. Np. dla wodoru i tlenu pozostają one w stosunku jak

$$\sqrt{1,429} : \sqrt{0,08987} \text{ czyli jak } 4 : 1.$$

#### HYPOTEZA KINETYCZNO-CZĄSTECZKOWA.

Jak zachowanie się zegarka lub samochodu można tylko wówczas gruntownie zrozumieć, jeśli znamy szczegóły ich konstrukcji, oraz jeśli wiemy, jak poszczególne części pracują, tak samo tylko wtedy możemy zrozumieć dokładnie zachowanie się fizyczne i chemiczne materji w masach, jeśli zaznajomimy się z ich ostatecznym mechanizmem. Z tego powodu musimy obecnie zająć się zagadnieniem budowy materji w stanie gazowym.

Celem wyjaśnienia ogólnego praw Boyle'a i Charles'a, wymyślili chemicy *hypotezę* (str. 26). Z biegiem czasu zgromadzono dowody, które świadczą ponad wszelką wątpliwość o prawdopodobieństwie *hypotezy*. *Hypoteza* ta znana jest pod nazwą *hypotezy kinetyczno-cząsteczkowej* od dwóch głównych postulatów, na których ona się opiera.



Ryc. 62.  
Słój z porcelany niepolewanej.



Po pierwsze przyjmuje się, że wszelka materja w stanie gazowym składa się z niezmiernie małych oddzielnych jednostek t. j. *cząsteczek*, posiadających tę samą masę i naturę dla każdej poszczególniej substancji. W ciałach stałych i cieczech cząsteczki te są gęsto stłoczone, a sily spójności między sąsiednimi cząsteczkami w ciałach stałych mogą być tak wielkie, że poszczególne cząsteczki tracą swą odrębność (p. str. 54-57). W gazach natomiast cząsteczki są przestrzennie rozprószone tak, że między nimi jest dużo przestrzeni pustej.

Drugi postulat przyjmuje, że cząsteczki wszystkich substancyj w zwykłych warunkach są w gwałtownym ruchu i posiadają przeto *energję kinetyczną*. W cieczech ruch ten jest ograniczony międzycząsteczkowymi silami spójności do pewnej określonej objętości; w ciałach stałych ruch ten jest jeszcze bardziej ograniczony. W gazie jednak cząsteczki mogą rozmieścić się swobodnie w całej objętości naczynia, a przez ustawiczne uderzanie o ściany naczynia wytwarzają *ciśnienie* na te ściany.

**Własności gazów.** Bardzo ważną cechą gazów jest ich niezmierna ścisłość. Tlen np. o ciśnieniu 760 mm można ścisnąć do jednej dwóchsetnej pierwotnej objętości, a nawet bardziej jeszcze. Ściskanie nie oddziaływa wyraźnie na poszczególne cząsteczki, a przeto nie powoduje zmniejszenia objętości samego tlenu, lecz stłacza cząsteczki gęsto obok siebie i *zmniejsza* do jednej dwóchsetnej *przestrzeń* między nimi. Ściskanie gazu jest więc w istocie ścisaniem *próżnej przestrzeni*, z której gaz głównie się składa. By zrozumieć, co się tu dzieje, musi czytelnik bezustannie wyobrażać sobie gaz jako utwór, złożony z niezmiernie małych cząsteczek, oddzielonych od siebie stosunkowo wielkimi wolnymi przestrzeniami. Cząsteczki są w gwałtownym ruchu i poruszają się po linjach prostych z wyjątkiem, gdy zderzają się z sobą lub ścianami naczynia.

Gdy zważymy, jak luźny jest układ materiału gazowego, uderza nas zupełny brak jakiegokolwiek tendencji do osadzania się tego materiału. Z drugiej strony wielka ścisłość gazu wyklucza możliwość, by cząsteczki spoczywały jedna na drugiej. Dochodzimy przeto do konkluzji, że cząsteczki są *oddzielone szeroko od siebie nawzajem*, i że zajmują przestrzeń, bez nich zupełnie próżną, *poruszając się w niej we wszystkich kierunkach*. Lecz róż cząsteczek, który nigdy się nie osadza, musi być w ruchu nieustannym. Musimy zatem przyjąć, że cząsteczki są pod względem sprężystości swojej zgoła niepodobne do większych porcyj materji (np. piłka tenisowa), posiadają bowiem *sprężystość doskonałą*, w następstwie czego niema strat ruchu przy zderzeniach. Fakt, że gaz jest jednnorodny i że wszelkie próby rozdzielenia jakiegoś gazu na porcje lżejsze i cięższe stale zawodziły, wskazuje na to, że *wszystkie cząsteczki czystego gazu są ściśle jednakowe*.

Zdolność gazu do dyfuzji wywołana jest *ruchem cząsteczek*, przenikliwość zaś ich uwarunkowana jest *przestrzenią*, dostępną dla cząsteczek innego gazu. Te dwie własności nie wymagają dodatkowych założeń. Istnieje błędne mniemanie, że wyraz »dyfuzja« oznacza własność danej



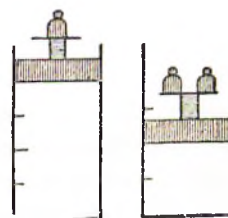
masy gazu, za której sprawą jakiś gaz miesza się z tą właśnie masą. Otóż taka własność to przenikliwość i niema nic wspólnego z dyfuzją. Dyfunduje tu ten inny gaz, rozechodzący się w danym gazie. Dyfuzja jest ruchem spontanicznym cząsteczek gazu, oddalających się od swych pierwotnych pozycji. W braku przestrzeni zupełnie pustej cząsteczki, dyfundując wchodzi w obręb innej masy gazowej. W przypadku słoików z wodorem i tlenem (ryc. 61) każdy z gazów w części wybiega ze swego słoja (dyfunduje), oraz otrzymuje części drugiego gazu do swego słoja (ulega przenikaniu).

Na podstawie wyników dyfuzji, otrzymanych w doświadczeniach z poszczególnymi gazami, można obliczyć *średnią szybkość*, z jaką cząsteczki gazu się poruszają. Dla cząsteczki wodoru w temperaturze pokojowej szybkość ta wynosi 1840 m na sekundę, jest więc 2—3 razy większa od szybkości kuli karabinowej. Średnia szybkość cząsteczki tlenu wynosi w tych samych warunkach jedną czwartą tamtej, czyli 460 m na sekundę.

**Prawa Boyle'a i Charles'a.** Powracając teraz do prawa Boyle'a, spróbujemy wyjaśnić, jak to się dzieje, że gdy objętość gazu maleje, to ciśnienie w tym samym stosunku wzrasta. Wyobraźmy sobie (ryc. 63) walec z ruchomym tłokiem, który można obciążyć ciężarkami, przeciwdziałającemu ciśnieniu. Otóż ciśnienie, wywierane przez gaz na tłok, nie może być podobne do ciśnienia ręki na stół, gdyż dopiero co przyjeśliśmy, że cząsteczki nie znajdują się ani chwili w spoczynku, a przestrzenie między nimi są olbrzymie w porównaniu z rozmiarami samych cząsteczek. Musimy przeto zapatrywać się na ciśnienie gazu jak na potężną nawałnicę gradową, która swymi niezliczonymi uderzeniami naciska na tłok. Przy takim stanie rzeczy, ściskanie gazu polega prosto na posuwaniu przegrody w dół, skutkiem czego latające wszędzie cząsteczki zostają stopniowo ograniczone do coraz mniejszej i mniejszej przestrzeni. Ich średnie drogi stają się coraz krótsze, ich uderzenia o ściany coraz częstsze. Wywołane tem ciśnienie staje się również coraz większe i to proporcjonalnie do stopnia stłoczenia (*stężenia*) cząsteczek.

Musimy wskazać tu jeszcze na dwa inne punkty. Gdy zmniejszamy objętość do połowy, ciśnienie, jak uczy doświadczenie, wzrasta ściśle, lub prawie ściśle w dwójnasób. Wynika z tego, że cząsteczki, choć stłoczone, nie przeszkadzają sobie w ruchu, poza tem oczywiście, że odskakują od siebie przy zderzeniach. Tylko w ten sposób, to znaczy przy zupełnem nieprzeszkadzaniu sobie nawzajem, można oczekiwać, że podwojenie liczby cząsteczek w jednostce objętości pociągnie za sobą ściśle podwójną liczbę uderzeń o ściany. Wynika stąd, że cząsteczki pozbawione są praktycznie zupełnie spójności. Musimy również przyjąć, że w odstępach między spotkaniami poruszają się po liniach prostych.

Prawo Boyle'a dodaje zatem trzy dalsze szczegóły, dotyczące zachowania cząsteczek, a mianowicie: 1) *stopień stłoczenia cząsteczek* przedstawia s t ę z e-



Ryc. 63. Wpływ ciśnienia na objętość.

nie materiału, 2) cząsteczki *poruszają się po liniach prostych* i 3) *nie okazują prawie żadnych przejawów spójności*, gdyż ciśnienie i stężenie są prawie ściśle do siebie proporcjonalne. Prawo Dalton'a o ciśnieniach cząstkowych podkreśla fakt, że powyższe reguły są słuszne nie tylko w przypadku gazów prostych lecz również mieszanin gazowych.

Gdybyśmy przyjęli, że cząsteczki odpychają się wzajemnie, musielibyśmy dojść do wniosku, że działały to się z tem większą gwałtownością, im bardziej cząsteczki byłyby skupione. Takie założenie prowadziłoby do gazu, w którym ciśnienie wzrastałoby według pewnej potęgi ze stężenia, wyższej niż jedność, a przeto znacznie gwałtowniej niż w gazach znanych. Wielu ludzi mniema, że to założenie, jak okazaliśmy niemożliwe, wchodzi istotnie w skład teorii kinetycznej.

Prawo Charles'a, według którego gaz doznaje równych przyrostów objętości, wzgl. ciśnienia przy równych przyrostach temperatury, wymaga jednego tylko dodatku do hipotezy. Mówiąc konkretnie, jeśli nasza próbka gazu (ryc. 63) jest przy 0° i nie pozwolimy zmieniać się ciśnieniu, pozostawiając ten sam ciężarek na tłoku, wówczas przy ogrzaniu gazu o 1°, objętość jego wzrośnie o  $\frac{1}{273}$  objętości pierwotnej. Gdy natomiast objętość zachowamy niezmienną, wówczas ciśnienie wzrośnie, a przyrost wyniesie  $\frac{1}{273}$  pierwotnego ciśnienia.

Jak teraz wytłumaczyć przyrost ciśnienia, jako skutek ogrzania masy cząsteczek, gwałtownie się poruszających? Działanie cząsteczki, uderzającej w powierzchnię, mierzy się we fizyce iloczynem z masy przez szybkość. Oczywiście, że ogrzewanie roju cząsteczek nie mogło powiększyć ich mas, musiało zatem *powiększyć ich szybkości*, żeby uderzenia mogły stać się energiczniejszymi. Wniosek ten pozostaje w zgodzie z naszym doświadczeniem, że szybkie pocieranie ciała stałego powoduje podwyższenie jego temperatury, a przy puszczeniu, że przy pocieraniu udziela się ruch najdrobniejszym cząstkom ciała, wydaje się odrazu prawdopodobnym.

**Skraplanie gazów: Temperatura krytyczna.** Okazuje się wreszcie na podstawie doświadczenia, że wszystkie gazy można skropić przy zastosowaniu dostatecznego oziębienia i ciśnienia. Fakt ten skłania nas do przypuszczenia, że jednak bądź co bądź nawet między cząsteczkami gazu istnieje *pewna spójność*. Spójność jest ledwo dostrzegalna, gdy gaz jest ogrzany i pod niskim ciśnieniem, lecz nawet wówczas, jak wskazują staranne pomiary, spójność gazu powoduje nieznaczne odchylenia od prawa Boyle'a. Gdy np. 2 l. tlenu pod ciśnieniem 1 atmosfery poddamy ciśnieniu 2 atmosfer, otrzymujemy 0,9991 litra zamiast 1 litra. Dodatkowa kontrakcja 0,0009 litra (0,9 cm<sup>3</sup>) pochodzi od spójności, działającej przy mocniejszym skupieniu cząsteczek. Większy efekt tego rodzaju, dają gazy łatwiej ulegające skropleniu. Gdy np. 2 litry dwutlenku siarki przy 760 mm, poddamy ciśnieniu 2 atmosfer otrzymamy tylko 0,974 litra. Tu zatem działanie spójności powoduje kontrakcję 26 cm<sup>3</sup>. Dane te odnoszą się do 0°. W temperaturach niższych kon-

trakeja wywołana spójnością jest jeszcze większa. Łatwo teraz zrozumieć, że gdy energia kinetyczna cząsteczek ulegnie dostatecznemu zmniejszeniu skutkiem ochłodzenia i cząsteczki zbliżą się odpowiednio do siebie, wówczas wystąpi działanie spójności w takim stopniu, że gaz skropli się i przyjmie postać ciekłą.

W roku 1869 Andrews stwierdził, że dwutlenek węgla daje się skroplić przy  $0^{\circ}$  pod ciśn. 38 atm., a w temperaturze  $30^{\circ}$  pod ciśn. 71 atm., że jednak powyżej  $31,35^{\circ}$  niepodobna go już skroplić jakimkolwiek ciśnieniem. Odkrył on, że każdy gaz posiada właściwą sobie, jak on nazwał, *temperaturę krytyczną*. U dwutlenku węgla można zaobserwować tę temperaturę, umieszczając w zlewce z wodą, grubościenną rurkę (ryc. 64), napełnioną w połowie ciekłym dwutlenkiem węgla i ogrzewając z wolna wodę. Przy  $31,35^{\circ}$  powierzchnia między cieczą i gazem w rurce zaciera się i znika. W tej temperaturze znika stan ciekły, przechodząc w stan gazowy. Gdy potem temperaturę obniżymy, powierzchnia graniczna między cieczą i gazem zjawia się znowu przy  $31,35^{\circ}$ .

Krytyczna temperatura tlenu wynosi  $-118^{\circ}$ , wodoru  $-234^{\circ}$ , dwutlenku węgla  $+31,35^{\circ}$ , dwutlenku siarki  $+156^{\circ}$ , wody  $+374^{\circ}$ .



Ryc. 64.

**Inne odchylenia od praw gazowych. Gaz doskonały.** Wykazano również w doświadczeniu, że gdy gaz znajduje się pod bardzo znacznym ciśnieniem i jest bardzo zgęszczony, wówczas przyrost ciśnienia nie wywołuje bynajmniej takiego zmniejszenia objętości, jakiego według prawa Boyle'a należałoby oczekiwać. To przypomina nam, że w istocie *zmniejszamy tylko przestrzeń między cząsteczkami*, nie zaś objętość samych cząsteczek, a więc nie całkowitą objętość gazu. Skoro więc przy bardzo silnym ściśnięciu, objętość zajęta przez same cząsteczki stanowi już znaczny ułamek objętości, wówczas dodatkowego ciśnienia nie możemy odnosić do całkowitej objętości, tem samem zaś kontrakeja musi być mniejsza, niżby to odpowiadało prawu Boyle'a. Stąd 200 litrów wodoru wziętych przy  $16^{\circ}$  i pod ciśn. 1 atm., poddane ciśn. 200 atm., dają objętość 1,134 litra, zamiast 1 litra. Dwa ostatnie efekty (mianowicie skutki działania sił spójności i przestrzeni, zajętej przez cząsteczki) zwa się odstępstwami od praw gazowych. Przy dyskusji zachowania się gazów operuje się często pojęciem *gazu doskonałego*. Jest to gaz fikcyjny, który nie wykazuje wcale odstępstw od praw gazowych.

Jeśli stosunkowo nieściśliwą przestrzeń, zajęta przez cząsteczki, oznaczymy przez  $b$ , a objętość całego gazu przez  $v$ , wówczas zmienione prawo Boyle'a przyjmie postać  $p(v-b) = \text{constans}$ . Co się tyczy działania sił spójności, jasna rzecz, że ten efekt, jakkolwiek nie tak łatwo dostrzegalny, przyjmie wartości liczbowe tem większe, im objętość będzie mniejsza. Faktycznie jest on odwrotnie proporcjonalny do kwadratu z objętości. Jeśli oznaczymy go w tych samych jednostkach jak ciśnienie przez  $a$ , wówczas całkowite działanie, ściśniające gaz, wyrazi się przez  $p + \frac{a}{v^2}$ . Wobec tego prawo Boyle'a dla stałej temperatury, przyjmie postać zmienioną, wyprowadzoną przez van der Waals'a, a mianowicie



$(p + \frac{a}{v^2}) \cdot (v - b) = \text{constans}$ . Równanie to opisuje istotne zachowanie się gazów z dokładnością, bardzo daleko posuniętą. Jedynie wodór nie okazuje nadmiernej ściśliwości pod niskimi ciśnieniami w temperaturach zwyczajnych. Np. 2 litry wodoru pod ciśnieniem 760 mm, poddane ciśnieniu 1520 mm, przyjmują objętość 1,0006 l. czyli 0,6 cm<sup>3</sup> więcej, niż odpowiada to prawu Boyle'a.

Stwierdzamy, że teoria kinetyczna dostarcza wyjaśnienia mechanicznego (t. j. opisu w szczegółach) wszystkich własności gazów, z wyjątkiem ich spójności. Nie zawiera jednak nic, co mogłoby wyjaśnić w jaki sposób działają siły, przyciągające między cząsteczkami. Zagadnienie to nie jest jeszcze rozwiązane. Nowsze teorie budowy atomów dają wprawdzie jasny obraz sił, działających między atomami, lecz rozszerzenie tych poglądów na cząsteczki nie dało się, jak dotąd w sposób zadowalający przeprowadzić.

**Streszczenie.** Możemy obecnie zestawić zasadnicze fakty, odnoszące się do gazów w masach z odpowiadającymi im stosunkami cząsteczkowymi. Dla lepszego przeglądu ułożyliśmy je tu w formie tablicy, drukując pierwsze i drugie odmiennymi czcionkami.

Fakty, odnoszące się do mas gazowych	Odpowiednie stosunki cząsteczkowe
Ściśliwość . . . . .	Próżnia + cząsteczki, przestronnie rozmieszczone.
Dyfuzja . . . . .	Cząsteczki w gwałtownym ruchu.
Przenikliwość . . . . .	Próżna przestrzeń stosunkowo wielka.
Nieopadanie . . . . .	Cząsteczki doskonale sprężyste.
Jednorodność . . . . .	Cząsteczki każdej substancji ściśle podobne.
Ciśnienie . . . . .	Uderzenia cząsteczek.
Prawo Boyle'a . . . . .	Ciśnienie proporcjonalne do stężenia cząsteczek. Cząsteczki poruszają się po liniach prostych, a gdy są silnie rozproszone nie okazują spójności, ani odpychania się.
Prawo Charles'a . . . . .	Podwyższenie temperatury powiększa szybkość, a przeto także energię kinetyczną cząsteczek.
Prawo dyfuzji . . . . .	Szybkość cząsteczek odwrotnie proporcjonalna do kwadratu z mas.
Gazy można skraplać i okazują one mniejszą ściśliwość pod znacznym ciśnieniem.	Cząsteczki posiadają pewną tendencję do przyciągania się i zajmują znaczącą część przestrzeni, gdy ciśnienie jest bardzo znaczne.

**Historja teorii kinetyczno-cząsteczkowej.** Teoria ta została po raz pierwszy sformułowana przez Daniela Bernoulliego (1738), i zastosowana przez niego do wyjaśnienia ciśnienia i ściśliwości gazów. Lomonosow (1748) rozwinął teorię bardziej wyczerpująco i objaśnił na jej podstawie prawo Boyle'a, oraz wpływ zmian temperatury. Przewidział on też istnienie drugiego odstępstwa od praw gazowych (1749), co przypisuje się zwykle Dupre'mu (1864). Wykazał on również, że nie istnieje granica dla maksymalnej szybkości cząsteczek, a zatem i dla temperatury, lecz, że musi być granica dolna (bezwzględne zero), przy



której cząsteczki muszą się znajdować w spoczynku (1744). Praca ta poszła całkowicie w zapomnienie, aż znówu przypomniał ją światu Mienszutkin w 1904.

Podobne poglądy wygłaszał Waterston (1845), lecz wyprzedzały one tak dalece ówczesny sposób myślenia, że Towarzystwo »Royal Society« nie dopuściło do ich ogłoszenia i dopiero po długim czasie znalazł Lord Rayleigh rękopis w archiwach Towarzystwa.

Rozwój teorii w zastosowaniu do ciepła jest zasługą Joule'a (1855-60), a uwzględnienie w teorii wszystkich własności gazów, zostało dokonane przez Krönigą (1856) i Clausiusa (1857), którzy nie znali prac wcześniejszych.

*Ćwiczenia.* Tekst nie będzie należycie zrozumiany, jeśli nie rozwiąże się kilku zadań z zakresu praw gazowych.

1. Zredukować 189 cm<sup>3</sup> gazu przy 15° i 750 mm do 0° i 750 mm.
2. Zredukować 110 cm<sup>3</sup> gazu przy —5° i 741 mm do 0° i 760 mm.
3. Zredukować 500 cm<sup>3</sup> gazu przy 25° i 700 mm do 18° i 745 mm.
4. Zredukować 250 cm<sup>3</sup> gazu (zamkniętego nad wodą) przy 22° i 755 mm do stanu suchego przy 0° i 760 mm.
5. Gęstość substancji w stosunku do powietrza wynosi 3,2. Jaka będzie gęstość w stosunku do wodoru? Jaką objętość zajmie 10 g. substancji przy 20° i 752 mm?
6. Jaka będzie względna szybkość dyfuzji substancji w ćwiczeniu 5 — a) względem wodoru, b) względem powietrza.
7. Wyrazić ciśnienie atmosferyczne: a) w kg na 1 cm<sup>2</sup>, b) w tonach na metr kwadratowy. Gęstość rtęci w 0° jest 13,6, średni stan barometryczny na poziomie morza 760 mm.
8. Dlaczego w doświadczeniu wykładowym prawa Charles'a (str. 93) musimy pod koniec doświadczenia zrównać znówu poziomy rtęci w obu rurach?
9. Stosując przyrząd jak w ćwiczeniu 8, zmieniamy postępowanie opisane na str. 93 w następujący sposób. Gdy gaz osiągnął temperaturę 100°, podnosimy rurkę boczną, póki objętość nie wróci do wartości pierwotnej przy 20°. Wówczas znajdujemy, że różnica poziomów rtęci w obu rurkach wynosi 206 mm. Stan barometryczny wynosi w danej chwili 756 mm. Które prawo tu obecnie zostało zademonstrowane (str. 94), i jak dalece wartość znaleziona zgadza się z obliczeniem?
10. Wyprowadzić algebraicznie prawo zademonstrowane w zadaniu 9 przez połączenie praw Boyle'a i Charles'a i wyrazić je graficznie.
11. Objętość danej próbki gazu wynosi przy 748 mm i 7°, 35,0 cm<sup>3</sup>. He wyniesie ciśnienie przy objętości 34,0 cm<sup>3</sup> i temperaturze 18°.
12. Objętość danej próbki gazu przy 800 mm i 23° wynosi 150 cm<sup>3</sup>. Ciśnienie redukujemy do 700 mm. W jakiej temperaturze zajmie gaz objętość pierwotną przy nowem ciśnieniu?
13. Puszkę cynową zawierającą nieco wody, ogrzewamy na palniku Bunsenowskim, póki para nie zacznie uchodzić strumieniem z otworu puszkki. Wówczas odsuwamy palnik i puszkę szczelnie zamykamy. Co się stanie, gdy

puszka się oziębi? Wyjaśnić zjawisko ze stanowiska teorii kinetyczno-cząsteczkowej.

14. Słońce świeci na kolbę zatkana korkiem. Po chwili korek zostaje wypchnięty. Wyjaśnić to z pomocą teorii kinetyczno-cząsteczkowej.

15. Co zajdzie, gdy w przyrządzie do dyfuzji, przedstawionym na ryc. 62 (str. 97) zdejmujemy zlewkę II. Wyjaśnić na podstawie teorii kinetyczno-cząsteczkowej (U w a g a: dwa zjawiska będzie tu można zaobserwować i nastąpią one niezawodnie jedno po drugim).

16. Litr wodoru w  $0^{\circ}$  i 1 atm. sprowadzamy do  $16^{\circ}$  i do ciśnienia 200 atmosfer. Jaka będzie objętość (str. 101)?

17. Na podstawie odpowiedzi, otrzymanej w ćwiczeniu 16, obliczyć objętość, zajmowaną przez 1 g wodoru w  $0^{\circ}$  i 200 atmosferach ciśnienia.

18. Następująca tablica przedstawia znalezione w doświadczeniu gęstości i szybkości dyfuzji pewnej liczby gazów względem wodoru = 1.

gazy	gęstość	szybkość dyfuzji
Wodór . . . . .	1	1
Metan . . . . .	8	0,351
Azot . . . . .	14	0,265
Siarkowodór . . . . .	17	0,248
Dwutlenek węgla . . . . .	22	0,212
Dwutlenek siarki . . . . .	32	0,177

Wykreślić na papierze milimetrowym krzywą: gęstość — szybkość dyfuzji. Jakie będzie równanie krzywej? Porównać obliczone szybkości dyfuzji z wartościami zaobserwowanymi.

## ROZDZIAŁ VIII.

### W O D Ó R

Poznaawszy nieco własności gazów w ogólności, a tlenu w szczególności, zwrócimy się znowu do wody, jako substancji równie ściśle związanej z życiem, jak powietrze. Dowiedzieliśmy się już (str. 76), że woda jest związkami tlenu i wodoru, a przeto zajmiemy się obecnie przede wszystkim tym drugim pierwiastkiem. Wodór posiada znaczenie sam przez się jako materiał do napełniania balonów i jako ważny składnik (blisko połowa na objętość) zwykłego gazu świetlnego.

**Historja.** Wodór, mimo że odkryty przez Paracels'a w szesnastym stuleciu, nie był zrazu odróżniany od innych gazów palnych; dopiero Cavendish w r. 1766 ustalił jego odrębną naturę. Nieco później (1781) odkrył Cavendish, że wodór paląc się w powietrzu, wytwarza parę wodną, której znaczną ilość wówczas on skropił. Fakt ten w związku z dowodem, otrzymanym przez Lavoisier'a, że tlen jest aktywną substancją powietrza (1777), wykazał, że woda jest związkiem wodoru (greckie, ὕδωρ = woda; γένωζν = tworzyć) i tlenu, nie zaś substancją prostą.

**Występowanie.** Wolny wodór występuje zmieszany w różnych stosunkach z innymi gazami w wyziewach wulkanicznych, wypełnia niekiedy szparki i jamki w pokładach soli kamiennej i w pewnych meteorytach. Powietrze zawiera go nie więcej jak 1 część na 1,500.000. Linje wodoru przeważają w widmie słońca i większości gwiazd.

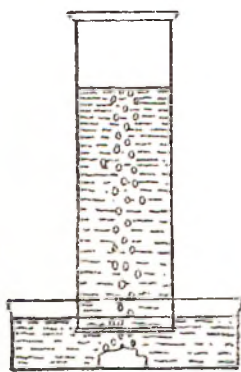
W połączeniach: stanowi około 11% na wagę wody, jest istotnym składnikiem chemicznym w s z y s t k i e h kwasów, wreszcie w związku z węglem wchodzi w skład gazów ziemnych, ropy i wszystkich ciał roślinnych i zwierzęcych.

Widzieliśmy (str. 20), oceniając rozpowszechnienie pierwiastków według fizycznych jednostek ciężarowych, że wodór stoi na dziewiątym z rzędu miejscu. Lecz chemiczną obfitość pierwiastków należałoby obliczać raczej według stosunków ciężarów atomowych. Gdy według tej zasady przeliczymy liczby Clarka i Washingtona, wodór zajmie miejsce bardziej odpowiadające jego znaczeniu:

Tlen . . . . .	54,4%	Glin . . . . .	5%	Żelazo . . . . .	1,5%
Krzem . . . . .	16,4%	Sód . . . . .	2%	Wapń . . . . .	1,5%
Wodór . . . . .	15,9%	Magnez . . . . .	1,5%	Wszystkie inne . . . . .	2,1%

Otrzymywanie działaniem metali na wodę zimną. By uwolnić wodór z wody, trzeba użyć pierwiastka, z którymby tlen wody łączył się jeszcze energiczniej, niż z wodorem i ofiarować ten pierwiastek wzamian za wodór.

Bardziej aktywne metale jak potas, sód lub wapń rugują wodór energiczniej już z zimnej wody. Potas i sód pływają podczas tego po powierzchni, jako



Ryc. 65. Działanie wapnia na wodę.

lżejsze od wody. Przy użyciu potasu wydziela się tak wiele ciepła, że wodór zapala się. Istnieje tu pewne niebezpieczeństwo jak zresztą i przy użyciu innych metali w rękach nowicjusza. Wapń opada na dno i działa energicznie lecz nie tak gwałtownie, i gaz łatwo jest zebrać (ryc. 65). Kawalki metalu działają oczywiście tylko na małą część wody w naczyniu. W każdym wypadku metal ruguje tylko połowę wodoru, zawartego w tej części wody, na którą działa. Obok wodoru powstają wodorotlenki potasu wzgl. sodu i wapnia. Dwa pierwsze rozpuszczają się w nadmiarze wody, pozostawiając po zużyciu się metalu płyn czysty, lecz po odparowaniu można je uzyskać w postaci białych ciał stałych. Wodorotlenek wapniowy (wapno gaszone) rozpuszcza się tylko

częściowo, reszta pozostaje po reakcji jako osad zawieszony w wodzie.

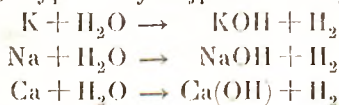
Stop ołowiu ze sodem (35%) zwany w handlu *hydronem*, stanowi dogodny do tych reakcyj środek, zastępujący sód.

**Rugowanie.** Reakcje powyższe, w których uwalnia się wodór, przedstawiają nowy, trzeci typ reakcyj chemicznych. Tutaj *pewien pierwiastek ruguje* (w całości lub częściowo) *ze związku pierwiastek inny*, uwalniając go z więzi i łączy się sam z resztą składników chemicznych związku. Naprzykład wapń ruguje część wodoru i łączy się z tlenem i resztą wodoru.

**Ułożenie równań.** By ułożyć równanie, musimy znać wyniki ilościowych pomiarów. Podają one skład każdej z rozważanych substancyj. Skład ten, wyrażony w wielokrotnościach ciężarów atomowych, określa wzór chemiczny substancji. Mając potrzebne wzory, możemy napisać równanie.

Naprzykład, skład wody jest: wodór  $2 \times 1,008$ , tlen 16. W symbolach odpowiada to 2H i O, wzór zatem jest  $H_2O$ . W skład wodorotlenku potasowego wchodzi: potas 39,1, tlen 16, wodór 1,008, wzór więc jest KOH. Dla wodorotlenku wapniowego wreszcie: wapń 40,07, tlen  $2 \times 16$ , wodór  $2 \times 1,008$ , stąd wynika wzór  $Ca(OH)_2$ .

By otrzymać równanie, wypiszemy najpierw wzory substancyj użytych i powstałych:





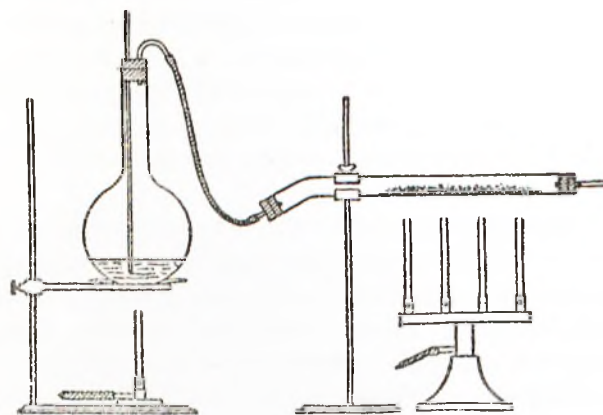
Zkolei należy równanie uzgodnić. To znaczy, tak je przekształcić, by po obu stronach zawierało te same liczby ciężarów atomowych (atomów) każdego pierwiastka. Wymaga tego prawo zachowania mas, żeby ilości pierwiastka były takie same przed reakcją, jak i po reakcji. Trzecie równanie np., jak łatwo zauważyć, zawiera po prawej stronie 2O w  $(OH)_2$ , po lewej natomiast tylko O. Kładziemy przeto 2 przed  $H_2O$ , nie można bowiem inaczej dostać tlenu dodatkowego, jak przez użycie większej ilości wody:



W ten sposób liczba ciężarów atomowych zrównała się i równanie jest już w zupełności uzgodnione.

Czytelnik musi tak długo ćwiczyć się w układaniu i uzgodnianiu równań, póki nie nauczy się tego robić szybko. Równania 1) i 2) dadzą do tego odrazu sposobność. Tekst zawiera wiele równań, lecz zazwyczaj podane są tylko dane potrzebne do ich ułożenia (wzory substancyj).

**Wodór z reakcji metali z wodą przy wysokiej temperaturze.** W temperaturze czerwonego żaru metale takie, jak żelazo, cynk i magnez reagują z parą wodną gwałtownie. Para wodna, wytwarzana w kolbie, wchodzi na jednym końcu rurki, zawierającej metal (ryc. 66), a na drugim końcu wychodzi wodór. Ponieważ przy czerwonym żarze wodorotlenki wszystkich metali z wyjątkiem potasu i sodu ulegają rozkładowi na tlenek metalu i wodę, jak na przykład  $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ , powstają w tym wypadku tlenki:



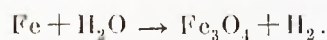
Ryc. 66. Działanie żelaza na parę.



Żelazo w tych warunkach daje magnetyczny tlenek żelaza  $Fe_3O_4$  (por. str. 77).

Srebro, złoto i platyna, które nie łączą się wprost z czystym tlenem, a nawet miedź i rtęć, które łączą się z nim przy ogrzewaniu, z parą wodną nie tworzą tlenków i nie wydzielają wodoru.

**Znowu układanie równań.** Równanie szkieletowe reakcji żelaza z parą wodną jest:



Wzorów samych nie wolno nam zmieniać, lecz możemy przy nich położyć współczynniki takie, żeby liczba ciężarów atomowych była po obu stronach jedna-

kowa. Reguła (str. 64) mówi, że należy wybrać wzór najwięksi i od niego rozumować wstecz. Tu tym wzorem jest  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . By otrzymać 3Fe musimy wyjść z 3Fe, żeby zaś otrzymać  $\text{O}_4$ , musimy wyjść z  $4\text{H}_2\text{O}$ :



**Kwasy.** Do otrzymania wodoru w pracowni używa się wyłącznie kwasów rozcieńczonych. Najpospolitszymi są *kwasy solny i siarkowy*. Pierwszy z nich jest roztworem gazu, chlorowodoru HCl, w wodzie. »Czysty stężony« kwas solny, używany w pracowniach, zawiera prawie tyle gazu (39 procentów wagowych), ile woda może rozpuścić. »Handlowy« kwas zawiera zanieczyszczenia, a przytem jest mniej stężony. »Stężony« kwas siarkowy jest cieczą oleistą, praktycznie nie zawierającą wody. Czysty kwas jest związkim wodoru, siarki i tlenu,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . »Handlowy« kwas siarkowy zawiera 6% do 7% wody, prócz zanieczyszczeń.

Wszystkie rozcieńczone kwasy zawierają 70-80% wody. Woda z reguły nie bierze udziału w przemianach chemicznych, które dotyczą kwasów i dlatego opuszcza się ją w równaniach chemicznych tych reakcyj.

Nazwa »kwas« ogranicza się do jednej grupy substancyj, posiadających określony charakter, który omówimy szczegółowo w rozdziale dalszym. Narazie niech wystarczy wzmianka, że w o d ó r jest istotnym składnikiem wszystkich kwasów, te zaś w roztworach wodnych posiadają smak kwaśny i zmieniają barwę lakmusu z niebieskiej na czerwoną, a ich wodór rugowany jest w całości lub częściowo przez pewne metale.

**Rodniki.** Przy opisie chemicznego zachowania się kwasów mówimy o wodorze, jako o *rodniku dodatnim*, gdyż podczas elektrolizy (p. str. 110) jest on przyciągany przez elektrodę ujemną, resztę zaś materiału, połączonego w kwasie z wodorem, zwiemy *rodnikiem ujemnym*, gdyż jest on przyciągany przez elektrodę dodatnią. W chlorowodorze np. wodór połączony jest z rodnikiem chlorkowym, w kwasie siarkowym zaś z rodnikiem siarczanowym. Pierwszy jest rodnikiem prostym, zawierającym jedynie chlor (Cl) drugi jest rodnikiem, złożonym z siarki i tlenu ( $\text{SO}_4$ ). W wielu reakcjach, rodniki złożone przechodzą jako jednostki z jednych związków w inne.

**Otrzymanie wodoru przez rugowanie z rozcieńczonych kwasów.** Każdy metal, rugujący wodór z wody, będzie go również rugował z rozcieńczonych kwasów. Kwasy muszą być rozcieńczone wodą, o ile nie są już w wodzie rozpuszczone, jak np. kwas solny. Działanie jest znacznie energiczniejsze, niż na wodę, wobec czego najbardziej aktywne metale nie mają tu zastosowania. Do tego celu służą takie metale, jak cynk, żelazo i glin. Metal łączy się z rodnikiem ujemnym i uwalnia wodór. Gdy użyjemy metalu w nadmiarze, wodór wydziela się tak długo, póki wszystek obecny kwas nie zostanie zużyty. Gdy odparujemy klarowny plyn, który pozostaje po reakcji, otrzymamy w stanie

suchym związek metalu z rodnikiem ujemnym. Np. przy użyciu cynku i rozcieńzonego kwasu siarkowego, wytworzy się siarczan cynku  $ZnSO_4$ :



Z glinem i kwasem solnym, produktem będzie chlorek glinu  $AlCl_3$ .



Woda w ciągu reakcji nie ulega żadnej zmianie, chociaż jej obecność jest tu niezbędna. Jest ona poprostu częścią przyrządu. Użyty tu może być każdy kwas, lecz wiele kwasów działa bardzo wolno.

Do otrzymania małych ilości wodoru służy przyrząd tak zestawiony, by można było dodawać kwasu w razie potrzeby bez otwierania flaszki i dopuszczania powietrza. Służy do tego mały lejek o długiej szyjce, czyli rurka zabezpieczająca (ryc. 67).

Wodór można chwycić podobnie jak tlen nad wodą, lub jako lżejszy od powietrza, przez *wypieranie ostatniego w dół* (ryc. 68). Gazy ciężkie gromadzi się przez *wypieranie powietrza w górę* (ryc. 69). Przy pomocy aparatu Kipp'a (ryc. 70) otrzymać można znaczne ilości gazu, a przytem wypływ jego łatwo regulować. Gdy wypływ gazu zamkniemy kurkiem, ciśnienie gazu, wytwarzającego się w dalszym ciągu, wypycha kwas z kuli środkowej, gdzie znajduje się metal, do kuli górnej, skutkiem czego działanie ustaje. Lecz działanie może się zaraz zacząć na nowo z chwilą, gdy nagromadzony w przyrządzie gaz zostanie wydalony na zewnątrz.



Ryc. 67.  
Przyrząd do  
wytwarzania  
wodoru.



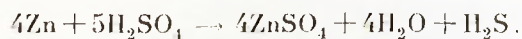
Ryc. 68.  
Wypieranie  
w dół.



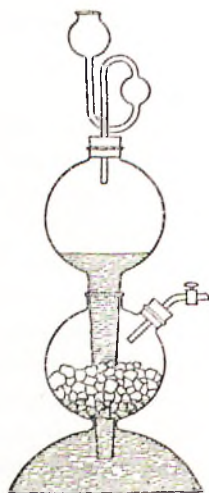
Ryc. 69.  
Wypieranie  
do góry.

Zetknięcie cynku lub żelaza z metalem nieczynnym, jak platyna lub miedź, tworzy ogniwo elektryczne i przyspiesza reakcję. Dlatego też cynk handlowy, zawierający ślady innych metali daje mocny strumień wodoru, natomiast bardzo czysty cynk jest prawie nieczynny.

Kwas bezwodny jest albo nieczynny, albo też ulega innej przemianie chemicznej. Np. czysty stężony kwas siarkowy na zimno prawie zupełnie na cynk nie działa, ogrzany zaś gwałtownie się rozkłada. Działanie zachodzące tu nie jest jednak prostym rugowaniem wodoru. Część kwasu utracą tlen, tworzy się woda i siarkowodór.



**Stosunki wagowe.** Dobrze tu będzie przypomnieć sobie, że ciężary różnych materiałów (zawartych w równaniach) są proporcjonalne do ciężarów, otrzymanych przy pomiarach laboratoryjnych. Zawsze znajdowano, że całkowity ciężar produktu jest ściśle równy ciężarowi użytych materiałów (str. 31). Również, że dana ilość metalu, np. cynku, ruguje i uwalnia zawsze tę samą ilość wodoru. A także, że stosunki ciężarowe pierwiastków, wchodzących w skład wytwarzanych związków, są zawsze te same (str. 33). Jeśli umieścimy odważony kawałek cynku w kwasie solnym i poczekamy aż wszystek cynk zniknie, możemy następnie odparować wodę i niez użyty kwas i zważyć biały, stały chlorek cynku. Znajdziemy, że 65,37 g cynku wytwarza zawsze 136,29 g chlorku cynkowego. Różnica 70,92 przypada na chlor. Jakiegokolwiek ciężary weźmiemy, stosunek cynku do chloru w chlorku cynkowym zawsze będzie ten sam 65,37 : 70,92.



Ryc. 70.  
Aparat Kipp'a.

**Ilości chemicznie równoważne.** Zauważyć można, że 65,37 cz. cynku ruguje zawsze 2,016 cz. wodoru bez względu, czy użyje się kwasu siarkowego czy solnego. Stosunek jest w istocie dla każdego kwasu ten sam. Stąd 65,37 cz. wag. cynku i 2,016 cz. wag. wodoru nazywają się ilościami *chemicznie równoważnymi*. Ilości wyrugowanego i rugującego pierwiastka są we wszystkich reakcjach uważane za chemicznie równoważne.

Równoważnymi nazywa się też ilości uwalniane przy rozkładzie związków np. 401,2 cz. wag. rtęci i 32 cz. tlenu (str. 32), otrzymanych z tlenku rtęciowego. Tak samo określa się również ilości pierwiastków, łączące się z sobą, np. 124,16 cz. fosforu łączące się z 160 cz. tlenu są sobie równoważne. Tak samo wreszcie ilości pierwiastków w chlorku cynkowym są chemicznie równoważne.

*Równoważne chemicznie ilości* (albo poprostu równoważniki) dwu substancyj są to te ilości, które wchodzą w reakcję ze sobą, lub powstają obok siebie jako produkty reakcji.

**Otrzymywanie wodoru na drodze elektrolitycznej.** Jeśli rozpuścimy jakiś kwas w wodzie i zanurzymy w roztworze druty od baterji, zjawiają się bańki wodoru na płycie ujemnej (katoda) i wznoszą się na powierzchnię. Wszystkie inne składniki chemiczne tego kwasu, jakiegokolwiek one będą, tworzą razem rodnik ujemny (str. 108) przyciągany przez płytę dodatnią (anodę), a przeto nie przeszkadzają zbieraniu się czystego wodoru. W przyrządzie, obmyślonym przez Hofmana (ryc. 71) wodór zbiera się w górze rurki po stronie prawej, wypierając roztwór. Co się zaś zbierze na anodzie, zależy będzie od rodzaju użytego kwasu. W przypadku kwasu solnego będzie to chlor; w razie użycia kwasu siarkowego uchodzi tlen, a kwas siarkowy się regeneruje.



Kwas solny                    —                    Wodór                    +                    Chlor  
w wodnym roztworze                    (na płycie ujemnej)                    (na płycie dodatniej)

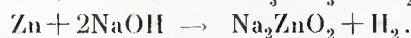
Rozkład związku przy użyciu energii elektrycznej zwiemy *elektrolizą* (greckie, ἠλέκτρον = bursztyn, λύειν = rozwiązywać).

Warto zauważyć, że czyste kwasy i czysta woda, wzięte osobno, elektryczności praktycznie nie przewodzą. Jest więc faktem bardzo znamionym i dającym dużo do myślenia, że mieszanina przewodzi, przyczem kwas ulega rozkładowi. Rozpuszczanie się musi być w takich wypadkach widocznie czemś więcej, niż samą tylko zmianą fizyczną stanu skupienia (p. Jonizacja).

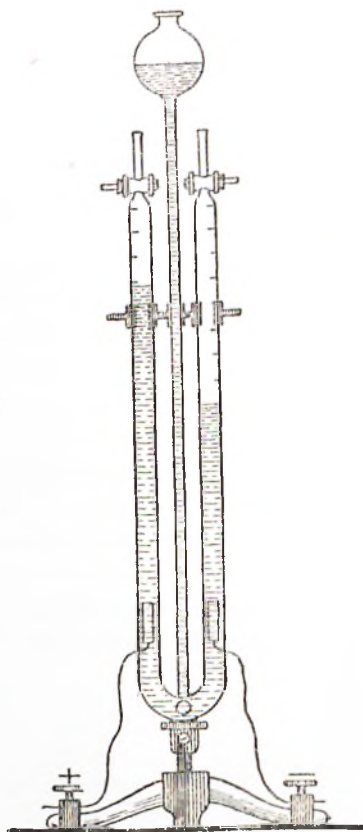
Mówi się zazwyczaj, że prąd elektryczny rozkłada wodę. Jest to prawdą w takim znaczeniu, w jakim można powiedzieć, że człowiek może przenieść górę. Mógłby on to istotnie zrobić, gdybyśmy dali mu na to dość czasu. Działanie prądu elektrycznego na zupełnie czystą wodę jest niesłychanie powolne z powodu niezmiernie małego przewodnictwa, jakie czysta woda posiada. Zwyczajna woda destylowana zawdzięcza swe dość wyraźne przewodnictwo śladom kwasu, mianowicie kwasu węglowego, który zawiera. Lecz nawet wtedy, gdy woda jest nasycona kwasem węglowym, posiada przewodnictwo jeszcze wiele tysięcy razy mniejsze, niż rozcieńczony kwas solny. Do obecnych naszych celów możemy przeto uważać wodę za nieprzewodnik. W pewnych jednak przypadkach (p. hydroliza i elektrochemja) musimy uwzględnić przewodnictwo czystej wody jakkolwiek jest ono bardzo małe.

Przy elektrolizie rozcieńzonego kwasu siarkowego kwestję pochodzenia wodoru i tlenu zaciemnia fakt, że już sam kwas siarkowy zawiera oba te pierwiastki. Lecz elektroliza wodnego roztworu fluorku sodowego daje ten sam wynik, jakkolwiek rozpuszczona substancja nie zawiera ani wodoru ani tlenu. Pochodzi to stąd, że ani sól ani fluor nie mogą się uwolnić, ponieważ wodor i tlen wody wyladowywują się o wiele łatwiej i przechodzą w stan wolny. Tu mamy istotnie przypadek rozkładu wody kosztem energii elektrycznej.

**Inne sposoby otrzymywania wodoru.** Do pewnych celów nadaje się otrzymywanie wodoru, przez gotowanie roztworu wodorotlenku sodowego z opilkami glinowymi, przyczem tworzy się glinian sodowy, lub przez ogrzewanie sproszkowanego cynku ze suchym wodorotlenkiem sodowym; produktem jest wówczas cynkan sodowy. Reakcje te omówimy później przy glinie wzgl. cynku.



**Hydrogenit** — mieszanina żelazokrzemu i wodorotlenku sodowego i t. zw. *hydrolit*, wodorek wapnia, służą również do otrzymywania wodoru.



Ryc. 71. Elektroliza rozcieńzonego kwasu siarkowego.

**Źródła wodoru do celów przemysłowych.** Cynk jest za drogi do wytwarzania wodoru na wielką skalę. Jest to zrozumiałe, jeśli się zważy, że 65 cz. cynku wydziela ledwie 2 cz. wodoru z kwasu solnego lub siarkowego. Źródła wodoru przemysłowego są różne w różnych okolicach i krajach.

Ograniczone ilości otrzymuje się jako produkt uboczny przy wyrobie sody żrącej (wodorotlenku sodowego) drogą elektrolizy roztworu wodnego zwykłej soli (chlorku sodowego). Wodór zbiera się w bombach stalowe pod ciśnieniem.

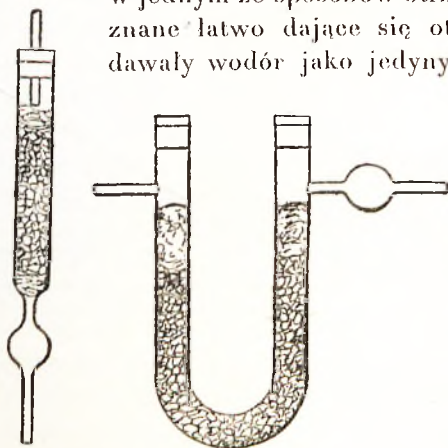
W pewnych wypadkach stosuje się działanie pary wodnej na rozżarzone żelazo (str. 107).

Największe jednak ilości wodoru przemysłowego wyrabia się dziś przez oczyszczenie gazu wodnego, będącego mieszaniną wodoru i tlenku węgla. Ten, oraz jeszcze inne procesy, stosują substancje i reakcje, z którymi jeszcze nie spotkaliśmy się. Będą one omówione w swoim czasie.

**Otrzymywanie substancyj prostych.** Są dwie ogólne metody *otrzymywania substancyj prostych*. Jeśli *pierwiastek występuje* w przyrodzie w stanie wolnym, jak siarka i złoto, trzeba go tylko uwolnić od materiału obcego (zanieczyszczenia), z którym jest zmieszany. Gdy takiego źródła nie ma, lub gdy oczyszczenie jest trudne, wówczas poddaje się rozkładowi jakiś związek naturalny lub sztuczny.

*Uwalnianie pierwiastka ze związku* odbywa się w dwojaki sposób: 1) Związek można rozłożyć przy użyciu energii elektrycznej lub ciepła. Np. ciepło stosowane było do uwolnienia tlenu (str. 16, 71, 72); energię elektryczną zaś użyto w jednym ze sposobów otrzymywania wodoru (str. 110), nie są bowiem znane łatwo dające się otrzymać związki, któreby przy ogrzewaniu dawały wodór jako jedyny produkt. Energię elektryczną można użyć również do otrzymania każdego metalu. 2) Inna ogólna metoda otrzymywania pierwiastków w stanie wolnym, polega na zaoferowaniu reszcie składników związku, pewnej substancji, która by się z nimi połączyła w miejsce uwalnianego pierwiastka. Tu należy uwalnianie wodoru z kwasów i wody (str. 106-9).

Przy wyborze metody kierujemy się względami na koszty użytych materiałów, oraz łatwość przeprowadzenia odnośnego procesu. Tlenek złota np. uwalnia tlen już przy lekkim ogrzaniu, lecz jest bardzo drogi. Wapno palone znowu jest wprawdzie bardzo tanie, lecz nie oddaje tlenu nawet w temperaturze łuku elektrycznego. Przy laboratoryjnym otrzymywaniu wodoru, teoretycznie każdy kwas może być użyty, w istocie jednak stosuje się kwasy najtańsze i najpospolitsze (kwas solny i siarkowy).



Ryc. 72. Rurki do suszenia gazów.

**Oczyszczanie gazów.** Wodór, otrzymany którąkolwiek z opisanych metod, jest nieczysty (str. 5). Zawiera on zwykle znaczne ilości pary wodnej. Inne zanieczyszczenia, jak siarkowodór, arseniak, spowodowane są działaniem kwasów na obce materje zawarte w cynku (str. 109). Także nieco kwasu, jeśli był lotny, dostaje się w stanie pary do gazu. Zależnie od celu, do jakiego gaz jest wytwarzany, musimy wiedzieć, jakich zanieczyszczeń należy się spodziewać i zastosować odpowiednie środki do ich usunięcia.

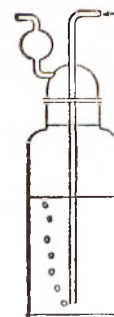
Gazy uwalnia się od pary wodnej (osusza) z pomocą chlorku wapniowego, lub stężonego kwasu siarkowego, które chętnie chłoną wilgoć. Pierwszego używa się w postaci ziaren, które napelnią rurki proste lub wygięte (ryc. 72). Biorąc kwas siarkowy do osuszenia, zwilżamy nim kawałeczki pumeksu i napelniamy nimi podobne jak wyżej rurki, albo umieszczamy kwas w płóeczce gazowej (ryc. 73). Gdy chodzi o wysuszenie jaknajzupełniejsze, musimy użyć bezwodnika fosforowego  $P_2O_5$ , obsypując nim paciorki lub watę szklaną i napelniając tym materialem rurki szklane. Uważać trzeba, żeby nie użyć środka osuszającego, który mógłby z gazem reagować. Im dłużej pozostaje gaz w zetknięciu ze środkiem osuszającym, tem doskonalsze, do pewnej oczywiście granicy, osiąga się osuszenie. We wszystkich przypadkach strumień gazu musi być powolny.

Świeżo otrzymane gazy unoszą z sobą zawsze cząstki cieczy, lub ciał stałych. Przechodzą one wraz z gazem przez płóczkę z kwasem siarkowym bez zmiany. Do zatrzymania ich należy w pewnej części rurki osuszającej, umieścić zatyczkę z waty bawełnianej lub szklanej.

**Własności fizyczne wodoru.** Podamy niektóre z nich w formie tabelarycznej.

Bezbarwny	Temperatura kryt. — $234^{\circ}$
Bez smaku	Ciepło własc. (gaz, stałe ciśnienie) 3,4
Bez zapachu	Punkt wrzenia — $252,5^{\circ}$
Gęstość (powietrze = 1), 0,0695	Punkt topn. (58 mm) — $260^{\circ}$
Cieź. 1 l., 0,08987 g	Rozpuszcz. w wodzie 1,8 objętości w 100 obj. ( $20^{\circ}$ ).

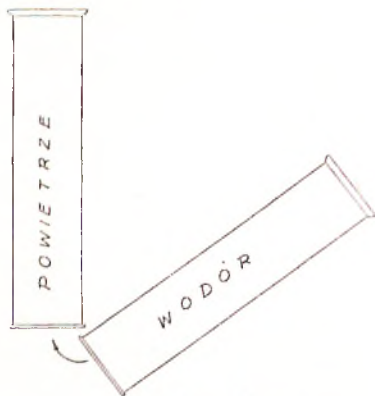
Powietrze jest więc 14,5 razy cięższe od wodoru, wobec czego można wodór wlewać w górę i używać go do napelniania balonów. Gdy litrową kolbę napelnimy powietrzem i starujemy, musimy około 1,2 g ująć z tary, zastępując powietrze wodorem. Ciepło właściwe wodoru przy stałym ciśnieniu jest około 17 razy większe, niż tlenu (0,2). Jego przewodnictwo cieplne jest większe, niż jakiegokolwiek innego gazu prostego. Drut rozżarzony prądem elektrycznym w powietrzu, gaśnie w wodorze. Powodem tego jest, że wiele ciepła zużywa się nietylko na powiększenie szybkości cząsteczek, z których każda zawiera 2 atomy, lecz także na ich rozkład na atomy (p. rozdz. XI). Wodór skroplił w ilościach widzialnych po raz pierwszy Dewar. Ciecz jest bezbarwna, a gdy zmusimy ją do szybkiego parowania pod ciśnieniem zmniejszonym, za-



Ryc. 73.  
Oplóeczka  
gazowa.

marza na ciało stałe bezbarwne. Wszystkie gazy, z wyjątkiem helu, zestają się łatwo po wprowadzeniu ich do naczynia, zanurzonego w ciekłym wodorze.

Wiele metali absorbuje wodór przeważnie w sposób czysto mechaniczny.



Ryc. 74.  
Wylewanie wodoru w górę.

Ogrzane żelazo pochłania 19 objętości wodoru. W podobnych warunkach złoto pochłania 46 objętości, platyna w postaci delikatnego proszku 50 objętości, pallad 502 objętości, srebro wcale wodoru nie pochłania. Pallad w warunkach sprzyjających chłonie maksymalnie 873 objętości. Nie jest jeszcze wyjaśnione, czy wodór w przypadku palladu nie znajduje się w metalu w części w stanie związanym.

**Własności chemiczne.** Wodór spala się w powietrzu i czystym tlenie na wodę. Trzymane nad ledwo dostrzegalnym, niebieskawym płomieniem wodorowym zimne naczynie (ryc. 75), okrywa się rosą, powstałą ze skroplenia pary wodnej.

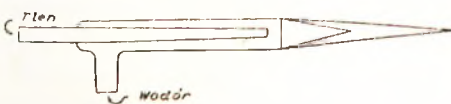
Gdy zmieszamy w stosownym palniku wodór z tlenem (ryc. 76) i zapalimy, powstaje płomień słabo świecący, lecz nadzwyczaj gorący. Platyna topi się w nim z łatwością, a żelazo spala się z olśniewającym blaskiem. W zamkniętej przestrzeni wytwarza się temperatura ponad 2500°. Umieszczony w płomieniu kawałek wapna palonego, rozżarza się do białości, świecąc bardzo silnie tak zwanym światłem Drummonda.

Reakcja chemiczna przebiega w zwykłych temperaturach niezmiernie wolno tak, że nawet po upływie 5 lat niepodobna stwierdzić, jaka ilość ulega połączeniu. Gdy zatopioną w rurze mieszaninę trzymać przy 300°, znaleźć można już po upływie kilku dni, że mała ilość gazów połączyła się na wodę. Przy 518° zupełne połączenie zachodzi w kilka godzin. Przy 700° następuje ono prawie momentalnie. Stąd do wybuchu mieszaniny potrzebne jest zetknięcie z ciałem, ogrzaniem do czerwonego żaru.

Delikatnie rozdrobniona platyna<sup>1)</sup>, trzymana w zimnej miesza-



Ryc. 75.  
Palenie się wodoru w powietrzu.



Ryc. 76.  
Palnik tleno-wodorowy.

ninie, przyspiesza w stykającej się z nią części gazów reakcję, bez tego bardzo wolną. Ciepło reakcji łączenia się podwyższa temperaturę platyny do białego żaru, a to powoduje wybuch całej masy gazów. Platyna jest tu po prostu czynnikiem kontaktowym (str. 84) i pozostaje sama bez zmiany.

<sup>1)</sup> Najdogodniej otrzymać taką platynę zanurzając azbest w roztworze kwasu chloroplatynowego i żarząc potem na dmuchawce. Włókna pokrywają się wtedy cienką warstwą metalu:  $H_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2 Cl_2 + HCl$ .



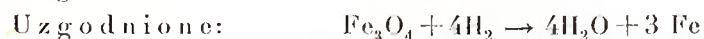
To samo wyjaśnienie można zastosować do używanych dawniej zapalniczek.

Wodór łączy się wprost tylko z niewieloma innymi substancjami prostymi. Łączy się łatwo z tlenem, chlorem, fluorem i litem, trudniej z kilkoma innymi.

Wodór łączy się z tlenem i chlorem także wtedy, gdy te pierwiastki znajdują się już w związku z pewnymi metalami. Gdy np. ogrzewamy tlenek miedziowy lub żelazowy w rurze, przez którą przepływa wodór, to łączy się on z tlenem, uwalniając metal:



Widzimy, że na każdy ciężar atomowy tlenu potrzeba  $\text{H}_2$ , zmienimy przeto drugie równanie tak:



Przytoczone reakcje, należą do typu reakcyj rugowania (str. 106).

**Redukcja.** Usunięcie tlenu ze związku przez połączenie go z jakąś inną substancją zwie się *redukcją*, a ową substancję (w poprzednim przypadku wodór) *środkiem redukującym*. Środkiem tego rodzaju najczęściej w przemyśle używanym, jest węgiel w postaci koksu lub innych odmian. Nazwę redukcji stosuje się także do kilku innych rodzajów przemian chemicznych, w których tlen nie występuje. We wszystkich jednak przypadkach redukcja jest przeciwieństwem do utleniania.

**Niewłaściwe użycie wyrazu „powinowactwo” do wyjaśnienia reakcyj chemicznych.** W potocznej mowie próbuje się niekiedy »wyjaśniać« takie reakcje, jak wyżej wspomnianą redukcję magnetycznego tlenku żelaza, mówiąc, że wodór posiada większą skłonność do łączenia się z tlenem, czyli *w i ę k s z e p o w i n o w a c t w o* do niego, niż żelazo, i że dlatego usuwa tlen z połączenia z ostatnim. Powiedzenie takie, choć pozornie słuszne, byłoby w wielu wypadkach, jak tu np. zupełnie błędem. Mówiąc o metodach otrzymywania wodoru, wymieniliśmy również działanie pary wodnej na żelazo (str. 107) i podaliśmy równanie  $3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$ . Stosując konsekwentnie sposób wyjaśniania reakcyj chemicznych przy pomocy słowa »powinowactwo«, powinniśmy obecnie powiedzieć, że wodór posiada *m n i e j s z e p o w i n o w a c t w o* do tlenu, niż żelazo, i dlatego wodór się uwalnia, a tworzy się tlenek żelazowy magnetyczny. Widzimy, że ostatnie twierdzenie pozostaje w bezpośredniej sprzeczności z poprzedzającym. Oba nie mogą być równocześnie słuszne. Faktem jest, że oba opierają się na niesłusznym przypuszczeniu, a mianowicie założeniu, że rugowanie jednego pierwiastka przez drugi dowodzi zawsze większego powinowactwa tego drugiego. Poprawne wyjaśnienie reakcyj, podobnie jak ostatnia pozornie sprzecznych, podamy później (p. chlorowodór).

Już samo działanie czynników katalitycznych świadczy o błędności powyższego przypuszczenia. Umieszczając nieco platyny w mieszaninie wodoru i tlenu sprawiamy, że w jej

obecności reakcja przedtem prawie nie istniejąca, zaczyna się odbywać z gwałtowną szybkością. A przecież trudno powiedzieć, że ta drobna ilość platyny dodała coś do energii, posiadanej przez owe substancje i w ten sposób zwiększyła właściwą im skłonność do łączenia się. Są inne czynniki, często o wiele potężniejsze niż powinowactwo, które wyznaczają kierunek i szybkość wielu reakcyj chemicznych (p. równowaga chemiczna).

Warto w związku z tem nadmienić, że wprowadzenie zwiększenia szybkości pociągu lub statku, wymaga znacznego zwiększenia wydatku energii i jest bardzo kosztowne, lecz zwiększenie szybkości reakcji chemicznej nie pociąga za sobą wcale wydatku energii. Przez zastosowanie ogniwa elektrycznego lokalnego lub czynnika katalitycznego nie dodajemy zgoła energii do energii, posiadanej przez substancje przed ich zmieszczeniem. Przytem czynnik katalityczny odzyskujemy po zakończeniu reakcji w stanie niezmiennym i równie jak przedtem czynny. Teoretycznie zatem środki te nie kosztują. Zwiększenie szybkości reakcji mamy za darmo. Kontaktowa metoda fabrykacji kwasu siarkowego ilustruje dobrze, w jaki sposób technika skorzystała z tego faktu.

**Szybkość reakcyj chemicznych: metody pomiaru aktywności.** Szybkość reakcyj chemicznych mierzy się ilością ciężarów atomowych lub wzorcowych substancyj, ulegających przemianie chemicznej w jednostce czasu. Otóż jeden ze sposobów pomiaru względnych aktywności (str. 80) różnych substancyj sprowadza się do pomiaru szybkości, z jaką one ulegają tej samej przemianie chemicznej. Możemy np. porównywać aktywność różnych metali, poddając je oddzielnie działaniu kwasu solnego i zbierając oraz mierząc ilość wodoru, wydzielanego w jednej minucie przez każdy z nich. Nawet z grubsza przeprowadzone doświadczenie pozwoli nam zauważyć, że magnez np. jest znacznie aktywniejszy od cynku. Porównanie musi być jednak wykonane z takimi ostrożnościami, żebyśmy byli pewni, że wszystkie warunki, w których różne metale działają, są jednakowe. I tak z powodu ciepła wywiązywanego podczas reakcji, należy układ reakcyjny odpowiednio chłodzić, żeby temperatura w ciągu wszystkich doświadczeń pozostawała niezmiennie na tym samym poziomie, gdyż bieg wszystkich reakcyj przyspiesza się ze wzrostem temperatury. Materiały muszą być czyste, gdyż zanieczyszczenia, zawarte w którymś metalu, mogą działać jako środek przyspieszający i zmodyfikować naturalną szybkość reakcji (str. 109). Następnie, kawałki różnych metali muszą być tak przygotowane, żeby posiadały w każdym przypadku równe powierzchnie, wystawione na działanie kwasu. Równe ciężary cynku dadzą zapewne w końcu równe ilości wodoru, lecz jeśli jeden weźmiemy w postaci folji, drugi w postaci pręta, pierwszy choć krótszy wydzieli więcej wodoru na minutę. W końcu, poreje kwasu solnego muszą w każdym przypadku zawierać ten sam procent chlorowodoru, ponieważ metal szybciej będzie zdobywał potrzebny sobie kwas w roztworze bardziej stężonym, a przeto i rugowanie wodoru odbędzie się szybciej. Gdy te i inne warunki zostaną zachowane, można wówczas otrzymać wartości istotnie porównywalne dla aktywności metali w reakcji. Znalezione, że ustalony na tej podstawie porządek metali jest zasadniczo taki sam, jak otrzymany przy analogicznem badaniu zachowania się metali w innych podobnych reakcjach. Jedna przeto tablica aktywności metali wystarcza do wszystkich celów (p. następny ustęp).

**Szereg aktywności metali.** Stosujemy metale w chemji tak często, że za-wczasu musimy się zaznajomić z kluczem, który otwiera tajemnicę głównych różnic w ich zachowaniu się. Kluczem tym to szereg aktywności. Wyjaśnia on te różnice, jak również wiele innych faktów. W spisanim tu wykazie najbardziej czynne metale są u góry. Wodór nie jest metalem, lecz został tu włączony, gdyż pod względem chemicznym podobny jest do metali. Wszystkie metale nad wodorem rugują ten pierwiastek z rozcieńczonych kwasów (i z większą trudnością z wody); stojące pod nim, nie rugują go.

Pierwszy metal ruguje wodór z wody tak gwałtownie, że gaz aż się zapala, następny już słabiej, trzeci jeszcze słabiej, choć jeszcze energiczniej. Magnez wymaga już gorącej wody, a żelazo przegrzanej pary wodnej. Miedź i inne metale następujące po wodorze nie uwalniają go już z wody.

Pierwsze metale działają zbyt gwałtownie, na rozcieńczone kwasy, ale cynku już można użyć do wytwarzania wodoru tą drogą. Miedź i metale następne nie rugują wodoru z rozcieńczonych kwasów.

W zgodzie z wymienionym tu następstwem, pozostaje aktywność metali względem tlenu. Gdy ogrzewamy metale w czystym tlenie, trzy ostatnie (str. 77) nie utleniają się wogóle. Metale poprzedzające srebro łączą się już z nim — rtęć z trudnością, a inne coraz gwałtowniej w miarę jak zbliżamy się do początku szeregu. Z drugiej strony, gdy wyjdziemy z tlenków i będziemy je ogrzewać znajdziemy, że tlenki metali od końca szeregu do tlenku rtęciowego włącznie, utracają wszystkie tlen uwalniając metale. Gdy ogrzewamy tlenki, przepuszczając nad nimi wodór, wówczas tlenki od dołu do tlenku żelaza włącznie utracają łatwo tlen, pozostawiając w każdym wypadku metal wolny. Natomiast tlenki metali w szeregu aktywności nad żelazem są bardzo trwale i nie ulegają redukcji wodorem. W ogólności zatem metale aktywniejsze tworzą związki trwalsze.

Spotkamy później jeszcze inne fakty podobnej natury. Na razie warto jeszcze zauważyć, że metale, idące w szeregu po wodorze, są właśnie temi, które spotyka się w przyrodzie w stanie niezwiązanym w ilościach większych. Gdyby metale, stojące przed wodorem, znalazły się przypadkiem w przyrodzie w stanie wolnym, to działałyby (jako te, które rugują wodór z kwasów) zwolna na wody naturalne, zawierające kwas węglowy i w ten sposób przeszłyby w związki chemiczne. Stąd metale, poprzedzające wodór, występują w przyrodzie w stanie wolnym jedynie w przypadkach wyjątkowych, takich jak np. żelazo w meteorytach. Z drugiej strony złoto i srebro są metalami najwcześniej używanymi przez człowieka. W »epoce brązowej« nauczono się otrzymywać miedź z jej rud. Olów, cyna i żelazo trudniejsze do otrzymania, zdo-

Szereg aktywności metali
--------------------------------

Potas
Sód
Wapń
Magnez
Glin
Mangan
Cynk
Chrom
Żelazo
Nikiel
Cyna
Olów
Wodór
Antymon
Bizmut
Miedź
Rtęć
Srebro
Płatyna
Złoto

byto później. Lista metali czytana od dołu przedstawia zatem z grubsza historyczny porządek, w jakim poszczególnych metali zaczęto używać.

**Ćwiczenia:** 1. Ułożyć równania reakcyj otrzymywania wodoru przy reakcjach: (a) kwas solny i magnez z utworzeniem  $MgCl_2$ ; (b) para wodna, cynk z utworzeniem  $ZnO$ .

2. Ułożyć równania przedstawiające: (a) redukcję dwutlenku ołowiu  $PbO_2$  wodorem; (b) działanie glinu na wodę zimną oraz parę w temp. czerwonego żaru.

3. Jakie są składniki fizyczne (str. 5) rozcieńczonego kwasu siarkowego i jakie są składniki chemiczne kwasu siarkowego?

4. Wymienić trzy rodzaje przemian chemicznych (str. 10, 17, 106) i wyjaśnić różnice między nimi. Do którego z tych trzech rodzajów należy działanie wodoru na magnetyczny tlenek żelazowy (str. 115)?

5. Ile wodoru można otrzymać działaniem nadmiaru wody na (a) 100 g potasu; (b) 100 g wapnia? Ile wodoru otrzymać można działaniem nadmiaru pary na (a) 100 g magnezu, (b) 100 g żelaza?

6. Litr powietrza w  $0^\circ$  i 760 mm waży 1,293 g; litr wodoru w tych samych warunkach waży 0,08987 g. Balon gumowy, ważący 5 g napelniony został wodorem. Przyjmując, że gaz wewnątrz jest pod tem samym ciśnieniem, co powietrze zewnątrz (760 mm) obliczyć, do jakiej objętości balon należy wydać, żeby zaledwo mógł się unieść przy  $20^\circ$ .

7. Na podstawie danych w ćwiczeniu 6 obliczyć, jaki ciężar uniesie balon napelniony wodorem do objętości 10 litrów przy temperaturze  $27^\circ$  i ciśnieniu 750 mm.

8. Na podstawie równań danych w tekście ułożyć tabelkę ilości równoważnych: (a) żelaza i tlenu (str. 77), (b) wodoru i tlenu (str. 76) i (c) żelaza i wodoru (str. 107). Jaki wniosek można wyciągnąć z otrzymanych liczb? Czy wniosek ten jest zawsze słuszny (str. 8)?

9. Ile cynku trzeba dodać do nadmiaru kwasu solnego, by otrzymać 22,4 litrów wodoru przy  $0^\circ$  i 760 mm?

10. Są trzy oddzielne porcje magnezu po 10 g każda. Pierwszą traktujemy nadmiarem pary wodnej, drugą nadmiarem kwasu solnego, a trzecią nadmiarem kwasu siarkowego. Ile wodoru otrzyma się w pierwszym przypadku (str. 107)? Ile wodoru otrzyma się w drugim i trzecim przypadku (str. 121)?

11. Próbką wodoru w  $28^\circ$  i 740 mm ciśnienia zajmuje  $500\text{ cm}^3$ . Zmieniamy warunki na  $18^\circ$  i 750 mm ciśnienia. Jaka będzie nowa objętość (Dodatek IV)?

12. Należy zestawić wszystkie zastosowania wodoru, jakie sobie można przypomnieć, i przedyskutować je w związku z fizycznymi i chemicznymi własnościami tego pierwiastka (p. str. 68).

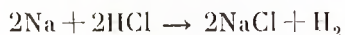
13. Obmyśleć dwie różne metody oznaczenia chemicznie równoważnych ilości (a) magnezu i tlenu, (b) żelaza i wodoru.



## ROZDZIAŁ IX.

### WARTOŚCIOWOŚĆ

**Równoważność i wartościowość.** Gdy rozpatrzemy ponownie równania, przedstawiające reakcje rugowania wodoru przez metal, zauważymy pewną prawidłowość, której dotąd nie uwydatniliśmy. Gdy sód i wapń (str. 106) działają na wodę, jeden ciężar atomowy (lub atom) pierwszego ruguje jeden ciężar atomowy wodoru, natomiast jeden ciężar atomowy drugiego ruguje dwa razy tyle wodoru. Inaczej mówiąc jeden atom cynku (str. 109) ruguje dwa atomy wodoru, a jeden atom glinu ruguje trzy atomy. Przyjmując dla prostoty, że metale te działają na rozcieńczony kwas solny, otrzymamy równania:



Żeby to wytłumaczyć, przyjmujemy, że każdy atom np. glinu ruguje 3 atomy wodoru, ponieważ jest on zdolny do połączenia się z 3 atomami chloru, a w ten sposób ubocznie uwalnia wodór, połączony przedtem z temi trzema atomami chloru. Każdy zaś atom sodu może połączyć się tylko z jednym atomem chloru, wobec czego uwolnić też może tylko jeden atom wodoru. Prawidłowość, którą tu stwierdzamy nie ogranicza się do przytoczonych reakcyj, lecz stanowi ogólną chemiczną własność ciężaru atomowego każdego pierwiastka i, jak zobaczymy, własność bardzo ważną.

Atom glinu uwalnia 3 atomy wodoru, ponieważ może zająć miejsce 3 atomów wodoru w związku chemicznym (i związać 3 atomy chloru). Mówimy, że ciężar atomowy glinu *równoważny* jest (równy pod względem chemicznej wartości) 3 ciężarom atomowym wodoru (porównaj str. 110). Ponieważ łączy się on z trzema ciężarami atomowymi chloru, uważamy go też za równoważny 3 ciężarom atomowym ostatniego. Własność chemiczna, o której tu mowa, zwie się *wartościowością*. Wartościowość jednego ciężaru atomowego wodoru lub chloru równa się jedności. O ciężarze atomowym sodu mówimy, że jest *jednowartościowym*, wapnia *dwu-*, a glinu *trójwartościowym*. Wzór  $\text{H}_2\text{O}$  oka-

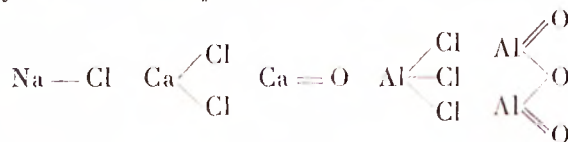
zuje, że tlen jest dwuwartościowy, ponieważ łączy się on z dwoma ciężarami atomowemi wodoru. Widocznem jest, że ciężar atomowy (lub atom) pierwiastka posiada określoną zdolność do łączenia się z pewną i niewiększą jak tylko pewną liczbą ciężarów atomowych (lub atomów) innych pierwiastków.

**Oznaczanie wartościowości.** Póki nie zaznajomimy się z wartościowością każdego pierwiastka, wskazanem będzie oznaczać wartościowości cyframi rzymskimi: Na<sup>I</sup>, Ca<sup>II</sup>, Al<sup>III</sup>, O<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Cl<sup>I</sup>.

Jak można było oczekiwać, dwuwartościowy atom może połączyć się z dwoma atomami jednowartościowemi, lub jednym atomem dwuwartościowym i t. d. Mamy np. związki tlenu. Na<sub>2</sub>O<sup>II</sup>, CaO<sup>II</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>II</sup>, ZnO<sup>II</sup>, Cl<sub>2</sub>O<sup>II</sup>.

Istnieje prawidło, że *ilości pierwiastków, które się z sobą łączą, muszą mieć tę samą całkowitą wartościowość*. Ca<sup>II</sup> ma wartościowość dwa a taksamo O<sup>II</sup>. Al<sub>2</sub><sup>III</sup> ma całkowitą wartościowość 2 × 3 (= 6), tyle co O<sub>3</sub><sup>II</sup> (3 × 2 = 6).

Często wartościowość zaznacza się kreskami, wówczas liczby kresek, wychodzących ze symbolu, wskazują wartościowość atomu.

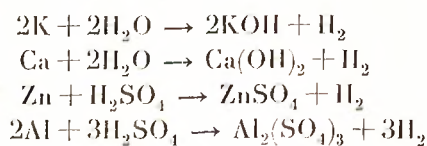


**Definicja.** *Wartościowość pierwiastka jest to liczba, wyrażająca zdolność jego ciężaru atomowego do połączenia się z ciężarami atomowemi innych pierwiastków, lub ich rugowania. Jednostką tej zdolności jest zdolność przyłączania jednego ciężaru atomowego wodoru lub chloru.*

Krócej mówiąc, *wartościowość pierwiastka jest to liczba atomów wodoru lub chloru, z którą atom danego pierwiastka może się łączyć, lub ją rugować.*

**Wartościowość rodników.** To, co powiedzieliśmy, stosuje się do związków zawierających nie więcej, niż dwa pierwiastki — czyli tak zwanych *związków dwupierwiastkowych*. Nie możemy, patrząc na wzór określić wartościowości w związkach trzech lub więcej pierwiastków, jak kwas siarkowy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lecz widzieliśmy (str. 108), że kwasy zachowują się tak, jakby były złożone z dwóch rodników: H(Cl), H<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) to jest z dwu grup, które w reakcjach chemicznych pełnią rolę całości. Możemy przeto przypisać rodnikowi jako całości pewną wartościowość. (SO<sub>4</sub>)<sup>II</sup> np. jest jako całość dwuwartościowy, gdyż łączy się z 2H<sup>I</sup>. Na(OH) Ca(OH)<sub>2</sub> okazują, że rodnik *wodorotlen* (OH) obecny w wodorotlenkach czyli zasadach (str. 143) jest jednowartościowy.

Powyższe wywody staną się jaśniejsze, gdy przepiszemy kilka równań reakcyj chemicznych, w których owe rodniki występują



Piszemy rodniki w nawiasach, umieszczając współczynniki nazewnątrz np.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zamiast  $\text{CaO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$  i t. d. żeby zaznaczyć identyczność rodników i uczynić je łatwo widoczne. W istocie zatem takie substancje, których rodniki działają w reakcjach jak pojedyncze pierwiastki, traktujemy jak związki dwuskładnikowe.

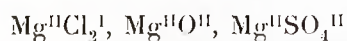
Pisząc wzory związków nieorganicznych, kładziemy zazwyczaj rodnik dodatni (str. 108) na początku a po nim rodnik ujemny.

*Tablicę wartościowości ważniejszych pierwiastków i rodników podajemy na końcu książki (dodatek V).*

**Zastosowanie przy układaniu wzorów i równań.** Największą usługę, natury praktycznej, oddaje nam pojęcie wartościowości, przez ułatwienie pisania wzorów. Przy układaniu równań potrzebna jest nieustannie znajomość tego, czy wzór chlorku jakiegoś pierwiastka, np. magnezu, jest  $\text{MgCl}$ , czy  $\text{MgCl}_2$ , czy  $\text{MgCl}_3$ , czy  $\text{MgCl}_4$  i t. d., a jego siarczynu  $\text{MgSO}_4$  czy  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$ , czy jakaś inna kombinacją symboli. By odpowiedzieć na tego rodzaju pytania, nie potrzeba znać wzoru wszystkich związków każdego pierwiastka; pozorny nieład tych liczb określa się prostą regułą i czytelnik powinien przyswoić sobie tę regułę gruntownie, zanim się dalej posunie.

Przypuśćmy np. że spalamy w chlorze kawałek wstążki magnezowej i otrzymamy chlorek magnezu. Jaki jest jego wzór? Przedtem, chcąc na to pytanie odpowiedzieć, musieliśmy szukać tego wzoru w książce. Gdyby następnie potrzebne były wzory tlenku i siarczynu magnezu, to znowu musielibyśmy oddzielnie ich poszukać.

Obecnie zaś wystarcza tylko znaleźć wartościowość magnezu. Poznawszy właśnie wartościowości  $\text{Cl}^{\text{I}}$ ,  $\text{O}^{\text{II}}$  i  $\text{SO}_4^{\text{II}}$  mamy już wszystkie dane potrzebne do napisania pożądanego wzoru. Znaleźliśmy np., że ciężar atomowy magnezu jest dwuwartościowy  $\text{Mg}^{\text{II}}$  (p. nast. ustęp). Pisząc tak, by wartościowość całkowita każdej połowy związku była jednakowa, otrzymamy wzory:



Znając wartościowości pierwiastków i rodników, napiszemy wzór każdego żadanego związku.

Czytelnik musi przeto dolożyć starań, by przy każdej sposobności uczyć się wartościowości każdego pierwiastka i rodnika i używać następnie tych wartościowości przy pisaniu wzorów.

Czytelnik powinien sprawdzać każdy wzór, który pisze z pamięci, by się upewnić, czy wzór jest poprawny. I tak, jeśli w pierwszej chwili mniema, że wzór azotanu cynku jest  $\text{ZnNO}_3$ , powinien policzyć wartościowości,  $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)^{\text{I}}$ . Okaze się, że poprawny wzór jest  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

**Jak nauczyć się wartościowości pierwiastka.** By znaleźć wartościowość pierwiastka, szukamy wzoru prostego związku tego pierwiastka, zawierającego

inny pierwiastek o wartościowości znanej. Pytamy się np. jaka jest wartościowość węgla. Jego tlenek jest  $\text{CO}_2$ . Całkowita wartościowość obu atomów tlenu jest  $2 \times 2 = 4$ . A zatem węgiel jest czterowartościowy  $\text{C}^{\text{IV}}$ . Jego chlorek musi więc być  $\text{C}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$  (czterochlorek węgla), a najprostszy jego związek z wodorem  $\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_4$  (metan, stanowiący główny składnik gazu ziemnego). Gdy węgiel łączy się z pierwiastkiem trójwartościowym, muszą być połączone ze sobą równoważne ilości obu pierwiastków, jak w  $\text{Al}_2\text{C}_3$ , gdzie tak  $\text{Al}_2$  jak  $\text{C}_3$  zawierają po  $3 \times 4 = 12$  jednostek wartościowości.

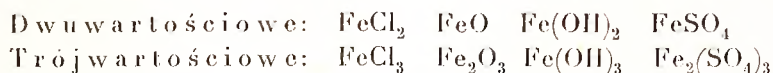
Wiedząc dalej, że wzór jodku sodowego jest  $\text{NaI}$  lub, że jodowodór ma wzór  $\text{HI}$ , wnosimy że jod jest jednowartościowy. Wzór krzemionki (piasek)  $\text{SiO}_2$  okazuje, że krzem jest czterowartościowy, że zatem jego chlorek musi być  $\text{SiCl}_4$ . Podobnie wzór węglanu wapnia  $\text{CaCO}_3$  okazuje, że rodnik  $\text{CO}_3$  wspólny wszystkim węglanom musi być dwuwartościowy.

Jak z tego wynika, nie jest koniecznym uczenie się na pamięć samych wartościowości, wystarczy zapamiętać wzór jakiejś substancji, zawierającej dany pierwiastek lub rodnik, w połączeniu z dobrze znanym pierwiastkiem lub rodnikiem, jak  $\text{Cl}^{\text{I}}$  lub  $\text{H}^{\text{I}}$ .

W następnych rozdziałach znajdziemy, że wartościowość pierwiastka nie jest kwestją czystego przypadku, gdyż znane są dziś prawa, z pomocą których można wartościowość każdego pierwiastka wyprowadzić. Zdobędziemy później bardziej określone poglądy, dotyczące się znaczenia wartościowości, oraz mechanizmu chemicznego łączenia się w ogóle. Najpierw jednak muszą być wyłożone podstawy dla tych poglądów.

**Pierwiastki, posiadające więcej niż jedną wartościowość.** Reguła wartościowości nie jest tak całkiem prosta, jakby z dotychczasowego rozważania wynikało. Pewna liczba pierwiastków objawia więcej, niż jedną wartościowość, zależnie od warunków, w których reakcja przebiega. To znaczy, że ciężar atomowy takiego pierwiastka może tworzyć trwale (w danych warunkach) związki z dwiema lub nawet więcej liczbami ciężarów atomowych drugiego pierwiastka. Fakt ten notowaliśmy już, gdyż mieści się on w prawie stosunków wielokrotnych (str. 37).

Fosfor np. jest zazwyczaj pięciowartościowy i daje związki takie, jak  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ . Może on jednak tworzyć także związki, w których jest trójwartościowy jak  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PH}_3$ . Podobnie żelazo tworzy dwa zupełnie szeregi związków:



Nawet chlorowec, choć zawsze jednowartościowe w swych związkach z wodorem i innymi rodnikami dodatnimi, okazują w związkach tlenowych wartościowość wyższą, jak dwutlenek chloru  $\text{ClO}_2$ , pięciotlenek jodu  $\text{J}_2\text{O}_5$ . O ile jakiś pierwiastek tworzy więcej, niż jeden szereg związków, fakt ten zawsze silnie podkreślamy tak, że nie może on być żadną miarą przeoczony.

Fakt, że jakiś pierwiastek może okazywać w różnych warunkach różną war-



tościowość nie powinien budzić u studenta wątpliwości co do użyteczności ogólnego pojęcia wartościowości. Jakkolwiek atom fosforu posiada możliwość połączenia się z pięcioma atomami chloru, nie jest jednak rzeczą konieczną, by maksymalna zdolność połączeniowa występowała we wszystkich związkach fosforu. By użyć analogji, fakt, że ktoś ma w kieszeni 5 zł, które wolno mu wydać, nie zmusza go jeszcze, by naraz całe 5 zł wydał, może on, zależnie od okoliczności uznać za stosowne dwa zł zatrzymać. Gdy jakiś pierwiastek objawia w pewnym związku wartościowość niższą od swej wartościowości maksymalnej, mówimy wówczas, że jest *nienasycony*. Tak jak ów człowiek, o którym mówiliśmy, ma jeszcze możliwość wydania dwu złotych, gdy zmiana okoliczności wywoła odmienny zamiar, tak fosfor w trójchlorku fosforu może stać się *nasycony*, gdy każdy jego atom połączy się z dwoma dodatkowymi atomami chloru na pięciochlorek fosforu. Warunki potrzebne do trwałości ostatniego związku będą później omówione.

Niema prostej reguły, na której postawie możnaby przewidzieć, jakie wartościowości będą w danej reakcji użyte. Natomiast rodniki np.  $\text{Fe}^{\text{II}}$  i  $\text{Fe}^{\text{III}}$  posiadają z reguły różne własności i łatwo je w praktyce rozpoznać.

Naogół pierwiastek przechodzi z jednej postaci połączenia w inną, bez zmiany wartościowości. Lecz związki wielu pierwiastków mogą ulegać przemianom, w których trakcie ich wartościowość się zmienia. Takie zmiany przedyskutujemy obszerniej, gdy spotkamy się z nimi w dalszych rozdziałach.

**Związki wyjątkowe (nieregularne).** Uwzględnimy kilka związków, w których pierwiastek okazuje wartościowość wyjątkową. Do takich pierwiastków należy azot. Tworzy on dwa główne szeregi związków, odpowiadających  $\text{N}^{\text{III}}$  i  $\text{N}^{\text{V}}$ . Są jednak trzy tlenki  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , w których azot okazuje się, jakoby był jedno-wzgl. dwu-wzgl. czterowartościowy. Tlenki te jednakże są związkami odosobnionymi, nie należącymi do żadnych szeregów, a zatem są jedynymi związkami azotu, wykazującymi jedną z tych trzech wyjątkowych wartościowości.

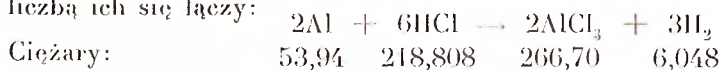
Studując związki żelaza, spotykamy obok tlenków  $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , należących do dwu regularnych szeregów związków żelaza, także tlenek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Obliczając w zwykły sposób wartościowość żelaza w tym tlenku, znajdujemy liczbę ułankową  $\frac{8}{3}$  czyli  $2\frac{2}{3}$ . W tym wypadku udało się jednak chemikom dowieść, że tlenek magnetyczny jest związkiem dwu innych tlenków o wzorze  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . W ten sposób i w tym związku żelazo okazuje wartościowości normalne.

**Słownictwo.** Nazwy związków metalu, posiadającego tylko jedną wartościowość tworzymy dodając do nazwy metalu końcówkę -owy, np. chlorek sodowy  $\text{NaCl}$ , tlenek wapniowy  $\text{CaO}$ , siarczek cynkowy i t. d. Gdy natomiast metal z dwojaką wartościowością tworzy dwa szeregi związków, w których jest rodnikiem dodatnim, odróżniamy je z pomocą końcówek -owy i -awy, przy czem nazwa związku o większej zawartości procentowej rodnika ujemnego

np. chlorek żelazowy  $\text{FeCl}_3$ , tlenek rtęciowy  $\text{HgO}$ , otrzymuje końcówkę -owy, związek zaś o mniejszej zawartości procentowej owego rodnika, końcówkę -awy, np. chlorek żelazawy  $\text{FeCl}_2$ , tlenek rtęciawy  $\text{Hg}_2\text{O}$  i t. d.

W przypadku gdy metal tworzy dwa szeregi związków z drugim metalem, odróżniamy je zwykle w ten sposób, że wymieniamy liczbę ciężarów atomowych tego drugiego metalu, występującą we wzorze związku np. dwutlenek siarki  $\text{SO}_2$  i trójtlenek siarki  $\text{SO}_3$ , albo pięciotlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$  i trójtlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_3$  i t. d. Ten sam sposób stosujemy również niekiedy przy tworzeniu nazw związków metali, mówiąc np. dwutlenek manganu  $\text{MnO}_2$ .

**Ciężary równoważnikowe.** W dotychczasowej dyskusji wartościowości, kilkakrotnie użyliśmy wyrazu »równoważny«. Naprzykład (str. 119) stwierdziliśmy, że ciężar atomowy glinu jest równoważny trzem ciężarom atomowym wodoru, ponieważ tyle ich ruguje i trzem ciężarom atomowym chloru, ponieważ z tą liczbą ich się łączy:



Lecz chemicy biorą często te fakty ze strony odwrotnej, mówiąc, że 1,008 g wodoru (jeden ciężar atomowy) jest wypierane przez 8,99 g glinu (jedna-trzecia ciężaru atomowego) oraz, że 35,46 g chloru łączy się właśnie z tą samą ilością 8,99 g glinu. Przyjmując ten punkt widzenia, uważają oni *ciężar pierwiastka, rugujący jeden ciężar atomowy wodoru, lub łączący się z jednym ciężarem atomowym chloru, za równoważnik* tego pierwiastka. Równoważnik glinu wynosi zatem 8,99.

Jeśli teraz zastanowimy się nad metodą, której użyliśmy przy wyprowadzeniu ciężarów atomowych ze stosunków połączeniowych (str. 36), uzyskamy nowy bardzo pouczający pogląd na istotę wartościowości. Znalaziono np. że (w skali tlen = 16) 63,6 cz. miedzi łączy się z 70,92 cz. chloru na chlorek miedziowy. Gdybyśmy ten ciężar chloru przyjęli za ostateczną jednostkę (ciężar atomowy) wówczas odpowiadałby mu symbol Cl, a ponieważ Cu wyraża 63,6 cz. miedzi, więc dla chlorku miedziowego wypadłby wzór  $\text{CuCl}$ . W rzeczywistości jednak wybrano, jako ciężar atomowy chloru liczbę dwa razy mniejszą od 70,92, to zn. 35,46 i tej to właśnie liczbie odpowiada symbol Cl. Gdybyśmy zaś zmniejszyli zasadniczą liczbę połączeniową dla miedzi do połowy, biorąc jako jej ciężar atomowy 31,8, wówczas ilości, wyrażone przez symbole, byłyby znowu chemicznie równoważne, a wzór byłby znowu  $\text{CuCl}$ . Lecz liczbę połączeniową dla miedzi pozostawiono bez zmiany. Wobec tego, żeby otrzymać ilości równoważne obu pierwiastków (t. zn. ilości, istotnie łączące się z sobą), musimy wziąć 2Cl na 1Cu. W ten sposób wzór jest  $\text{CuCl}_2$ . Następstwem tego jest, że ilość miedzi równoważna ilości 35,46 g (jeden ciężar atomowy) chloru wynosi połowę z 63,6 g czyli 31,8 g. Innemi słowy ciężar atomowy miedzi jest dwa razy większy od jej ciężaru równoważnikowego. Jasnym jest, że to podwojenie ciężaru równoważnikowego miedzi, odbija się na wzorach wszystkich związków miedziowych. Ilekroć zajdzie połączenie z pierwiastkiem, który jak chlor po-

siada ciężar równoważnikowy równy ciężarowi atomowemu, za każdym razem wzór związku będzie typu  $\text{CuX}_2$ . Główną przeto rzeczą, o której należy pamiętać, pisząc wzory związków miedziowych, jest fakt, że ciężar atomowy miedzi  $\text{Cu} = 63,6$  zawiera dwa równoważniki i łączy się zawsze z dwoma równoważnikami innego pierwiastka. Fakt ten stwierdzamy mówiąc, że wartośćowość ciężaru atomowego miedzi w związkach miedziowych wynosi dwa, czyli po prostu, że pierwiastek miedź w stanie miedziowym jest dwuwartościowy.

Podobnie równoważnik cyny w związkach cynowych jest 29,67, a jej ciężar atomowy 118,70. Ciężar atomowy zawiera przeto cztery równoważniki cyny i łączy się z czterema równoważnikami chemicznymi każdego innego pierwiastka. Stąd wzór związku cynowego z pierwiastkiem grupy chloru będzie  $\text{SnX}_4$ . Innymi słowy cyna jest *czterwartościowa*. Równoważnik sodu jest 23, ta sama liczba przedstawia ciężar atomowy. Stąd symbol Na wyraża zarazem jeden równoważnik sodu, wzór zaś związku jego z chlorem jest NaCl. Pierwiastki, których ciężar atomowy jest identyczny z ich ciężarem równoważnikowym, uważane są za *jednowartościowe*.

*Wartościowość pierwiastka* można zdefiniować jako *liczbę ciężarów równoważnikowych, zawartych w jego ciężarze atomowym*. Arytmetycznie jest to liczba całkowita, przez którą pomnożony ciężar równoważnikowy, daje ciężar atomowy.

Ciężar równoważnikowy można zawsze wyznaczyć doświadczalnie. Z drugiej strony, dzieląc ciężar atomowy przez wartościowość, otrzymujemy ciężar równoważnikowy. Pojęcie ciężaru równoważnikowego znajduje w chemii niejednokrotnie zastosowanie (p. roztwory normalne i prawo Faradaya).

Jak widzieliśmy (str. 123) normalnej wartościowości pierwiastka nie można poznać, badając skład pierwszego lepszego związku. I tak FeS, HgS, H<sub>2</sub>S i inne związki wskazują, że siarka jest dwuwartościowa. Jest również szereg, w którym siarka jest sześciwartościowa np. w SO<sub>3</sub>. Natomiast związek S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, w którym siarka wydaje się trójwartościową, jest przypadkiem odosobnionym. Albo, FeO, FeS, FeCl<sub>2</sub> okazują, że żelazo jest dwuwartościowe, a FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> etc., że jest ono też trójwartościowe. Natomiast Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, magnetyczny tlenek żelazowy, stanowi wyjątek. Wartościowość wchodzi w grę głównie w reakcjach, przyczem pierwiastek albo przechodzi z jednego stanu związanego w inny bez zmiany wartościowości, albo w związek, należący do innego szeregu, odpowiadającego innej regularnej wartościowości. Nie jest ona kwestją samej statyki. Stąd pytania, jaka jest wartościowość w związkach odosobnionych, jak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i t. d. mają obecnie znaczenie podrzędne.

Wielu chemików przekłada inną definicję, różniącą się od wyżej danej. Ciężar atomowy pierwiastka jednowartościowego może związać chemicznie tylko jedną jednostkę innego pierwiastka. I tak ciężar chloru, wyrażany przez Cl, może związać tylko jeden H lub jeden Na. Ciężar atomowy pierwiastka dwuwartościowego, choć może związać tylko jedną jednostkę innego pierwiastka dwuwartościowego, może też zamiast tego związać dwie jednostki pierwiastka jednowartościowego. Więcej jednak związać on nie może. Jednostka pierwiastka trójwartościowego może związać co najwyżej trzy jednostki pierwiastka jednowartościowego. Z tego punktu widzenia, *wartościowość pierwiastka wyraża maksymalną zdolność jego ciężaru atomowego do połączenia się z ciężarami atomowymi innych pierwiastków*.



**Podstawa ciężarów równoważnikowych, Tlen=8.** Okazano wyżej, że ciężar równoważnikowy każdego pierwiastka jest to jego ciężar atomowy, podzielony przez jego wartościowość. Z drugiej strony, jak wiadomo, nasze ciężary atomowe odnoszą się do podstawy: tlen=16, a we wszystkich zwykłych związkach tlenu pierwiastek ten jest dwuwartościowy. Wobec tego ciężary równoważnikowe opierają się na podstawie: tlen=8.

Historja uczy, że w początkach rozwoju teorii atomowej często mieszano ciężary równoważnikowe z ciężarami atomowymi. Gdy chemicy znajdowali np. że w większości pospolitych związków wodoru i tlenu (woda) wypada jedna część ciężarowa wodoru na ośm części tlenu, przyjmowali naturalnie, że stosunek ten wyraża także względne ciężary atomowe obu pierwiastków. Podobnie, gdy zanalizowano metan, najprostszy węglowodór, i znaleziono, że zawiera trzy części ciężarowe węgla na jedną wodoru, przyjęto jako ciężar atomowy węgla liczbę 3 na podstawie tlen=8. Gdy zaś nadto analiza gazowego kwasu węglowego (dwutlenku węgla) dała stosunek 3 cz. wag. węgla na 8 cz. wag. tlenu, uważano ciężar atomowy 3 dla węgla za zupełnie usprawiedliwiony.

Nie upłynęło zbyt wiele czasu, gdy dalsze badania wykazały nielogiczność idei, że związki złożone z dwu pierwiastków zawierają je zawsze w równych ilościach atomowych, wobec czego pierwotne równoważniki zastąpiono stopniowo prawdziwymi ciężarami atomowymi. Decydującym czynnikiem, który przekonał chemików o konieczności takiej zamiany, było przyjęcie hipotezy Avogadry, gdyż usuwała ona, jak zobaczymy w rozdz. XI, niejasności, będące powodem pomieszania ciężarów równoważnikowych z ciężarami atomowymi pierwiastków, jak tlen i węgiel. Ciężary równoważnikowe posiadają zapewne dość wielkie znaczenie praktyczne, lecz zasadnicza doniosłość roli, jaką odegrały ciężary atomowe w rozwoju teorii chemicznych jest tak wielka, że dziś zarzucono zupełnie stosowanie we wzorach i równaniach ciężary równoważnikowe w skali tlen=8, a w ich miejscu używa się wyłącznie prawdziwych ciężarów atomowych w skali tlen=16.

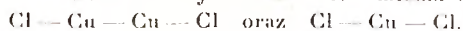
Chwila namysłu wystarczy, by zrozumieć, że ciężary atomowe posiadają w zupełności cechy, stwierdzone dla ciężarów równoważnikowych. Ciężar atomowy jest jednostką ciężarową (str. 45), faktycznie używaną dla wyrażania stosunków ciężarowych każdego pierwiastka we wszystkich jego związkach. Spółczynniki całkowite są tu oczywiście inne, niż te, których należałoby użyć dla wyrażenia składu chemicznego substancyj w równoważnikach chemicznych, ponieważ większość ostatnich trzeba było pomnożyć przez pewne małe liczby całkowite, by otrzymać z nich ciężary atomowe. Wobec tego, że mnoży się w każdym przypadku przez liczby całkowite, otrzymane w ten sposób liczby są równie przydatne, jak tamte dawne.

**Błędne poglądy w dziedzinie wartościowości.** Gdy po raz pierwszy powstało pojęcie wartościowości, uważano za rzecz pewną, choć całkiem błędnie, że każdy pierwiastek posiada tylko jedną wartościowość.

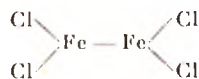
Przyjmowano zatem, że miedź np. jest zawsze dwuwartościowa, żelazo zawsze trójwartościowe i t. d. Usiłowanie pogodzenia faktów z powyższem założeniem, doprowadziło



niejednokrotnie do wypaczenia wzorów. I tak np. wzór chlorku miedziowego (CuCl) pisano  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Pisząc strukturalnie str. 120 wzory obu chlorków miedzi otrzymywano:



Widzimy, że w obu wypadkach atom miedzi łączy się z dwoma innymi atomami, a zatem jest dwuwartościowy (na papierze). Podobnie postępowano w przypadku rtęci, którą uważano za pierwiastek zawsze dwuwartościowy. Podwajając wzór chlorku rtęciowego HgCl, otrzymywano  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , a strukturalnie  $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$ . Formalnie więc i tutaj rtęć figuruje, jako pierwiastek dwuwartościowy. Żeby dalej utrzymać trójwartościowość żelaza podwajano wzór  $\text{FeCl}_2$ , pisząc



Później jednak, gdy znaleziono pierwiastki jak ind o trzech wartościowościach np.  $\text{InCl}$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ , gdy dalej okazało się, że związków manganu niepodobna zaklasyfikować, póki nie przyjmie się dla manganu pięć różnych wartościowości, oraz że wielu innym pierwiastkom nie można odmówić wielowartościowości, musiano ostatecznie porzucić myśl, że każdy pierwiastek posiada tylko jedną wartościowość. Zupełnie sprzeczne z naukowymi metodami jest wymyślać lub naciągać fakty dla podtrzymania poglądu, który jest czystym przypuszczeniem, nie opartym na doświadczeniu. Niemniej, jak historia nauki uczy, niejednokrotnie dopuszczano się tego rodzaju błędów.

Faktem jest, że wolny pierwiastek, jak rtęć, nie posiada żadnej wartościowości, gdyż jego ciężar atomowy nie jest związany ani z jednym nawet równoważnikiem jakiegokolwiek innego pierwiastka. W połączeniach rtęć okazuje dwie różne wartościowości jak to widać ze wzorów  $\text{Hg}_2\text{O}$  i  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}$  i  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgNO}_3$  i  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Jeszcze tylko w chemii węgla utrzymuje się przesąd o szczególnem uprzywilejowaniu jednej wartościowości. Wszyscy chemicy zgadzają się, że węgiel w tlenku CO jest dwuwartościowy. Nie wszyscy jednak godzą się na to, że jest on również dwuwartościowy w kwasie piorunowym  $\text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{C}$  i w izocjanach  $\text{R} - \text{N} = \text{C}$ . Wzory związków nienasyconych jak etylen  $\text{C}_2\text{H}_4$  i acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  piszą wszyscy chemicy  $\text{H}_2 = \text{C} = \text{C} = \text{H}_2$  oraz  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ , choć z doświadczenia nie wynika bynajmniej, żeby wzory  $\text{H}_2 = \text{C} - - \text{C} = \text{H}_2$ ,  $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$ , w których węgiel jest trójwartościowy wzgl. dwuwartościowy, nie przedstawiały faktów równie dobrze, przynajmniej, o ile chodzi o wartościowość. Gdy Gombert odkrył trójfenylometyl  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , wydawało się tak jasnym, że jeden węgiel w tej substancji jest trójwartościowy, jak to, że miedź w  $\text{CuI}$  jest jednowartościowa; czyniono jednak wszelkie wysiłki, by uniknąć tego oczywistego wniosku. Przypuszczano np., że każda z trzech wartościowości wiąże jedną grupę  $\text{C}_6\text{H}_5$ , a czwarta wartościowość rozdziela się na trzy grupy (wartościowość cząstkowa). Lecz wartościowość odpowiada wielokrotnościom jednego równoważnika, a przypuszczenie, jak wyżej, rozszepia jedną wartościowość na trzecie części równoważnika. Powinowactwo atomów węgla rozdziela się niewątpliwie między trzy grupy, póki niema czwartej grupy, by wzięła w tem udział, ponieważ powinowactwo nie dzieli się na określoną liczbę jednostek. Mamy tu wypadek nieświadomego pomieszania wartościowości i powinowactwa. Gdybyśmy w ten sposób przestali liczyć się z faktami, musielibyśmy logicznie przyjąć, że w  $\text{FeCl}_2$  żelazo jest trójwartościowe, a trzecia wartościowość w braku trzeciego atomu chloru dostała się w udziale tantum dwom. Jasnym jest, że zasadniczo nie stoi na przeszkodzie, żeby jakikolwiek pierwiastek, nie wyłączając węgla, nie mógł użyć tylu różnych wartościowości, aż do maksymalnej, jaką kiedykolwiek okazuje, ile jest ich arytmetycznie możliwych. Wartościowość żelaza (lub węgla) w jakimś danym związku, to nie zawsze ta wartościowość maksymalna, którą on okazuje w jakimś innym związku, lecz wartościowość, której istotnie w danym związku użył, tak samo jak suma pieniędzy przez kogoś wydana jest tą samą, którą on rzeczywiście wydał, nie zaś tą, którą według naszego mniemania byłby zdolny wydać.

**Niedorzeczne definicje wartościowości.** Niema pojęcia w chemii, które częściej byłoby definiowane tak fałszywie i niedokładnie, jak wartościowość. Jedna np. kategoria definicyj

podaje mniej więcej: »wartościowość pierwiastka jest to liczba atomów, z którą może się on połączyć, lub ją wyrugować«. Przed krytyką ogólnego twierdzenia dobrze jest podstawić pojęcia konkretne w miejsce ogólnych. »Wartościowość tlenu jest to liczba atomów, z którą tlen może się połączyć lub ją wyrugować«. Liczba atomów np. wodoru, z którą tlen może połączyć się, zależy całkowicie od tego, ile tlenu jest do użytku. Tona tlenu zwiąże wiele więcej niż jeden gram, jeden gram wiele znów więcej, niż jeden atom. W podanej definicji brak właśnie bliższego określenia ilości tlenu, brak wymienienia ciężaru atomowego, wzgl. atomu, do których definicja wartościowości wylącznie się stosuje. W pojęciu tlenu, jako substancji nie mieści się ilość, a wobec tego w myśl powyższej definicji, wartościowość zarówno tlenu, jak każdego pierwiastka, równa byłaby nieskończoności. Wartościowość nie jest to własność pierwiastka wogóle, lecz jego ciężaru atomowego (wzgl. atomu), a zatem ciężar atomowy powinien być wymieniony, np. w następujący sposób. »Wartościowość atomu pierwiastka jest to (maksymalna) liczba atomów, z którą może on połączyć się lub ile ich wyrugować«. Albo »wartościowość pierwiastka jest to (maksymalna) liczba atomów, z jaką atom jego może się połączyć i t. d.«

Prawie wszystkie publikacje na temat wartościowości stosują wyraz *dzielność*. Czyta się np. »Wartościowość jest to dzielność atomu pierwiastka, z jaką on wiąże atomy innych pierwiastków«. Lecz dzielność oznacza w mechanice sprawność, z jaką maszyna wykonuje pracę. Wartościowość jednak np. jednego kilograma soli nie wykonuje wogóle żadnej pracy. Stąd, gdy używa się słowa dzielność, wartościowość każdego pierwiastka staje się *ipso facto* zero! Ta definicja wpada więc w drugą ostatecznie błędą w stosunku do definicji poprzedniej. Wypowiada ona lub może chce wyrazić przypuszczenie, że wartościowość jest miarą siły, z jaką atomy trzymają się w związku. Wartościowość jednak nie ma nic do czynienia z siłą, z jaką atomy się trzymają, lecz jedynie z ilościami materji, połączonemi z sobą. Złoto np. jest trójwartościowe ( $\text{AuCl}_3$ ), lecz chlorek złota rozkłada się już przy łagodnem ogrzewaniu, natomiast sól jest wprawdzie jednowartościowy, lecz jego chlorek  $\text{NaCl}$  można w wysokiej temperaturze zamienić nawet w parę, nie rozkładając. Tak więc atom złota wiąże chemicznie wprawdzie trzy razy tyle chloru, co atom sodu (i jest trójwartościowy), lecz wiąże je bardzo słabo, lub jakby można powiedzieć, z małą siłą. Wartościowość jest to liczba równoważników, połączonych z jednym ciężarem atomowym: jest więc prosto kwestją pojemności. Zbiornik może mieć pojemność stu miljonów hl wody, lecz jeśli leży na poziomie morza przedstawia *dzielność* użyteczną, równą zero. Pojemność, siła i dzielność są to trzy całkiem różne pojęcia. Atom pewnego pierwiastka może być zdolny do połączenia się z ośmioma atomami wodoru — to byłaby jego pojemność, czyli wartościowość — może jednak wiązać je tak słabo (z tak małą siłą), że związek będzie oddawał wodór w temperaturze pokojowej, wobec czego musiałby być trzymany w niskiej temperaturze. Poprawne używanie terminów jest w chemji nicodzowne, a terminem stosownym dla wartościowości jest zdolność wzgl. pojemność, a nie dzielność.

**Wskazówka dydaktyczna.** Przedyskutowawszy dopiero co pojęcie wartościowości, zaznajomiliśmy się już z większością ważniejszych praw ogólnych, odnoszących się do składu chemicznego. W tem miejscu czytelnik powinien zatrzymać się dla nabrania tchu i przejrzeć gruntownie zawartość pierwszych dziewięciu rozdziałów. Osiągnięte w ten sposób opanowanie podstawowych zasad, ułatwi mu wielce dalsze zrozumienie nowych i bardziej złożonych substancyj, które będziemy rozważać, oraz tych nowych rodzajów reakcyj i nowych pojęć, z którymi się w najbliższych rozdziałach spotkamy.

*Ćwiczenia.* 1. Oznaczyć wartościowość w związkach  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ .

2. Oznaczyć wartościowość rodników we wzorach  $Zn(SeO_4)$ ,  $Al_2(TeO_4)_3$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H(SbO_3)$ .

3. Jeśli 26 g. chromu ruguje 1 g wodoru z kwasu solnego, jaka jest wartościowość chromu w tej reakcji (p. tabl. c. at.)?

4. Poprawić następujące wzory  $CaNO_3$ ,  $CaPO_4$ ,  $Al(PO_4)_2$ ,  $LiO$ ,  $PbF$ ,  $Bi(NO_3)_2$ .

5. Jeden gram pierwiastka czterowartościowego łączy się z 0,27 g tlenu. Jaki jest ciężar atomowy tego pierwiastka?

6. Jakie są wartościowości pierwiastków we wzorach:  $LiH$ ,  $NH_3$ ,  $SeH_2$ ,  $BN$ ?

7. Jakie są wartościowości metali i rodników w związkach  $HNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Ce(SO_4)_2$ ,  $KCl$ ,  $KMnO_4$  (nadmanganian potasu)? Nazwać wszystkie substancje w éwicz. 6 i 7.

8. Jaki jest błąd w powiedzeniu: Wartościowość tlenu jest dwa, ponieważ jego wzór cząsteczkowy jest  $O_2$ ?

9. Tlenek srebra zawiera 93,1 % srebra. Obliczyć ciężar równoważnikowy metalu. Jaka jest jego wartościowość?

10. Ciężar atomowy krzemu wynosi 28,1; pierwiastek jest czterowartościowy. Jaki jest jego ciężar równoważnikowy? Jaki jest wzór jego związku z tlenem? Jaki jest skład procentowy tego związku?

11. Osm, metal z grupy platynowców tworzy tlenek  $OsO_4$ . Jaka jest wartościowość osmu w tym związku? Metal tworzy też fluorek  $OsF_8$ . Jaka jest wartościowość fluoru?

12. Jeden gram magnezu, spalony w tlenie, daje 1,658 g tlenku magnezu. Jaki jest równoważnik magnezu?

13. Antymon tworzy z tlenem trzy związki o następującym składzie procentowym: (a) antymonu 83,35 %, tlenu 16,65 %; (b) antymonu 78,98 %, tlenu 21,02 %; (c) antymonu 75,03 %, tlenu 24,97 %. Ciepło właściwe antymonu jest 0,0508. Jaki jest jego ciężar atomowy, oraz wartościowość w każdym z trzech tlenków?

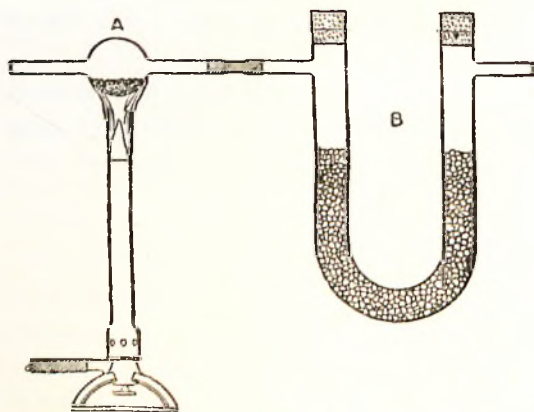
14. Znalezione doświadczalnie, że ciężar równoważnikowy indu wynosi 38,3. Jego ciepło właściwe jest 0,0577. Jaki jest jego ciężar atomowy? Jaka jest jego wartościowość?

## ROZDZIAŁ X.

### W O D A

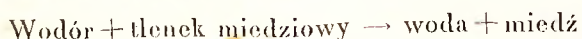
Woda jest najważniejszym i najbardziej rozpowszechnionym związkiem chemicznym. Ciało ludzkie jest nią nasycone. Ze względu na straty wody skutkiem parowania, oraz współdziałanie wody przy trawieniu, jest ona najbardziej niezbędnym składnikiem naszych pokarmów. Trzy czwarte powierzchni ziemi pokrywa morze, a »suchy« ląd byłby niezamieszkały, gdyby był rzeczywiście suchy. Powietrze zawiera zawsze mniejszą lub większą ilość pary wodnej.

**Skład wody.** Pomiar stosunku ciężarowego i objętościowego, w jakich wodór i tlen łączą się na wodę, był przedmiotem wielu żmudnych badań, więcej niż jakieś inne tego rodzaju zagadnienie. Trudność zmierzenia tego stosunku powoduje fakt, że oba składniki chemiczne wody są gazami, wobec czego ważenie ich jest utrudnione.



Ryc. 77.  
Skład ciężarowy wody.

**Pomiar składu ciężarowego.** Ryc. 77 przedstawia urządzenie, pozwalające oznaczyć z grubszą stosunek ciężarowy wodoru i tlenu w wodzie. Bańka *A* zawiera tlenek miedziowy, który się ogrzewa. Wodór z generatora lub zbiornika wchodzi od strony lewej i redukuje tlenek, wytwarzając miedź i wodę:



Nadmiar wodoru porywa wodę w postaci pary i znosi ją do rurki — *U* oznaczonej lit. *B*. Rurka ta zawiera chlorek wapniowy, substancję, chciwie chło-

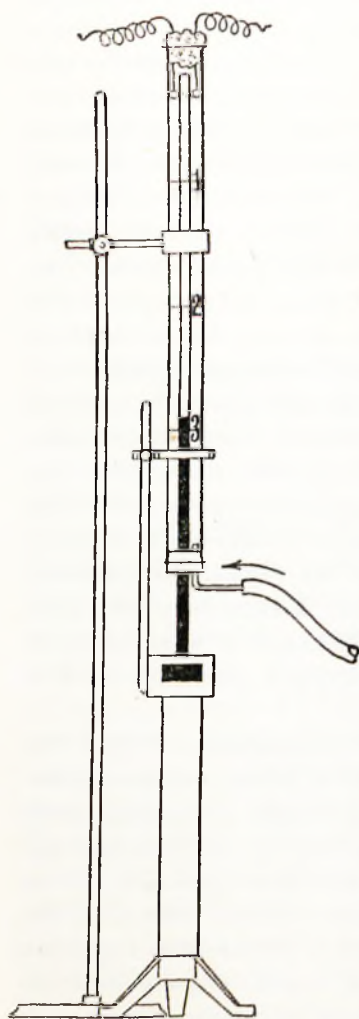


nącą wodę i dlatego używaną do suszenia gazów. Tutaj wszystka woda zostaje zatrzymana, podczas gdy wodór uchodzi na zewnątrz. Rurki *A* i *B* waży się wraz z ich zawartościami raz przed doświadczeniem, a drugi raz po doświadczeniu. Strata ciężaru rurki *A* daje ciężar tlenu. Przyrost ciężaru w *B* przedstawia wodę. Różnica między przyrostem i stratą przypada na wodór. Znalaziono, że zmierzone w ten sposób ciężary wodoru i tlenu stoją zawsze w stosunku bliskim 1 : 7,94, czyli biorąc za podstawę tlen = 8 i wyrażając wyniki w ciężarach równoważnikowych w stosunku 1,008 : 8.

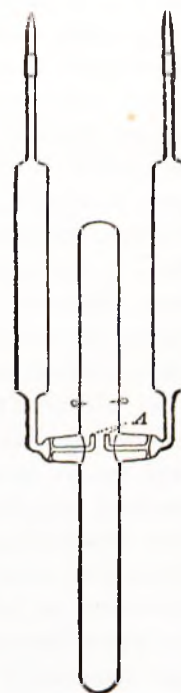
Od roku 1842 aż do 1888 przyjmowana była dla tego stosunku wartość ustalona przez francuskiego chemika Dumas'a. Z jego doświadczeń wynikało, że stosunek wodoru do tlenu równa się 2 : 15,96 czyli  $2 \times 1,0025 : 16$ .

Cooke i Richards (1888) otrzymał dla tlenu liczbę nieco mniejszą od poprzedniej, mianowicie 2 : 15,90 czyli  $2 \times 1,0063 : 16$ , a Lord Rayleigh (1889) 2 : 15,926. W. A. Noyes (1889—1907) wykonał wiele oznaczeń i w końcu z 24 pomiarów otrzymał stosunek 2 : 15,875 czyli  $2 \times 1,00787 : 16$ .

Ostatecznie zagadnienie to zostało rozstrzygnięte badaniami Edwarda Morley'a (trwającymi dwanaście lat). Najważniejsze z tych badań polegały na wykonywanych całymi serjami syntezach wody, przy których ważono zarówno wodór jak tlen, a wreszcie także wodę, z nich powstałą. Wodór gromadzono przez absorpcję w palladzie (str. 114) co umożliwiała zawarcie wielkich jego ilości w małej wydłużonej bańce. Stąd wypędzano go w ciągu doświadczenia przez stosowne lekkie ogrzewanie. Tlen znajdował się we wielkich balonach szklanych o pojemności 15—20 litrów. Straty ciężaru rurki z palladem i balonów dawały ciężary zużytego wodoru i tlenu. Ryc. 78 przedstawia przyrząd w którym gazy łączyły się i woda się gromadziła. Gazy wchodziły przez wąskie rurki *A*. Tuż nad nimi przepuszczano iskry elektryczne między drucikami platynowymi, zapoczątkowując łączenie się. Przyrząd napełniano najpierw tlenem, poczem zapalano wodór przy ujściu rurki doprowadzającej. Ta część przyrządu zanurzona była w zbiorniku z wodą o ścianach przezroczystych tak, że można było przebieg syntezy śledzić. Skroplona para wodna gromadziła się na dnie przyrządu. Powstająca skutkiem tego próżnia powodowała ustawiczny dopływ tlenu z balonów. W ten sposób można było w ciągu około półtorej godziny, połączyć 42 litry wodoru z 21 litrami tlenu.



Ryc. 79.  
Eudjometr (objętościowy  
skład wody).



Ryc. 78.  
Przyrząd Morley'a

Po ukończeniu doświadczenia, przyrząd wyłączano i unieszczano w mieszaninie mrożącej; wówczas wszystka woda oraz praktycznie cała para, zestalą się na lód. Niepołączone gazy wyciągano z przyrządu i oznaczano ich ilość. Przyrost ciężaru przyrządu, dawał utworzoną wodę. Powodzenie doświadczenia można było sprawdzić przez porównanie sumy ciężarów wodoru i tlenu z ciężarem, powstałej z nich wody. Pracowano jednak tak zrzęcznie, a różne poprawki, które stosowano, były tak dokładne, że owa różnica była prawie znikomo mała. Stosunek wodoru do tlenu, otrzymany w serii doświadczeń, wynosił 2 : 15,879 (czyli 2,015 : 16). Wynik ten okazał się zgodny z wynikami innych metod, użytych przez Morley'a, oraz ze średnią liczbowych stosunków, otrzymanych przez innych badaczy.

**Pomiar składu objętościowego.** Stosunek objętościowy, w jakim wodór łączy się z tlenem można okazać, wprowadzając oba gazy do rurki zwanej eudjometrem, wypełnionej rtęcią i zanurzonej w słoju z rtęcią (ryc. 79). Wprowadzając gazy do eudjometru, odczytujemy ich objętość pod ciśnieniem atmosferycznym, obniżając eudjometr aż do zrównania się poziomów rtęci wewnątrz i nazewnątrz rurki. Iskra elektryczna z cewki indukcyjnej, przepuszczona między drutami platynowymi, wtopionymi u szczytu rury, wywołuje łączenie się gazów. Woda skrapla się, tworząc nieco rosy, poczem mierzy się objętość gazu pozostałego. Biorąc w pewnym doświadczeniu 19,5 cm<sup>3</sup> tlenu i 20 cm<sup>3</sup> wodoru, otrzymano po wybuchu 9,5 cm<sup>3</sup> gazu, który jak się okazało (próba str. 77) był czystym tlenem. Zużyto 19,5 — 9,5 = 10 cm<sup>3</sup> tlenu i 20 cm<sup>3</sup> wodoru. Stosunek objętościowy zatem jest, 2 wodoru : 1 tlenu. Gdy objętości obu gazów odpowiadają ściśle temu stosunkowi, wówczas rtęć wypełni po eksplozji rurkę całkowicie, lecz może przytem łatwo ją rozbić, uderzając gwałtownie o jej wierzeh. Opierając się na najlepszych pracach nad gęstością wodoru i tlenu (str. 74), oraz wynikach Morley'a co do stosunku ciężarowego, obliczyć można stosunek 2,0027 objętości wodoru do 1 objętości tlenu, jako najbardziej prawdopodobną, ścisłą wartość stosunku objętościowego przy 0° i 760 mm. Doświadczenia, wykonane w innych temperaturach i ciśnieniach, okazują, że drobne odstępstwa od prostego stosunku 2 : 1 nie są czemś istotnem, lecz wywołane są faktem, że oba gazy nie są bezwzględnie doskonałe (p. str. 104). Po wprowadzeniu poprawek na ich względną niedoskonałość w zachowaniu się, otrzymamy ostateczny stosunek objętościowy, który w granicach błędów doświadczalnych wynosi ściśle 2 : 1.

Gdy przeprowadzimy powyższe doświadczenie w temperaturze 100° w tym celu, by otrzymany produkt - woda - pozostał również w stanie gazowym, okaże się, że trzy objętości wodoru i tlenu dają prawie ściśle 2 objętości pary wodnej. Na przykład 15 cm<sup>3</sup> wodoru i 7,5 cm<sup>3</sup> tlenu daje 15 cm<sup>3</sup> pary wodnej. Oczywiście wodór, tlen i para wodna muszą być odmierzone pod tem samym ciśnieniem, a temperatura musi być stała (100°) podczas całego doświadczenia. W tym celu potrzebne jest należyte obchodzenie się z przyrządem i gazami, w szczególności zaś otoczenie eudjometru płaszczem, wypełnionym parą wrzącej wody. Wąziutkie paski papieru 1, 2, 3 naklejone na płaszcz odmierzają równe objętości eudjometru. Po napełnieniu 3 przedziałek mieszaniną wodoru i tlenu sporządzoną w należywym stosunku, gaz pozostały po eksplozji ściąga

się, zajmując pod tem samym ciśnieniem tylko 2 przedziałki. Krótko mówiąc:

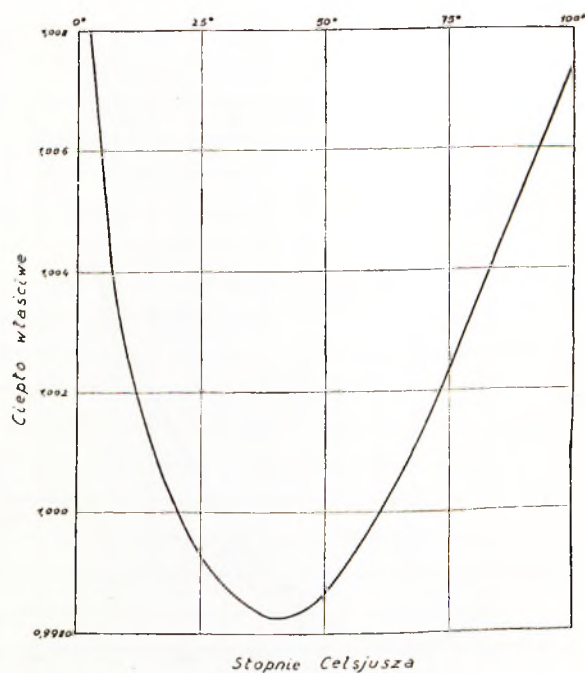


**Prawo stosunków objętościowych Gay-Lussac'a.** Badając w ten sam sposób, jak wyżej reakcje chemiczne między innymi gazami, znajdziemy, że w każdym wypadku *objętości gazów, zużytych i wytworzonych w przemianie chemicznej, pozostają do siebie w stosunku prostych liczb całkowitych.* Jest to fakt niezmiernie interesujący i ważny. Po raz pierwszy został on odkryty przez Gay-Lussac'a w 1808. Podobnie prostej zależności niema w stosunkach ciężarowych, dają się one bowiem wyrażać jedynie przy pomocy zupełnie nieproporcjonalnych dużych liczb (p. str. 40), dla każdego pierwiastka innej i jemu tylko właściwej. Obecnie po raz pierwszy spotykamy się z dowodem istnienia prostego i ogólnego prawa, dotyczącego stosunków połączeniowych. W najbliższym rozdziale wyłożymy, w jaki sposób prawo to zostało przez chemików zużytkowane.

**Własności fizyczne wody.** Gruba warstwa wody posiada barwę niebieską lub zielonawo niebieską. Woda istnieje w stanie ciekłym w granicach  $0^{\circ}$  —  $100^{\circ}$  przy ciśnieniu 760 mm. Poniżej  $0^{\circ}$  krzepnie na ciało stałe, powyżej  $100^{\circ}$  staje się gazem. Woda jest najbardziej ze wszystkich substancji chemicznych używaną, a przeto jej własności fizyczne, niżej omówione, należy uważnie przestudjować.

Nadto cokolwiek się mówi o wodzie, dotyczy wogóle wszystkich innych cieczy, od których różni się ona tylko w szczegółach.

Średnia ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 grama wody o  $1^{\circ}$  w granicach  $0^{\circ}$  —  $100^{\circ}$  stanowi jednostkę ilości ciepła, zwaną kalorją. Stąd również średnie ciepło właściwe wody, w tym samym zakresie temperatur, równe jest 1. Wartości przy  $0^{\circ}$  i  $100^{\circ}$  są nieco wyższe, od leżących w środku przedziału, lecz różnice nie przekraczają nigdy 1 % (p. ryc. 80). Ciepło właściwe we wszystkich innych pospolitych substancjach jest znacznie mniejsze: wapień np. 0,2; wodór jednak posiada ciepło właściwe 3,4. Znaczne ciepło właściwe

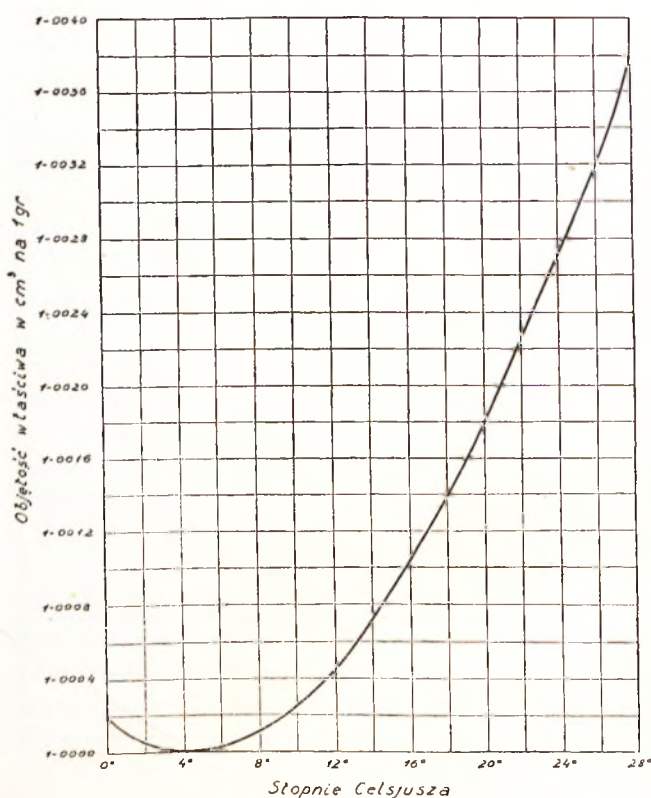


Ryc. 80. Zależność ciepła właściwego wody od temperatury.



wody sprawia, że duże masy wód w morzach i jeziorach zmieniają temperaturę wolniej i w mniejszym stopniu, niż skały i gleba, tworząca ląd. Bardziej stała temperatura wód wpływa regulująco na temperaturę powietrza i sprawia, że klimat wyspy mniej się zmienia z porami roku, niż klimat lądu stałego.

Ciężar 1 cm<sup>3</sup> wody przy 4° C wynosi 1 gram. W tej temperaturze woda posiada maximum gęstości; rozszerza się nie tylko przy ogrzewaniu lecz również nieco przy oziębianiu (p. ryc. 81). I tak np. 1 kg wody przy 0° zajmuje 1000,13 cm<sup>3</sup> czyli 0,13 cm<sup>3</sup> więcej niż przy 4°. Objętość 1 kg wody w 100° wynosi 1043,2 cm<sup>3</sup>. Prawie każda substancja kurczy się regularnie przy oziębianiu tak, że to rozszerzanie się wody między 4° a 0° jest zjawiskiem bardzo wyjątkowym.



Ryc. 81. Zmiana objętości wody ze zmianą temperatury.

dzieliśmy, doprowadzenia wzgl. odjęcia w przybliżeniu 1 kalorii ciepła. Zamiana zaś 1 g wody o temp. 0° w 1 g lodu o temp. 0° wymaga odjęcia 79 kalorii. Taką samą ilość ciepła musimy doprowadzić, chcąc 1 g lodu o 0° stopić na 1 g wody o temp. 0°. Ta ilość ciepła zwie się *cieplem topnienia lodu*. W temperaturze 0° mieszanina lodu i wody może bez zmiany stosunku ilościowego trwać nieograniczenie długo. Wszelka jednak przyczyna, która usiłuje trwale obniżyć lub podwyższyć temperaturę, chociażby o ułamek stopnia doprowadzi w końcu do zniknięcia wody wzgl. lodu. Ta temperatura równowagi zwie się *punktem topnienia lub zamarzania*.

obniżenie temperatury 1 g wody o 1° wymaga, jak widzimy, doprowadzenia

Doskonale czysta woda jest niezmiernie złym przewodnikiem elektryczności. Zwykła woda destylowana zawdzięcza swe nieznaczne przewodnictwo, wyłącznie prawie śladom zanieczyszczeń (p. str. 140). Wiele jednak substancyj, po rozpuszczeniu w wodzie wytwarza roztwory, które są doskonałymi przewodnikami. Tutaj należą np. kwas siarkowy i solny, z którymi już spotkaliśmy się (p. str. 111). Tą sprawą zajmujemy się szczegółowo później.

Lód. Podwyższenie lub obniżenie temperatury 1 g wody o 1° wymaga, jak



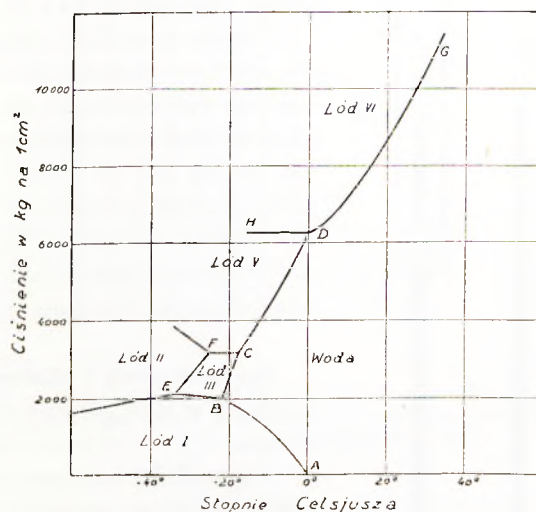
Wodę można oziębic poniżej  $0^{\circ}$  (przechłodzić), nie wywołując zamarznięcia, o ile się jej nie miesza, lub nie zaszczepli przez dodanie kawałka lodu. Stąd nie definiuje się punktu marznięcia jako punktu, w którym lód zaczyna się tworzyć, ponieważ ten punkt się zmienia i leży zawsze poniżej  $0^{\circ}$ , lecz jako temperaturę dobrze wyklóconej mieszaniny lodu i wody.

Woda rozszerza się znacznie przy krzepnięciu tak, że 1 kg lodu  $0^{\circ}$  zajmuje  $1090,83 \text{ cm}^3$ , czyli  $90,7 \text{ cm}^3$  więcej, niż równy ciężar wody w tej samej temperaturze. Takie zachowanie się wody jest znowu czemś bardzo wyjątkowym, gdyż prawie wszystkie substancje kurczą się przy przejściu ze stanu ciekłego w stan stały. Odgrywa to bardzo ważną rolę w gospodarstwie przyrody. Gdyby lód był cięższy od wody, opadałby w miarę tworzenia się na dno, a rzeki i jeziora wkrótce zamarzłyby całkowicie.

**Stany materji: Punkty przejścia.** Większość substancyj znana jest w trzech różnych stanach skupienia, stałym (czyli krystalicznym), ciekłym i gazowym. Liczba trzy nie ma tu jednak nie wspólnego z magją. Siarka np. tworzy jedną postać gazową, dwie ciekłe i kilka różnych postaci krystalicznych. Istnieje dalej nie mniej jak 5 postaci lodu, o różnych własnościach fizycznych, identycznych pod względem chemicznym.

Wszystkie przejścia z jednego stanu w drugi zachodzą w pewnych określonych temperaturach (gdy ciśnienie jest ustalone). Gdy temperatury te dotyczą przemiany ze stanu stałego w ciekły i z ciekłego w gazowy zwa się punktem topnienia wzgl. wrzenia, albo w ogólności *punktami przejścia*. Własności tego rodzaju są w chemji wielce użyteczne do utrzymania ciał lub układów w stałej temperaturze w ciągu pomiaru lub obserwacji. Mieszanina lodu i wody, ustawicznie kłócona utrzymuje temperaturę ciała, nią otoczonego, automatycznie w stałym poziomie ( $0^{\circ}$ ), dopóki nie zabraknie jednego ze składników (lodu lub wody).

Pragnąc sprowadzić jakąś substancję z jednego stanu skupienia do innego, zmieniamy jej warunki (p. str. 29). Wodę np. zamieniamy pod ciśnieniem atmosferycznym w lód, obniżając temperaturę poniżej  $0^{\circ}$ , a w parę przez ogrzanie powyżej  $100^{\circ}$ . Pod ciśnieniem 100 atmosfer woda krzepnie przy  $1^{\circ}$ , a wrze przy  $330^{\circ}$ . Pod wyższymi ciśnieniami zmiana punktu krzepnięcia jest jeszcze wyraźniejsza. Pod ciśnieniem np. 2000 atmosfer woda nie zamarza po-



Ryc. 82. Równowaga lód-woda pod wysokimi ciśnieniami.

wyżej 20°. Gdy ciśnienie dalej powiększamy, pojawiają się nowe postaci krystaliczne lodu (p. ryc. 82), temperatura krzepnięcia przeciwnie niż dotąd zaczyna wzrastać, aż wreszcie, gdy ciśnienie osiągnie wartość 20000 atmosfer, woda jak się okazało, krzepnie już przy +78°!

**Para wodna.** Pod ciśnieniem atmosferycznym woda przechodzi gwałtownie w parę (wrze) przy 100°. To samo, choć wolniej lub bardzo wolno, dzieje się w temperaturach niższych, a nawet, gdy woda zamarznie. Zamiana w parę wymaga jednak dostarczenia potrzebnej ilości ciepła. Jeden gram wody w 100° przy zamianie w 1 g pary wodnej w 100° pobiera 540 kalorii. Jest to *ciepło parowania wody*. Para wodna zawiera w istocie znacznie więcej użytecznej energii, niż taka sama ilość wody w tej samej temperaturze, tak jak znowu woda zawiera więcej energii, niż lód. Przy 100° para zajmuje blisko 1600 razy większą objętość, niż taki sam ciężar wody.

Para jest gazem bezbarwnym niewidzialnym. Obłok mgły widzialny, gdy para wodna zetknie się z zimnem powietrzem, składa się z drobnutkich kropelek wody, powstających przez skroplenie i widocznych dzięki swej powierzchni, odbijającej światło.

Temperatura 100° jest, podobnie jak punkt topnienia lodu, ważnym punktem przejścia. Samo ogrzewanie wody do wrzenia nie wystarcza do ścisłego oznaczenia tego punktu, gdyż zmiany ciśnienia atmosferycznego wpływają nań znacznie silniej niż na punkt topnienia lodu. W pobliżu 100° punkt wrzenia podnosi się lub opada okragło o 0,037° na 1 mm zmiany ciśnienia. Na szczycie Mont Blanc woda wrze w 84°. Punkt topnienia lodu obniża się tylko o 0,0075° przy podwyższeniu ciśnienia z 760 mm na 2 atmosfery (1520 mm).

**Prężność wody i ciśnienie pary.** Przejście wody ze stanu ciekłego w stan gazowy wymaga nieco obszerniejszego omówienia.

Najbardziej istotnym faktem dla tego przejścia jest ta okoliczność, że ciśnienie pary osiąga szybko pewną maksymalną wartość, określoną dla każdej temperatury, jeśli tylko obecnym jest nadmiar cieczy. W razie gdy brak wody w nadmiarze, może wystąpić ciśnienie mniejsze od tego maksymalnego. Jeśli jednak wytworzy się przez ściskanie ciśnienie większe od maksymalnego, właściwego danej temperaturze, ciśnienie to nie może się utrzymać, gdyż część pary skondensuje się na ciecz. Wielkość owego maksymalnego ciśnienia pary w danej temperaturze zależy od

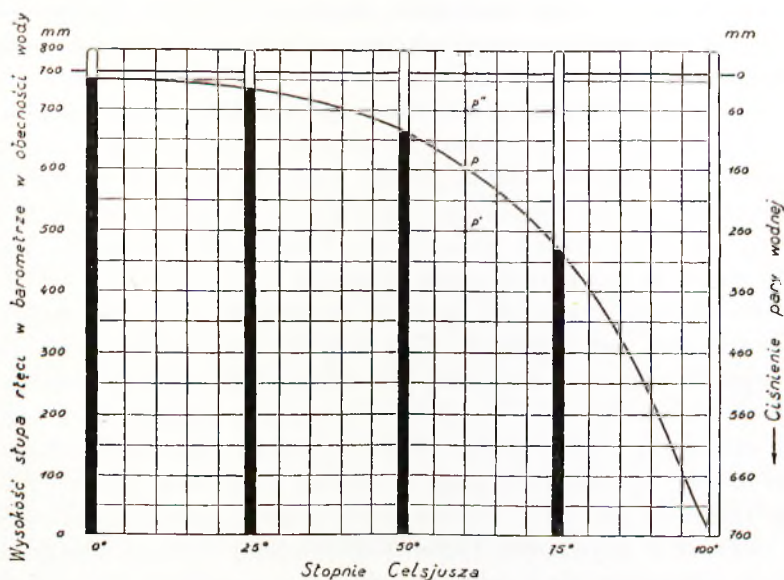
dążności, z jaką poszczególna ciecz usiłuje przejść w parę. To maksymalne ciśnienie pary bierze się więc za miarę prężności pary cieczy w danej temperaturze i jako takie jest ono własnością specyficzną substancji.



Ryc. 83. Pomiar prężności pary wodnej.

Prężność pary okazać można, wprowadzając kilka kropeł wody do próżni barometrycznej (ryc. 83). Rurka po lewej stronie okazuje pierwotną wysokość rtęci w barometrze. Rurka po stronie prawej okazuje skutek, wywołany przez wprowadzenie wody. Skoro ciśnienie atmosfery jest w obu przypadkach to samo, a wysokość rtęci po stronie prawej mniejsza, dowodzi to, że coś, a tem nie może być nic innego, jak para wodna, ciśnię na powierzchnię rtęci wyrównując w ten sposób ubytek wysokości słupa rtęci. Różnica zatem w wysokości obu słupów rtęci, podaje wartość ciśnienia pary wodnej. Przy minimalnym nadmiarze wody ciśnienie to równa się *prężności pary wody*.

Dodając lodu lub ciepłej wody do płaszczu, otaczającego prawą rurkę, możemy utrzymać każdą temperaturę od  $0^{\circ}$  do  $100^{\circ}$ . Gdy rurkę otoczymy lodem



Ryc. 84. Krzywa prężności pary wodnej od  $0^{\circ}$  do  $100^{\circ}$  C. Wprowadzenie do rysunku rurek barometrycznych uzmysławia dobitnie fizyczne znaczenie krzywej. By otrzymać wartości ciśnień par, należy użyć skali po prawej stronie wykresu i odczytywać w dół.

z wodą i nieco lodu wprowadzimy do próżni, para, jaką on tam wytwarza, osiąga szybko ciśnienie 4,5 mm. Ciśnienie pary lodu zastępuje 4,5 mm rtęci przy zrównoważeniu ciśnienia atmosferycznego i o tyle słup rtęci opada. Podobnie woda przy  $10^{\circ}$  wywołuje spadek o 9,1 mm, a przy  $20^{\circ}$  o 17,4 mm, tak, że te obniżenia przedstawiają prężność pary wody w milimetrach słupa rtęci w owych temperaturach. Ilość wody użytej nie robi różnicy, byleby tylko było nieco więcej wody, niż potrzeba do zapelnienia przestrzeni parą. Biorąc eter zamiast wody, otrzymamy w  $10^{\circ}$  spadek o 287 mm.

Woda w temperaturach wyższych daje spadki słupa rtęci znacznie większe (p. ryc. 84). Wynoszą one przy  $50^{\circ}$  92 mm, przy  $70^{\circ}$  — 233,3 mm, przy  $90^{\circ}$  — 525,5 mm, a przy  $100^{\circ}$  — 760 mm czyli jedną atmosferę. Przy  $121^{\circ}$  prężność wynosi dwie atmosfery, przy  $180^{\circ}$  — dziesięć atmosfer (p. dodatek IV). Gdy



woda w pewnej temperaturze wysyła do przestrzeni nad nią, pełną ilość pary, na jaką pozwala jej prężność, mówimy że przestrzeń ta jest *nasycona* parą. *Stężenie* pary, wytwarzającej stan nasycenia, zmienia się z temperaturą wody i zależy przeto jedynie od siły, z jaką woda wysyła parę. Nie zależy ona od wielkości przestrzeni, a nawet od obecności innych gazów. Gdy np. wprowadzimy nad suchą rtęć nieco powietrza (ryc. 83) i wywołamy pewien jej spadek, wówczas dodatkowe obniżenie, wywołane wprowadzeniem wody, jest takie samo jak gdyby powietrze było nieobecne (prawo Dalton'a ciśnień cząstkowych (str. 94).

**Własności cieczy, a hipoteza kinetyczno-cząsteczkowa.** Fakt, że nawet znaczne ciśnienie wywołuje małe zmiany w objętości cieczy wskazuje, że wolna przestrzeń, tak przeważająca w gazach, jest w cieczach stosunkowo nieznaczną. Jest to całkiem naturalne z uwagi na mniejszą objętość, zajmowaną przez substancje w stanie ciekłym. Widzieliśmy np. (str. 136), że para wodna w 100° zajmuje objętość 1600 razy większą od objętości tego samego ciężaru wody. Ażeby zmniejszyć objętość danej próbki wody do czterech piątych jej pierwotnej objętości, trzeba powiększyć ciśnienie nie do pięć czwartych wartości pierwotnej, jak w przypadku gazu, lecz z 1 do 10.000 atmosfer. Widocznie cząsteczki cieczy są już bardzo gęsto skupione.

To gęste ułożenie cząsteczek sprawia, że spójność w cieczach znacznie silniej się zaznacza, niż w gazach. Gdy wlejemy do naczynia małą ilość cieczy, nie wypełni ona całej dostępnej przestrzeni, lecz uformuje zwarte krople, a krzywizna ich powierzchni świadczy o potężnych siłach, które ciągną zewnętrzne cząsteczki w głąb cieczy. Niemniej jednak cząsteczki uchodzą z powierzchni cieczy, by utworzyć parę, a odbywa się to tem łatwiej, im wyższa jest temperatura (p. str. 137). Trzeba przeto wnosić, że cząsteczki cieczy znajdują się również w ożywionym ruchu. Gdy wlejemy do tego samego naczynia dwie cieczki mieszające się z sobą (np. alkohol i wodę) tak, by utworzyły oddzielne warstwy, zauważymy, że z wolna mieszają się z sobą przez dyfuzję. Szybkość rozpraszania się cząsteczek, choć mocno hamowana skutkiem ich gęstego skupienia, nie znikła jednak całkowicie.

Ciecze posiadają zatem jeszcze wiele własności gazów, choć w stopniu zmodyfikowanym. Średnia szybkość, cząsteczek wzrasta z temperaturą, podczas gdy spójność ich maleje. Różnice we własnościach między stanem ciekłym i gazowym każdej substancji, stają się ze wzrostem temperatury coraz mniejsze i mniejsze, aż wreszcie w temperaturze krytycznej (str. 101) oba stany stają się identyczne.

**Stosunki cząsteczkowe między cieczą i parą.** Para wodna powstaje z wody, wprowadzonej do próżni barometrycznej tylko skutkiem samorzutnego ruchu cząsteczek w cieczy. Niektóre z cząsteczek, poruszając się blisko powierzchni, wylatują w przestrzeń nad wodą i stają się gazem. Rozumując logicznie, musimy także wnosić, że para nad wodą w pewnej chwili nie zawiera tego



sam ego zbioru cząsteczek, co w chwili poprzedniej. Skutkiem ciągłych ruchów niektóre z nich zanurzają się w cieczy, podczas gdy inne wynurzają się i zajmują miejsca tamtych. — W chwili wprowadzenia wody, niema w przestrzeni nad nią wogóle cząsteczek pary tak, że wydzielanie się ich z wody przeważa. Ciśnienie pary wzrasta w miarę wzrostu stężenia pary, a podczas tego rtec zwolna opada. Równocześnie liczba cząsteczek, wpadających do wody w ciągu sekundy, musi wzrastać w takim stosunku, w jakim rośnie ich zgęszczenie w parze. Szybkość więc, z jaką cząsteczki wracają do wody, począwszy od zera, ciągle wzrasta; szybkość, z jaką cząsteczki uchodzą z wody, zachowuje wartość stałą. Stąd obie szybkości muszą się w końcu zrównać. Z tą chwilą ustają zmiany widzialne i rtec przestaje spadać. Wymiana cząsteczek trwa jednak ciągle, gdyż nic nie zaszło, coby ją zatrzymało. Stan, który istnieje nie jest stanem spoczynku, lecz ożywionej i równej wymiany. Tak się przedstawia stan rzeczy, który ze stanowiska cząsteczkowego charakteryzuje warunek *równowagi*. Ma on charakter dynamiczny, a nie statyczny.

**Równowaga.** Wyrazu tego używa się w chemji tak często, a zarazem w tak niecodziennem znaczeniu, że czytelnik musi uważnie przestudjować, co na ten temat tu podamy. Stan równowagi posiada trzy charakterystyczne cechy:

1. Istnieją zawsze *dwie przeciwne sobie dążności*, które się wzajemnie równoważą, gdy stan równowagi zostanie osiągnięty. Jedną, w poprzedzającym przykładzie, jest grad cząsteczek, opuszczających ciecz, który jest stały w ciągu doświadczenia. Przedstawia on *prężność pary cieczy*. Drugą jest grad cząsteczek powracających, który z początku rośnie trwale, w miarę gdy stężenie pary się powiększa. Ten odpowiada *ciśnieniu pary*. Wywierają one taki skutek, jak przeciwne sobie ciśnienia i gdy drugi stanie się równy pierwszemu, ustala się wówczas *równowaga*. We wszystkich wypadkach równowagi, z którymi się spotkamy, oznaczać będziemy przeciwne sobie dążności dwiema strzałkami np.



2. *Obie dążności są po osiągnięciu równowagi w całej pełni czynne*, jakkolwiek wtedy skutki ich działań nawzajem się znoszą. W przypadku omawianym, przeciwne sobie grady cząsteczek są w pełnym ruchu, lecz żaden z nich nie może spowodować jakiegokolwiek widzialnej zmiany układu. Równowaga jest stanem nie spoczynku, lecz równoważących się aktywności.

3. (To jest główna cecha równowagi). *Drobna zmiana warunków nie powoduje nigdy wielkiej lub ostrej zmiany, lecz zawsze i bezzwłocznie odpowiednio małą zmianę w stanie układu*. Zmiana warunków sprawia to przez *uprzywilejowanie lub upośledzenie jednej z dwóch przeciwdziałających sobie dążności*. W naszym przykładzie podwyższenie temperatury cieczy potęguje ruch jej cząsteczek, gęstość i szybkość gradu ulatujących z powierzchni cieczy cząsteczek wzrasta, innemi słowy prężność pary się powiększa, a przeto i stężenie pary może być utrzymane na wyższym poziomie. Układ osiąga więc szybko nowy stan równowagi, w którym panuje większe ciśnienie pary.

W ostatnim przypadku dążność parowania doznała uprzywilejowania przez podwyższenie temperatury. Jako przykład, w którym zmiana warunków upośledza jedną z dążności, weźmy przypadek, gdy ciecz znajduje się w naczyniu otwartym. Tutaj dążność skraplania jest znacznie osłabiona, gdyż małe są szanse powrotu wysyłanych z cieczy cząsteczek. Skutkiem tego następuje w końcu zupełne wyparowanie. Podwyższenie temperatury przyspiesza ten proces. Przeciąg ułatwia dyfuzję pary z powierzchni cieczy, a przeto wywiera ten sam skutek. Obie te metody, sprowadzające zachwianie równowagi, w szczególności zaś druga, w której odwrotny proces został osłabiony, a proces naprzód idący góruje z tego właśnie i jedynie z tego powodu, należy dokładnie sobie zapamiętać. Stosuje się je bowiem z niezwykłą skutecznością przy wyjaśnianiu zjawisk chemicznych (p. rozdz. XVI i XIX).

**Woda jako rozpuszczalnik.** Jedną z najczęściej w pracy chemicznej, stosowanych własności fizycznych wody, jest jej osobliwa zdolność rozpuszczania wielu innych substancyj. Temat to tak ważny i rozległy, że poświęcimy mu osobny rozdział.

**Wody naturalne.** Wody spotykane w przyrodzie różnią się od siebie znacznie ilościami, zawartych w sobie materiałów. Woda morska zawiera około 3.6% rozpuszczalnych materij stałych, gdy natomiast deszczówka jest najczystsza wodą naturalną. Jednak nawet deszczówka zawiera obcą materję. Gdy ją ogrzewamy, pojawiają się na ścianach naczynia bańki gazu, wskazując, że rozpuściły się w niej podczas spadania tlen, azot i bezwodnik węglowy z powietrza. Po odparowaniu większej ilości deszczówki, znajdziemy w pozostałości prócz przypadkowego pyłu, kryształki niektórych substancyj chemicznych, np. azotanu amonowego. Wody rzeczne, a zwłaszcza źródlane, zawierają często w stanie rozpuszczonym siarczan wapniowy, kwaśny węglan wapniowy i związki magnezu, działające chemicznie na mydło. Wody takie określamy jako *twarde*. Niekiedy zawierają one związki żelaza, inne znów burzą się i wydzielają dwutlenek węgla. Takie wody zwiemy wodami mineralnymi. Wszystkie rozpuszczone substancje woda pobiera, płynąc po powierzchni ziemi, lub wydobywając się z jej głębi.

Wodę używaną do celów domowych, bada się nie tylko pod względem zawartości domieszek, powodujących jej twardość, lecz również pod względem ilości organicznych materij, które może ona zawierać w zawieszeniu. Dostają się one do wody zazwyczaj ze ścieków (str. 79). Niebezpieczne są tutaj nie tylko same materje organiczne, ile bakterje gnilne i chorobotwórcze, które tamtym zwykle towarzyszą. Cholera i tyfus rozpowszechniają się często skutkiem picia wody, do której przedostały się ścieki, zakażone przez chorych. Jeśli woda zawiera glinę w zawieszeniu, bakterje gromadzą się obficie na cząstkach gliny; woda taka jest mętna. Lecz nawet zupełnie przezroczysta woda może zawierać materje organiczne i bakterje. Jedynie szczepienie wodą kultur na pożywkach może okazać, czy zawiera ona bakterje.

Obce materiały zawarte w wodzie dzielimy na dwa rodzaje — materje

*rozpuszczone i zawieszane.* Żadna naturalna woda nie jest w zupełności wolna od obu tych rodzajów zanieczyszczeń.

**Oczyszczanie zawiesin.** Zawieszane zanieczyszczenia można usunąć przez sączenie. — Na wielką skalę stosuje się pokłady żwiru, lecz tą drogą nie można usunąć wszystkich bakteryj. W wielu przypadkach dodaje się drobnych ilości alunu lub alunu z wapnem, albo też siarczanu żelazawego i wapna. Wytwarzają się galaretowate osady, które sprzyjają wydzieleniu delikatnych, zawieszonych nieorganicznych i organicznych materij, a z niemi praktycznie wszystkich bakteryj. Zwie się to *postępowaniem koagulacyjnem*. Następuje potem osadzenie we wielkich zbiornikach, które przebiega dość szybko. Pozostałe mikroorganizmy można zniszczyć, dodając przed rozprowadzeniem wody nieco wapna bielącego lub wody chlorowej. Do tych samych celów używa się również ozonu i promieni ultrafioletkowych, ostatnich np. w Rouen. Promienie ultrafioletkowe o bardzo małej długości fali daje luk elektryczny, wytwarzany w parze rtęci w rurce kwarcowej (szkło pochłania te promienie i nieprzepuszcza ich). Wodę musi się przedtem przefiltrować, by promienie mogły ją należycie przeniknąć. 3-amperowa lampa na 220 volt zabija bakterje tyfusu zawarte w warstwie na 10 cm grubej w ciągu 1 sekundy, w warstwie na 40 cm grubej w 15 sekundach. Strumień wody reguluje się tak, by dostatecznie długo była wystawiony na działanie tych promieni.

W gospodarstwie domowem największe stosowanie posiada *filtr Pasteura*, przyrząd mało zajmujący miejsca, a bardzo wydajny. Woda wchodzi u góry (ryc. 85) i pod własnem ciśnieniem przeciska się przez pory cylindra z porcelany niepolewanej. Cylinder należy codziennie wyjmować i oczyszczać go od zewnątrz szcztką z mułu i organizmów, które się na wierzchu gromadzą. W przeciwnym razie bakterje rozmnażają się i wkrótce filtr pocznie wodę zakażać, zamiast ją oczyszczać.

Większość mikroorganizmów ginie przez gotowanie wody niefiltrowanej w ciągu 10-15 minut, lecz w pewnych przypadkach potrzebne jest ponowne zagotowanie.

**Oczyszczanie od materij rozpuszczonych.** Filtrowanie nie usuwa materij rozpuszczonych, a przeto nie zwiększa wody twardej. Do ostatniego celu używa się w pralniach głównie sody.

Do celów chemicznych otrzymuje się czystą wodę przez destylację, a także i inne ciecze oczyszcza się zwykle w ten sam sposób (ryc. 12). Rozpuszczone ciała stałe pozostają w kolbie (lub kotle). Para skrapla się pod wpływem zimnej wody, krążącej w płaszczu chłodnicy. Świeżo destylowana woda zawiera tylko gazy rozpuszczone z powietrza. Woda taka rozpuszcza jednak szybko ślady szkła lub porcelany tak, że otrzymanie najczystszej wody wymaga użycia kwarcowych lub platynowych chłodnic i odbieralników. Z materiałów tańszych najlepszą do tego celu jest cyna.



Ryc. 85.  
Filtr  
Pasteura.



Rozpuszczalność szkła w wodzie łatwo okazać, wytrząsając przez kilka sekund nieco sproszkowanego szkła z wodą destylowaną i dodając kroplę roztworu fenoltaleiny (p. wskaźniki). Alkaliczna reakcja rozpuszczonego krzemianu sodowego wywołuje silnie czerwone zabarwienie.

**Para wodna w powietrzu.** Powietrze położone bezpośrednio nad ziemią, nasycone jest mniej niż w dwóch trzecich parą wodną, to znaczy, że zamknięte w naczyniu, zawierającym wodę, pobierze jeszcze połowę tej ilości wody, jaką już zawiera. Para wody przy 100° usuwa z otwartego naczynia powietrze całkowicie, a gdy dostarczy się potrzebnego ciepła parowania, ciecz wrze.

Woda obecna w powietrzu odgrywa, jak zobaczymy, doniosłą rolę we wielu zjawiskach chemicznych. Wszystkie nasze substancje i przyrządy pokryte są na swej powierzchni śladami skroplonej wody. — Woda ta znajduje się poniekąd w stanie nienormalnym, gdyż nie ulatnia się nawet w suchym powietrzu. Następuje to dopiero po ogrzaniu.

**Chemiczne własności wody.** W doświadczeniach chemicznych woda odgrywa bardzo często rolę czysto mechanicznego pomocnika tak, że początkującemu przychodzi z pewną trudnością odróżnianie przypadków, w których bierze ona udział chemiczny. Wobec tego należy dobrze sobie zapamiętać następującą, dość zresztą ograniczoną listę chemicznych własności wody, wzgl. rodzajów reakcyj, w których ona bierze udział:

1. Woda jest substancją stosunkowo bardzo trwałą.
2. Łączy się ona z tlenkami, tworząc zasady albo kwasy.
3. Działa na pewne metale z uwolnieniem wodoru, przy czem tworzą się wodorotlenki (w temperaturach niskich) albo tlenki (w temperaturach wysokich). Punkt ten został już omówiony w rozdziale poprzednim gdy była mowa o *rugowaniu*. Niektóre z pospolitych niemetali (np. węgiel) również reagują z wodą w temperaturach wysokich w warunkach, które opiszemy później
4. Łączy się z wieloma substancjami, głównie solami, na wodziany.
5. Reaguje z niektórymi substancjami w sposób, zwany hydrolizą. Własność tę przedyskutujemy, gdy spotkamy się z charakterystycznym przykładem.

**Woda jest związkiem trwałym: Dysocjacja.** Opisując jakiś związek, podawać będziemy zawsze jako pierwszą jego własność chemiczną, czy jest on względnie *trwałą* czy *nietrwałą* substancją (p. str. 80). W tym celu wymieniamy zazwyczaj temperaturę, potrzebną do wywołania wyraźnego rozkładu. Chlorkan potasu np. oddaje tlen w temperaturze ciemno czerwonego żaru. Otóż para wodna, ogrzana bardzo mocno, rozkłada się w pewnym stopniu na wodor i tlen, lecz nawet w 2000° maksymalny rozkład wynosi zaledwie 1,8%, a przy ochładzaniu następuje znowu łączenie się. Dwie strzałki w równaniu okazują, że reakcja może odbywać się w obu kierunkach — jest *odwracalną*:

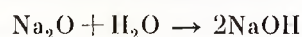




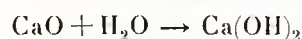
Rozkład, który wzrasta, gdy temperatura przesuwana się w jednym kierunku (zwykle choć nie zawsze w górę) i odwraca się przez łączenie się składników chemicznych, gdy temperatura zmienia się w drugim kierunku (zwykle w dół), zwie się dysocjacja, ściślej termiczną *dysocjacją* (por. nadtlenek barowy str. 74). Rozkład chloranu potasu (str. 72) nie jest dysocjacją, ponieważ jest nieodwracalny: tlen gazowy w znanych warunkach nie łączy się bezpośrednio z chlorkiem potasowym.

Wyraz *nietrwały* bywa często niewłaściwie używany. Mówi się np. niekiedy, że chlorek wapniowy jest nietrwały, ponieważ w zetknięciu z powietrzem chłonie z niego wilgoć i rozplywa się w końcu w wodzie, w ten sposób pobranej. Albo uważają niektórzy, że trójchlorek fosforu jest nietrwały, gdyż reaguje z wilgocią powietrza, a siarczan żelazawy znów dlatego, że utlenia się działaniem tlenu powietrza. Prawie każda jednak substancja ulegnie łatwo reakcji, gdy wejdzie w zetknięcie z inną substancją, stosownie dobraną. Wapno palone np. gasi się szybko wodą. Według takiego błędnego mniemania praktycznie każda substancja jest nietrwała. Wapno palone można jednak w temperaturze łuku elektrycznego destylować bez rozkładu, jest więc ono niezmiernie trwałe. Trwałość odnosi się jedynie do skutków działania energii, zwykle w postaci ciepła, na substancję, która musi być podczas tego starania izolowana od innych substancji. Reakcje substancji ze składnikami powietrza lub innymi odczynnikami należy traktować jako oddzielne własności chemiczne.

**Łączenie się wody z tlenkami.** Tlenek sodowy łączy się z wodą gwałtownie na wodorotlenek sodowy:

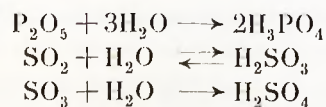


Bardziej znaną reakcją tego samego rodzaju jest: gaszenie wapna palonego:



Inne produkty tutaj nie powstają. Obłoki skroplonej pary, tworzące się w drugim przypadku powodowane są wyparowaniem pewnej ilości wody pod wpływem ciepła, wydzielającego się przy powstawaniu wodorotlenku wapniowego. Wodne roztwory obydwu wodorotlenków są w dotknięciu śliskie, zmieniają czerwoną barwę lakmusu (roślinnego wyciągu) na niebieską i posiadają jeszcze inne własności, które jak zobaczymy są charakterystyczne dla grupy substancyj, zwanych alkalicznie, *wz. zasadami*. — Bardzo wiele wodorotlenków tej samej natury np. wodorotlenek żelazowy  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i wodorotlenek cynawy  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  tworzą się tak wolno, przez bezpośrednie łączenie się tlenków z wodą, że wytwarzają się je zawsze innymi sposobami. Tlenki tworzące z wodą zasady, zwiemy *tlenkami zasadowymi*.

Pewne tlenki łączą się z wodą dając *kwasy*, które są produktami o całym odmiennym charakterze (p. str. 108). Tu należą pięciotlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$  (str. 76), dwutlenek siarki (str. 76) i trójtlenek siarki  $\text{SO}_3$  (str. 78); dają one z wodą kwas fosforowy, wzgl. siarkawy wzgl. siarkowy:



Jeśli produkt reakcji jest nielotny, można go otrzymać przez odparowanie nadmiaru wody. W przypadku kwasu siarkawego, reakcja przy odparowaniu odwraca się i ulatnia się dwutlenek siarki wraz z wodą; w przypadku kwasu fosforowego otrzymuje się go w postaci białej krystalicznej masy; wreszcie w przypadku kwasu siarkowego pozostaje bezbarwna ciecz o składzie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i dopiero przy mocniejszym ogrzaniu rozkłada się ona na  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Omówione tlenki, różniące się od odnośnych kwasów tem, że nie zawierają pierwiastków wody, zwa się *bezwodnikami* kwasowemi, albo także *tlenkami kwasowemi*.

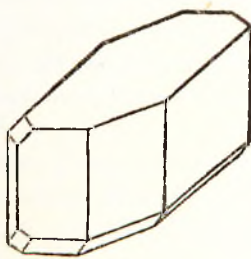
Różnica między obiema omówionymi grupami końcowych produktów jest tak znamienna, że oparto na niej podział pierwiastków, zawartych w tlenkach. Pierwiastki jak sód i żelazo, których tlenki są zasadowe, nazwano *metalami*, inne, jak fosfor, których tlenki wytwarzają kwasy, nazwano *niemetalami*. Tak uzyskany podział odpowiada naogół temu, do którego prowadzi badanie własności fizycznych substancyj pierwiastkowych.

**Wodziany.** Wiele substancyj po rozpuszczeniu w wodzie, a następnie samorzutnem odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskujemy pod postacią związków ich z wodą. Tak otrzymane produkty stałe zwiemy *wodzianami*. Jeśli np. weźmiemy siarczan cynku (str. 109), rozpuścimy go w wodzie, a następnie jej nadmiar odparujemy, wydzielią się długie przezroczyste kryształy. Gdy kryształy te obsuszmy bibułą i ogrzejemy w próbówce, wydzielią się wielka ilość pary wodnej, gdyż wodzian siarczanu cynku rozkłada się na wodę i bezwodny siarczan cynku, który pozostaje w próbówce. Ostatni po zwilżeniu wodą zamienia się z powrotem na wodzian:



Wiele zwyczajnych preparatów chemicznych jest w istocie takimi wodzianami. Np. niebieski witrjól miedzi, używany do ogni, jest wodzianem siarczanu miedziowego. Ogrzany traci wodę, dając bezwodny siarczan miedziowy, bezbarwny. Mamy tu do czynienia z przypadkami prostego łączenia się i rozkładu.

Dwa fakty dowodzą, że wodziany są właściwemi związkami (natury bardziej złożonej, niż dotąd poznane, gdyż powstają przez łączenie się związków, nie zaś pierwiastków): 1. Zawierają składniki w określonych stosunkach ciężarowych. Skład ich można wyrazić zawsze liczbami prostych stosunków cząsteczkowych. Np. niebieski witrjól miedzi, który przy ogrzewaniu daje siarczan miedziowy bezwodny, traci zawsze 36,4% wagowych wody, nigdy więcej ani mniej. Odpowiada to po obliczeniu ściśle wzorowi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Stosunków ciężarowych roztworów lub innych zespolów fizycznych nie można wyrazić wzorami. Zdarzyć się to może tylko przypadkiem. 2. Wodzian posiada własności fizyczne całkiem odmienne od własności wody (lub lodu) i drugiej substancji, użytej do jego otrzymania. Jest on typowym związkiem, powstającym drogą



Ryc. 86. Witrjól miedzi  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

pierwszej kategorii przemian chemicznych (str. 10). Bezwodny siarczan miedziowy np. jest substancją białą krystalizującą w lśniących, bezbarwnych igłach pryzmatycznych. Natomiast siarczan miedziowy pięciowodny (zwykły witrjol miedzi) jest barwy niebieskiej i tworzy kryształy większe, lecz mniej symetryczne (trójskośne, ryc. 86)



Przy powstawaniu wodzianów wydziela się często wiele ciepła. Samo to nie dowodziłoby jednak, że zaszła tu przemiana chemiczna. Coprawda wszystkim reakcjom chemicznym towarzyszy wydzielanie się lub pochłanianie ciepła, lecz zmiany fizyczne, jak skroplenie pary wodnej i zamarzanie wody, a w wielu przypadkach rozpuszczanie się jednej substancji w drugiej, zachodzą również z wydzieleniem ciepła.

Wodziany są substancjami stosunkowo nietrwałymi. Przy ogrzewaniu tracą one z reguły nie składniki chemiczne pierwotnego związku, lecz tylko składniki wody pod postacią pary wodnej. Stopione lub rozpuszczone w wodzie ulegają one częściowej dysocjacji na wodę i substancję pierwotną. Roztwory wodne otrzymane z substancji bezwodnych, oraz ich wodzianów, posiadają identyczne własności fizyczne i chemiczne. Stąd w handlu spotykamy tylko tańszą z obydwu postaci, a wielu preparatów chemicznych używa się w pracowniach pod postacią wodzianów.

**Wzory reakcyjne.** Przy poprzednim wzorze (str. 144) dla wodzianu siarczanu cynku, można było zauważyć, że nie dodaliśmy wszystkich atomów tlenu i wodoru, pisząc  $\text{ZnH}_{14}\text{SO}_{11}$ . Wzór taki przedstawiałby poprawnie skład substancji, lecz nadto nie więcej. Otóż chemicy uważają często za dogodnie nadawać wzorom taką postać, żeby wskazywała ona  *pewną ważną*  własność chemiczną, czyli reakcję substancji. Stąd wzór  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , który na pierwszy rzut oka wskazuje pokrewieństwo między tą substancją, a siarczanem cynku ( $\text{ZnSO}_4$ ). Wodzian sporządza się z siarczanu cynku przez dodanie wody i łatwo rozkłada się znowu na owe substancje. Wzór reakcyjny wskazuje właśnie na tę znaną reakcję. Należy jednak pamiętać, że kropka (.) nie oznacza bynajmniej mieszaniny obu materiałów, takich jak  $\text{ZnSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , lecz jedną substancję złożoną z tamtych dwu. Znak plus (+) daje się między wzorami różnych, chemicznie niepołączonych substancji w mieszaninie.

Zgodnie z tem, wzór sody t. j. dziesięciowodnego węglanu sodowego piszemy  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a pięciowodnego siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Wietrzenie.** Niektóre wodziany są tak nietrwałe, że pozostawione w naczyniu otwartym tracą wodę nawet w temperaturze pokojowej. W ten sposób kryształy sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  rozsypują się (*wietrzeją*) w otwartym naczyniu na proszek.





Gdy kryształ wodzianu np. sody umieścimy w próżni barometrycznej (ryc. 83) wystąpi znaczne ciśnienie pary wodnej, co odrazu wyjaśnia dążność wodzianu do rozkładu, w razie gdy powstająca tu para może uchodzić. Znaleziono, że ciśnienie pary wodnej, pozostającej w równowadze z wodzianami łatwo wietrzejącymi, a częściowo już odwodnionymi jest większe, niż średnie ciśnienie pary wodnej w powietrzu.

Z drugiej strony, bezwodny siarczan miedziowy lub cynkowy, otrzymane z wodzianów przez samo ogrzewanie, gdy znajdują się na wolnym powietrzu, powracają z wolna do postaci uwodnionej, łącząc się z wilgocią powietrza. Ciśnienie pary wodnej w powietrzu jest tu większe, niż ciśnienie pary wodnej w równowadze z temi wodzianami i ich bezwodnymi produktami, w temperaturach zwyczajnych. Chlorek wapniowy pochłania parę wodną (str. 113) z powodu swej dążności do tworzenia wodzianu.

Woda uwodnienia zwana bywa często *wodą krystalizacyjną* ze względu na fakt, że kryształy wodzianu rozsypują się na proszek (*wietrzeją*), gdy woda uchodzi z nich podczas ogrzewania. Nazwa ta jest jednak stanowczo niestosowna. Przyjmuje ona, że między wodą i krystalizacją istnieje jakaś zależność, tymczasem tak nie jest. Siarka, galena, chloran potasu i tysiące innych krystalicznych substancji nie zawierają pierwiastków wody. Nie widzimy też, by substancje, które się z wodą łączą, były w jej nieobecności bezpostaciowe (bez postaci krystalicznej). Wszystkie one krystalizują ze swych stopów lub roztworów nie-wodnych, choć ich postać krystaliczna, jako substancji odmiennych od wodzianów, jest także inna. Szpat wapienny oraz inne krystaliczne węglany, które można przez ogrzewanie rozłożyć, stają się po uwolnieniu z nich bezwodnika węglowego nieprzeźroczyste i porowate, lub rozpadają się na proszek. Mimo to nikomu nie przyszło na myśl nazywać bezwodnik węglowy, bezwodnikiem węglowym krystalizacji! Faktem jest, że wszystkie czyste substancje chemiczne, w stanie stałym, są krystaliczne. Bezpostaciowe substancje jak wosk i szkło są zawsze przechłodzonymi cieczami.

Nazwa »woda krystalizacyjna« powstała z błędnego pojmowania, a gdy się tej nazwy używa, przemyca się wraz z nazwą błędne pojmowanie. Łatwość z jaką niektóre wodziany ulegają rozkładowi wywołała wyobrażenie, że zawierają one wodę jako ośobną substancję. Wyobrażenie to nie ma jednak więcej uzasadnienia niż przypuszczenie, że węglany zawierają g o t o w y już bezwodnik węglowy. Wodziany zawierają pierwiastki wody, podobnie jak cukier i alkohol i niema danych doświadczalnych, że »zawierają wodę« w innym znaczeniu niż to, w jakim użyć można tego wyrażenia przy wymienionych substancjach organicznych.

Wodziany ze względu na rozkładanie się ich na związki zdolne do samodzielnej egzystencji i tworzenie się z takich związków, należą do klasy związków cząsteczkowych. Całkiem podobnie do wodzianów zachowują się związki soli z amonjakiem (np.  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ ), z tlenkiem azotu i jednych soli z drugimi (sole podwójne).

**Równowaga między ciałem stałym i parą.** Szczegółową dyskusję warunków równowagi między stanem stałym i gazowym jak np. w przypadku wodzianów soli, odkładamy do ustępu późniejszego z uwagi na złożoność stosunków, powodowaną współdziałaniem reakcji chemicznej. Już tu jednak podamy, celem uzupełnienia opisu równowagi między cieczą i parą, krótkie rozważenie równowagi między stanem stałym i stanem pary w przypadku, gdy zachodzi jedynie zmiana stanu skupienia.

Ułożenie atomów, lub grup atomów w siatce krystalicznej jest naogół jeszcze ciasniejsze, niż w cieczach, a siły między sąsiednimi cząsteczkami są o wiele



większe. Bardzo mała ścisłość materji w stanie krystalicznym wskazuje na wielkie opory, jakie atomy kryształu przeciwstawiają siłom, usiłującym zmienić ich położenie. Niemniej i tu muszą cząsteczki posiadać jeszcze pewną ruchliwość, gdyż wiele substancyj krystalicznych okazuje dostrzegalne ciśnienie pary. Wszak niektóre pary (np. fosforu, jodu) można skondensować wprost na kryształy z ominięciem stanu ciekłego, jako przejściowego.

Wyniki badań röntgenograficznych wskazują, że ruch atomów wewnątrz kryształu polega na ożywionych drganiach dokola średnich ich położzeń, przyczem średnia szybkość tych ruchów rośnie z temperaturą. Atomy drgające gwałtownie na powierzchni są oczywiście narażone na zupełne oderwanie się, poczem łączą się one w cząsteczki cieczy lub pary. Podobnie cząsteczki cieczy lub pary, zetknąwszy się z powierzchnią kryształu mogą łatwo tam uwięznąć, a ich atomy utworzyć dalszy ciąg siatki krystalicznej. Stosunki równowagi między kryształami i parą (a także między kryształami i cieczą) są zatem nader podobne do istniejących między cieczą i parą, omówionych już w jednym z poprzednich ustępów (str. 139).

**Reakcje chemiczne odwracalne.** Różnica w zachowaniu się nietrwałego wodzianu w naczyniu zamkniętem i otwartem, o czem była wyżej (str. 145) mowa, zasługuje na bliższą uwagę. Zrozumienie tego faktu wyjaśnia w chemji wiele rzeczy. Uwodnianie i odwodnianie są reakcjami chemicznymi o przeciwnych kierunkach, dla uwydatnienia czego, pisaliśmy odnośne równania z *podwójnymi strzałkami* (str. 71). Gdy naczynie jest zamknięte, para wodna nie może uchodzić i łączy się z pewnymi cząsteczkami bezwodnymi z tą samą szybkością, z jaką inne cząsteczki wodzianu się rozkładają. *Odwracalna reakcja nie może przeto dojść do końca, jeśli produkty reakcji są trzymane razem i nie pozwolimy się im oddzielić.* Przeciwnie, *odwracalna reakcja dobiegnie do końca, jeśli jeden z produktów uchodzi*, jak dzieje się to z parą wodną, gdy naczynie pozostawimy otwarte. Osiągnęliśmy tu pogląd, który pozwala nam znaleźć odpowiedź na niejedno ważne zagadnienie.

Pytamy się np. dlaczego para wodna w  $2000^{\circ}$  rozkłada się w ilości 1,8%, nie zaś więcej? Wszak wszystkie jej części są jednakowe, a przeto jednakowo zdolne do rozkładu. Zapewne, lecz ponieważ ani wodór, ani tlen nie zostają usunięte, ani też nie łatwo je usunąć z obrębu pary wodnej, ustawiczne łączenie się tych gazów zapobiega zupełnemu rozkładowi.

Gdy reakcja odwracalna dobiegnie do takiego stanu względnego spokoju, mówimy, że osiągnięta została *równowaga*. Oznacza to, że dwie przeciwne sobie dążności znoszą się nawzajem w swych skutkach.

Kiedy reakcja odwracalna dobiegnie do końca? Produkty reakcji muszą być tego rodzaju, by łatwo je było oddzielić. W praktyce jest to możliwe, gdy jeden z nich jest gazem lub parą (jak np. para wodna uchodząca z wodzianu), drugi natomiast nie. Wydzielanie się jednego z produktów w postaci osadu, gdy inne pozostają w roztworze prowadzi, jak zobaczymy, również do łatwego rozdzielenia produktów reakcji.

Gdy żelazo i wodę ogrzewamy w naczyniu zamkniętym, wodór i tlenek magnetyczny żelaza, które tu się tworzą (str. 107), reagują z sobą, dając z powrotem wodę i żelazo:



Wykonanie tej reakcji w naczyniu zamkniętym nie mogłoby nigdy posłużyć jako metoda do otrzymywania wodoru. Chcąc użyć tej reakcji do otrzymywania wodoru, musimy pozostawić rurkę otwartą, tak żeby para wodna u n o s i ła z s o b ą w o d ó r. Usuwając w ten sposób wodór od tlenku żelaza, zapobiegamy reakcji odwrotnej. Tego rodzaju środki pomocnicze, oparte jak ostatni, na zasadach mechanicznych, są w chemii ustawicznie stosowane dla zapewnienia sobie łatwych metod otrzymywania substancyj.

Czytelnik może teraz samodzielnie wyjaśnić otrzymywanie tlenu przez ogrzewanie tlenku rtęciowego (str. 16), mimo że reakcja jest odwracalna (str. 70).

**W jaki sposób otrzymuje się wzory i równania.** Na ostatnich kilku stronach podaliśmy kilka nowych wzorów (np. wodzianów) i równań. Skąd wiemy, co napisać przy układaniu równań? Otóż w każdym przypadku muszą być wykonane doświadczenia w pracowni. Pytamy np. dlaczego wzór zwykłego wodzianu siarczanu miedziowego jest  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a nie  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Musimy wykonać ilościowe doświadczenie. W tym celu odważamy miseczkę porcelanową lub tygiełek najpierw próżny, a następnie z drobną ilością wodzianu. Przypuścimy, że różnica na wadze wynosiła 2,05 g (= ciężar wodzianu). Ogrzewamy następnie miseczkę wraz z jej zawartością, póki woda nie zostanie wypędzona i wazymy ponownie. Różnica wynosi obecnie tylko 1,31 g (ciężar bezwodnego siarczanu miedziowego). Woda zatem ważyła  $1,01 - 1,31 = 0,74$  g. Przyjmując, że wzory (skład) siarczanu miedziowego i wody są nam znane, otrzymamy ich ciężary wzorcowe:  $\text{CuSO}_4 = 63,57 + 32,06 + 4 \times 16 = 159,63$ ; i  $\text{H}_2\text{O} = 2 \times 1,008 + 16 = 18,016$ . Wzór musi być  $\text{CuSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , zatem

$$159,63 : x \times 18,016 = 1,31 : 0,74.$$

Rozwiązując na  $x$  otrzymamy wkońcu  $x = 5,00$ . Wzór zatem jest  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , równanie zaś rozkładu



Celem ułożenia równania musimy znać substancje wyjściowe, a następnie na zasadzie własności określić wszystkie produkty reakcji. Jeśli wszystkie substancje są dobrze znane, a ich wzory możemy znaleźć w książce, możemy równanie od razu ułożyć. Jeśli jakich wzorów nie możemy znaleźć, wykonujemy pomiary, by oznaczyć stosunki ciężarowe, poczem układamy równanie.

**Nadtlenek wodoru.** Trudno byłoby przed zdobyciem dalszych wiadomości pojąć tu zachowanie się chemiczne drugiego związku wodoru z tlenem, nadtlenku wodoru. Nadto, nie można uzasadnić jego wzoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  przed omówieniem metod oznaczenia ciężarów cząsteczkowych w roztworach. Z tego powodu, zajmiemy się tym związkiem później.

*Ćwiczenia.* 1. Wymienić kilka innych znanych przykładów przejścia z jednego stanu fizycznego w inny (str. 135).

2. Co w zwykłym zachowaniu się eteru i chloroformu dowodzi, że ciecze mają znaczną prężność pary.

3. Ile gramów wody możnaby ogrzać od  $0^{\circ}$  -  $100^{\circ}$  ciepłem, potrzebnem do stopienia 1 kg lodu?

4. Co należałoby wywnioskować z faktu, że alun i soda zwykła, pozostawione w naczyniach otwartych tracą swą tak zwaną »wodę krystalizacyjną«, a gips jej nie traci (str. 146).

5. Jakie fakty świadczą najdobitniej o tem, że wodziany są prawdziwymi związkami cząsteczkowymi?

6. Czem różnią się wodziany od a) roztworów i b) wodorotlenków.

7. Czy można spodziewać się wykrycia jakiej różnicy w chemicznej aktywności między trzema postaciami wody (lód, woda i para)? Jeśli tak, wówczas ułożyć je w szereg według domniemanego wzrostu aktywności (str. 80, 117). Czy spotkaliśmy się już z jakimś doświadczalnem potwierdzeniem tego wniosku lub czemś przeciwnem?

8. Sól glauberska jest wodzianem siarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Jeśli 6 g soli glauberskiej traci przy ogrzewaniu 3,36 g wody, jaki jest wzór wodzianu?

9. Jeśli  $50 \text{ cm}^3$  wodoru i  $37 \text{ cm}^3$  tlenu doprowadzimy do wybuchu w zamkniętej rurze, jaki gaz pozostanie i jaką zajmie objętość?

10. Ile kaloryj ciepła potrzeba do zmiany 5 g lodu w  $0^{\circ}$  w parę przy  $100^{\circ}$ ?

11. Procentowy skład ciężarowy wody wynosi: wodoru 11,19%, tlenu 88,81%. Gęstość tlenu w stosunku do wodoru jako jednostki jest 15,90 (str. 96). Obliczyć z tych danych stosunek objętościowy, w jakim łączy się wodór z tlenem na wodę.

12. Dane są gęstości wodoru i tlenu przy  $0^{\circ}$  i 760 mm (str. 74). Obliczyć gęstość pary wodnej przy  $100^{\circ}$  i 760 mm.

Dokładne oznaczenie doświadczalne gęstości pary wodnej prowadzi do wartości 0,6056 na liter. Czy zgadza się to z obliczoną poprzednio wartością? Jeśli nie, w jaki sposób możnaby tę rozbieżność wyjaśnić?

13. 1 kg wody zajmuje w  $100^{\circ}$  i 760 mm  $1043,2 \text{ cm}^3$ . Stosując wartość doświadczalną gęstości pary, daną w ćwiczeniu 12, obliczyć, ile  $\text{cm}^3$  pary otrzymałoby się z 1  $\text{cm}^3$  wrzacej wody (str. 136).

14. Jaka objętość lodu przy  $0^{\circ}$  otrzymanoby przez skroplenie i zamrożenie 1 litra pary o  $100^{\circ}$  i 760 mm?

15. Ciepło właściwe wodoru w  $100^{\circ}$  i 760 mm jest 3,4; pary wodnej 0,46. Co wymaga więcej ciepła do ogrzania od  $100^{\circ}$  -  $101^{\circ}$ , 1 liter wodoru czy 1 liter pary wodnej? Jakie są dokładne wartości w obu przypadkach?

16. Wyjaśnić, jak woda nawet w zimne dnie stopniowo wysycha. Dlaczego to parowanie jest znacznie szybsze w dnie ciepłe? Dlaczego silny wiatr przyspiesza parowanie?

17. Dlaczego szklanka zimnej wody, przyniesiona do ciepłego pokoju, pokrywa się niekiedy na powierzchni rosą?



## ROZDZIAŁ XI.

### CIEŻARY CZĄSTECZKOWE I ICH ZASTOSOWANIE

Jak widzieliśmy (str. 133), stosunki połączeniowe są szczególnie proste i dają się wyrazić prostymi liczbami całkowitymi (prawo Gay-Lussaca), gdy za podstawę ich pomiaru weźmiemy nie ciężary, lecz objętości, zajmowane przez substancje w stanie gazowym. Wynika stąd, że musi istnieć pewien związek między ilościami różnych substancyj, reagujących ze sobą chemicznie, a zawartych w równych objętościach gazów. Nasuwa się tu myśl, że dobrze byłoby te właśnie ilości (ciężary równych objętości) przyjąć za wzorcowe czyli jednostkowe do celów chemicznych. Istotnie też chemicy przekonali się, że takie postępowanie jest w praktyce najdogodniejsze, a przeto w tym rozdziale zajmiemy się bliżej jednostkami ciężarowymi, wynikającymi z porównywania równych objętości.

**Przykłady, objaśniające prawo Gay-Lussac'a.** Zaznajomimy się przedewszystkiem dokładniej ze stosunkami objętościowymi reakcyj chemicznych gazowych. Przytaczamy poniżej kilka zaobserwowanych faktów, zaczynając od już omówionego (str. 131) łączenia się wodoru z tlenem:

1. Wodór (2 obj.) + tlen (1 obj.)  $\rightarrow$  para wodna (2 obj.).
2. Wodór (1 obj.) + chlor (1 obj.)  $\rightarrow$  chlorowodór (2 obj.).
3. Tlenek chloru (2 obj.)  $\rightarrow$  chlor (2 obj.) + tlen (1 obj.).
4. Tlenek rtęciowy (nielotny)  $\rightarrow$  rtęć (2 obj.) + tlen (1 obj.).
5. Fosfor (1 obj.) + tlen (5 obj.)  $\rightarrow$  pięciotlenek fosforu (1 obj.).
6. Cynk (w 1000°, 2 obj.) + siarka (w 1000°, 1 obj.)  $\rightarrow$  tlenek cynku (nie-  
lotny).

Okazuje się, że w pewnych wypadkach, jak (2), niema żadnej zmiany w całkowitej objętości. W innych, jak (1) i (5), objętość ulega zmniejszeniu, a w jeszcze innych, jak (3), gdzie rozkłada się tlenek chloru, następuje zwiększenie objętości. W (5) pomiar wymaga dla otrzymania niektórych substancyj w stanie gazowym bardzo wysokiej temperatury i stosownego ciśnienia. W (4) tlenek rtęciowy ulega rozkładowi, nie ulatniając się, wobec czego jego własna objętość względna nie może być podana. W (6) cynk i siarka mogą łączyć się



w stanie pary w temperaturze 1000°. Produkt (siarczek cynku) nie da się jednak otrzymać w stanie gazowym w żadnej temperaturze tak, by jego objętość można było zmierzyć, wobec czego jego objętość również nie mogła być tu podana.

Należy stale pamiętać, że prawo stosuje się do objętości tylko w stanie gazowym lub pary. Niema natomiast żadnej reguły na stosunki objętości przy chemicznem łączeniu się cieczy oraz ciał stałych.

Przytoczone wyżej stosunki objętościowe można czytać w różny sposób. Na przykład: (1) Dana objętość pary wodnej tworzy się przy połączeniu się takiej samej objętości wodoru z połową tej objętości tlenu. (4) Tlenek rtęciowy, gdy ulega rozkładowi przez ogrzewanie daje 2 objętości pary rtęci i 1 objętość tlenu na każde 3 objętości uchodzących gazów. (5) Jedna objętość pary fosforu, łącząc się z równoważną ilością tlenu, utworzy jedną objętość pary pięciotlenku fosforu (wszystkie objętości mierzone w tej samej temperaturze). Istotnie, ilekroć wśród ciał wyjściowych lub produktów reakcji znajdują się dwie substancje lotne, ich objętości w stanie pary są albo równe, albo pozostają do siebie w stosunku liczb całkowitych.

**Hypoteza Avogadry.** Widzieliśmy (str. 97), że fizyczne zachowanie się materji, w szczególności gazów, wyjaśnić można przyjmując, że materja składa się z cząsteczek. Otóż i prawo Gay-Lussac'a mimo, że jest faktem chemicznym, nie zaś jedynie fizycznym, można również wyjaśnić ze stanowiska hipotezy cząsteczkowej.

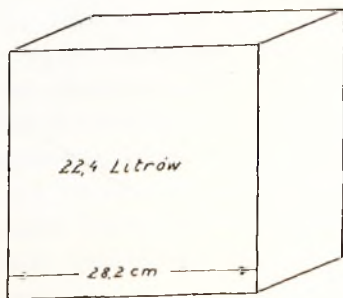
Ponieważ materja złożona jest z cząsteczek, zatem reakcja chemiczna między dwoma rodzajami materji musi polegać w istocie na wzajemnem działaniu na siebie cząsteczek obu rodzajów. Cząsteczki obydwu rodzajów muszą się spotykać ze sobą i wówczas mogą one albo połączyć się ze sobą na cząsteczki związku albo wymienić w jakiś sposób swoje składniki. Ponieważ często równe objętości gazów (par) zawierają ilości ściśle potrzebne do reakcji, przeto najbardziej prawdopodobnem wydaje się przypuszczenie, że *w różnych objętościach różnych gazów* (w tej samej temperaturze i pod tem samym ciśnieniem) *znajdują się równe liczby cząsteczek*. Ten dodatkowy postulat teorii cząsteczkowej wypowiedział po raz pierwszy fizyk włoski Avogadro (1811). Gdy dwa gazy reagują ze sobą w równych objętościach (jak wodór z chlorem), wówczas na bardzo małą próbkę produktu, wystarczy po jednej cząsteczce obu gazów. Reakcja łączenia się wodoru z tlenem wymaga na 2 obj. wodoru 1 obj. tlenu (str. 132), z czego jasno wynika, że w reakcji chemicznej biorą udział po 2 cząsteczki wodoru na każdą cząsteczkę tlenu. Skoro powstają tu dwie obj. pary wodnej, więc widocznie dwie cząsteczki wodoru i jedna tlenu dają dwie cząsteczki wody.

Hypoteza Avogadry pomaga nam do lepszego zrozumienia przebiegu reakcyj chemicznych. Pogląd, że wszystkie gazy zawierają równe ilości cząsteczek w równych objętościach, wyjaśnia również, dlaczego wszystkie gazy zachowują się jednakowo, gdy poddamy je jednakowym ciśnieniom, lub jednako-

wym zmianom temperatury (prawa Boyle'a i Charles'a, str. 99). Nie znamy faktów, któreby stały w sprzeczności z tą hipotezą, natomiast wszystkie znane fakty ją potwierdzają. Stąd hipoteza Avogadry została przyjęta przez chemików, a od roku 1858 stała się kamieniem węgielnym teorii chemicznych.

**Znaczenie hipotezy Avogadry.** Musimy przedewszystkiem jasno zdać sobie sprawę ze wszystkich konsekwencji, jakie wynikają z twierdzenia: Równe objętości wszystkich gazów w tej samej temperaturze i pod tem samym ciśnieniem zawierają równe ilości cząsteczek. Wynika stąd, że średnia odległość cząsteczek w próbkach wszystkich gazów przy  $100^{\circ}$  i 760 mm ciśnienia są jednakowe. Warunek ten jest niezależny od natury gazu, to znaczy stosuje się do substancji prostych jak tlen, do związków, jak bezwodnik węglowy i mieszanin, jak powietrze. Wobec tego, jeśli napełniać będziemy to samo naczynie w pewnej określonej temperaturze kolejno różnymi gazami i mieszaninami gazowymi, wówczas liczby cząsteczek, zawarte w naczyniu pod pewnym ciśnieniem np. jednej atmosfery, będą jednakowe. Jeśli dbać będziemy o utrzymanie temperatury i ciśnienia na poziomie stałym, wówczas automatycznie, sama przez się spełni się równość liczb cząsteczek, wchodzących do naczynia. W przeszłości, by uniknąć powtarzania, należy przyjmować warunki normalne, o ile jakieś inne warunki nie są podane.

Hipoteza Avogadry stosowałaby się ściśle w przypadku gazów, które, o ileby istniały, zachowałyby się najzupełniej zgodnie z prawami Boyle'a i Charles'a. Ponieważ jednak wszystkie gazy z wyjątkiem wodoru wykazują dostrzegalną spójność między cząsteczkami, różną dla różnych gazów, przeto też i gęstość skupienia cząsteczek nie jest nigdy ścisłe jednakowa dla jakichkolwiek dwóch gazów (str. 100). Stąd też i postulat Avogadry nie stosuje się ściśle do znanych gazów. W przypadku wodoru np. zachodzi bardzo małe odstępstwo od zachowania się gazu doskonałego, dla chloru natomiast dochodzi ono do  $1\frac{1}{2}\%$  i jest całkiem wyraźne. Drobne nieregularności w skupieniu cząsteczek nie stają jednak na przeszkodzie praktycznemu zastosowaniu tej hipotezy w chemii.



Ryc. 87. Objętość gramocząsteczkowa w  $0^{\circ}$  i 760 mm

**Objętość wzorcowa czyli jednostkowa.** Opisane wyżej prawo Gay-Lussac'a stosuje się bez względu na rozmiary objętości (wielkie, czy małe), o ile tylko zachodzi należyty stosunek każdorazowych objętości, t. zn. odpowiada on stosunkowi liczb prostych jak np. 2 : 4, 1 : 1, 1 : 5. Ze wszelkich możliwych tu objętości, jedna okazała się szczególnie dogodną i tę wybrano w chemii jako objętość wzorcową czyli jednostkową. Jest to objętość, jaką zajmuje 32 g tlenu w  $0^{\circ}$  i 760 mm, zatem 22,4 litra. Jest ona równa objętości kostki o krawędzi 28,2 cm. ryc. 87. W innych temperaturach i pod innymi ciśnieniami przyjmuje ona wartości inne zgodnie z prawami Boyle'a i Charles'a (str. 94). Powód wyboru tej właśnie objętości stanie się łatwo zrozumiałą, gdy przedstawimy i omówimy ilości ciężarów różnych materiałów, potrzebne do jej wypełnienia.

**Następstwa hipotezy Avogadry: ciężary cząsteczkowe.** Równe objętości tego samego gazu (w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem) posiadają ciężary równe. Natomiast równe objętości różnych gazów mają ciężary różne. Różnice są bardzo wielkie. Tlen np. jest 16 razy cięższy od wodoru, a para rtęci sto razy cięższa. Jeśli teraz równe objętości różnych gazów zawierają jednakowe liczby cząsteczek, powyższe różnice muszą być powodowane różnymi ciężarami poszczególnych rodzajów cząsteczek. Mierząc więc ciężary równych objętości różnych gazów dochodzimy do ciężarów względnych samych cząsteczek. Gdy np. 22,4 l tlenu waży 32 g, a ta sama objętość wodoru 2,016 g, zaś pary wodnej 18,016 g i skoro ciężary te są ciężarami równych liczb cząsteczek, przeto ciężary pojedynczych cząsteczek tych gazów muszą się różnić w stosunku 32 : 2,016 i 18,016. To są właśnie ciężary względne owych trzech cząsteczek. Ciężary 22,4 l (w 0° i 760 mm) różnych gazów, wyrażone w gramach zwą się ciężarami cząsteczkowymi tych gazów. Jednostkowa objętość 22,4 l zwie się objętością *gramcząsteczkową* lub *molową* (M. V.).

Liczbę cząsteczek istotnie zawartą w M. V. oznaczono kilkoma niezależnymi metodami, a zgodność wyników przytem otrzymanych, przemawia silnie za słusznością hipotezy cząsteczkowej. Przyjmuje się obecnie, jako najdokładniejszą liczbę,  $6,06 \times 10^{23}$ , znalezioną przez Millikana. By dać pewne wyobrażenie o oszalamiającej wielkości tej liczby, wyobraźmy sobie, że M. V. gazu przy 0° i 760 mm rozdzielona została między mieszkańców Polski (30,00.000). Każda osoba otrzymalaby wówczas około  $\frac{4}{5}$  mm<sup>3</sup> gazu jako swoją porcję. Wyobraźmy sobie dalej, że cena rynkowa wynosi 1 grosz za 1 milion cząsteczek. Wówczas każdy sprzedając swą mikroskopijną porcję uzyskalby około 200 milionów zł.

Podnoszoną bywa często taka wątpliwość: Jeśli wielkość cząsteczek różnych substancyj jest różną, czy wobec tego nie będzie też potrzeba różnych liczb cząsteczek do napełnienia jednej M. V.? Zapominamy tu, że cząsteczki są tak małe w stosunku do odległości istniejących między nimi (przy 760 mm), że odległości między ich powierzchniami a środkami, są praktycznie jednakowe. Jedna M. V. tlenu po skropleniu zajmuje mniej niż 32 cm<sup>3</sup>, czyli mniej niż  $\frac{1}{700}$  objętości w stanie gazowym. Dopiero, gdy gazy są tak mocno ściśnione, że oddalenie cząsteczek dorównuje temu, jakie istnieje w cieczach, zaznacza się wpływ własnej objętości cząsteczek i znaczniejsze różnice w zachowaniu się różnych gazów. Lecz w zagadnieniach tutaj omawianych unikać będziemy celowo ciśnień, przekraczających jedną atmosferę.

Należy się wystrzegać często spotykanego błędnego mniemania, że objętość cząsteczki wodoru jest znacznie mniejsza niż cząsteczki tlenu, ponieważ jej masa jest o wiele mniejsza. Otóż niema ogólnego związku między ciężarami i objętościami cząsteczek. Jakikolwiek będzie ciężar cząsteczki, istotna jej objętość w porównaniu z przestrzenią swobodną jest w warunkach normalnych bez znaczenia.



Ciężar cząsteczkowy substancji nie jest ciężarem pojedynczej cząsteczki. Jest to tylko względny ciężar cząsteczki substancji, a zarazem ciężar w gramach pewnej określonej liczby cząsteczek, gdyż 22,4 l (lub jakakolwiek inna objętość) różnych gazów zawiera zawsze tę samą liczbę cząsteczek. Istotną ich liczbą, oznaczoną po raz pierwszy przez Jean Perrin'a kilkoma różnymi metodami doświadczalnymi, zawierała się w granicach  $5,9 \times 10^{23}$  i  $6,9 \times 10^{23}$ . Rutheford, obierając całkiem inną drogę, otrzymał  $5,7 \times 10^{23}$  dla helu. Doszedł do tej liczby w następujący sposób: objętość helu ( $0^\circ$  i 760 mm) wytwarzana przez 1 g radu w 24 godzinach wynosi  $0,46 \text{ mm}^3$ . Wiadomo dalej, że cząsteczki helu, uderzając o ekran pokryty siarczkiem cynkowym, wytwarzają błyski świetlne. Licząc błyski świetlne, pojawiające się w ciągu minuty na małej ograniczonej powierzchni i mnożąc tę liczbę przez czynnik, dający całą liczbę wyrzuconą we wszystkich kierunkach w tym samym czasie, a następnie mnożąc jeszcze przez 1440 (liczba minut = 24 godz.) otrzymał Rutheford liczbę cząsteczek zawartą w  $0,46 \text{ mm}^3$  helu, a następnie liczbę odpowiadającą 22,4 l. Wartość uznaną dziś za najdokładniejszą mianowicie  $6,06 \times 10^{23}$  otrzymał R. A. Millikan przy użyciu jeszcze innej metody.

Przyjmując jedną z powyższych wartości np. wartość znalezioną przez Millikan'a, możemy oczywiście obliczyć ciężar pojedynczej cząsteczki jakiegokolwiek gazowej lub lotnej substancji. Tak np. pojedyncza cząsteczka tlenu musi ważyć  $32/6,06 \times 10^{23} \text{ g}$  czyli  $5,3 \times 10^{-23} \text{ g}$ .

**Cząsteczka chemiczna.** Należy zauważyć, że określone ilościowe wiadomości o pojedynczych cząsteczkach osiągamy przez badanie gazów. Podobne informacje, jak się później okaże, otrzymać możemy o cząsteczkach w roztworach rozcieńczonych, ponieważ cząsteczki są tam oddzielone jedne od drugich i rozproszone w znacznej przestrzeni, tak samo jak w gazach (str. 98). *Chemiczne cząsteczki są jednostkami, a gazy i ciała w roztworach rozcieńczonych stanowią zbiory tych jednostek.* Posiadamy środki, umożliwiające porównanie z grubsza przynajmniej wymiarów jednostek fizycznych w gazach i cieczach. Stosując je znajdujemy, że cząsteczki w stanie ciekłym są często wielokrotnościami tych, które występują w gazach (por. wodę). Gazowe cząsteczki są przeto dla chemji wzorcowymi.

Wielu autorów dyskutuje na temat rozdrobnienia ciał stałych, jak sól lub szkło, doprowadzającego jakoby w końcu do cząsteczek, które już dalej dzielić się nie dadzą. Usiłują w ten sposób wyjaśnić, że istnieje granica proszkowania, osiągnięta po zredukowaniu materiału do pojedynczych cząsteczek. Otóż proces ten jest czysto fikcyjny i nie może być w istocie dokonany. Chemja zaś jest nauką doświadczalną i jako taka zajmuje się jedynie doświadczeniami r z e c z y w i s t e m i, które prowadzą do określonych wyników. Takie zaś sobie powiedzenie o proszkowaniu jest conajmniej nieszczerze, gdyż żadne fakty poza niem nie stoją. Prócz tego można jeszcze zarzucić, że zwyczajnie nie podaje się też warunków, które mogłyby zapobiec podzieleniu cząsteczek na atomy i atomów na elektrony i dodatnio naładowana jądra (p. rozdz. XXVI). Ponieważ zwykle zaznacza się, że ten proces należy sobie wyobrazić, przeto niema cząsteczki tak małej, żeby nie można było sobie wyobrazić, że się da podzielić jeszcze na dwie, lub nawet dwadzieścia części, a przeto niema sposobu, by działanie wyobraźni zatrzymać we właściwym punkcie. W wyobraźni można rozszepić sól nawet na małe ułamki elektronów, mimo braku doświadczalnych dowodów istnienia takich ułamków. Wyobraźnia może oddać wielkie usługi wyszukiwaniu możliwości, dających się sprawdzić doświadczalnie, sama jednak nie może być użytą do ustalenia faktów. Podsuwanie ufnemu czytelnikowi czegoś wręcz przeciwnego, jest ciężkiem wykroczeniem przeciw duchowi prawdziwej nauki.

**Mierzenie ciężaru cząsteczkowego.** Mierzymy ciężar cząsteczkowy, wając pewną odpowiednią objętość gazu (np.  $200 \text{ cm}^3$ ) według metody opisanej



na str. 95 i obliczając z proporcji ciężar 22,4 l. Jeśli gaz lub para nie posiadały 0° i 760 mm, odmierzona objętość musi być, przed obliczeniem ciężaru 22,4 l, zredukowana do warunków normalnych.

Naprzykład, 190 cm<sup>3</sup> gazu w 0° i 760 mm waży 1,23 g. Jeśli  $x$  jest ciężarem 22,4 l (= 22400 cm<sup>3</sup>)  $190 : 1,23 = 22400 : x (= 145 \text{ g})$

Albo, 210 cm<sup>3</sup> pary przy 100° i 743 mm waży 1,12 g. Objętość po zredukowaniu do 0° i 760 mm wynosi:

$$210 \times \frac{273}{373} \times \frac{743}{760} = 150,3 \text{ cm}^3$$

poczem:  $150,3 : 1,12 = 22400 : x (= 167 \text{ g}).$

Różne skale, w których gęstości<sup>1)</sup> gazów mogą być obliczone, jak np. ciężary litra każdego gazu, albo ciężary objętości, równych objętości 1 grama powietrza, podajemy w następującej tabelce:

	Ciężar <sup>2)</sup> jednego litra w 0° i 760 mm	Gęstość Powietrze = 1	Ciężar cząsteczkowy Tlen = 32
Wodór . . . . .	0,090	0,0696	2,016
Tlen . . . . .	1,429	1,105	<b>32,00</b>
Chlor . . . . .	3,166	2,449	70,92
Chlorowódor . . . . .	1,628	1,125	36,468
Dwutlenek węgla . . . . .	1,965	1,520	44,00
Woda . . . . .	0,8045	0,622	18,016
Rtęć . . . . .	8,957	6,908	200,6
Chlorek rtęciowy . . . . .	12,121	9,354	271,52
Powietrze . . . . .	1,293	<b>1,00</b>	28,955

Wartości dla wody (p. wrz. 100°) rtęci (p. wrz. 357°) i chlorku rtęciowego (p. wrz. 307°) otrzymano z pomiarów w temperaturach wysokich przez zredukowania (str. 96) do 0°. Wszystkie liczby w dwu pierwszych kolumnach zostały wyprowadzone w sposób czysto fizyczny. Liczby w drugiej kolumnie zostały otrzymane z liczb w kolumnie pierwszej przy użyciu proporcji 1,293 (ciężar 1 l. powietrza) : 1,00 (powietrze = 1) = ciężar 1 l. jakiegoś gazu =  $x$  (Gdzie  $x$  = gęstość tego gazu w skali powietrze = 1). Wartości w obu pierwszych kolumnach, przedstawiają ciężary względne cząsteczek różnych substancyj. Wartości w trzeciej kolumnie mają jednak szczególniejsze znaczenie ze względu na to, że podstawą ich jest określona jednostka chemiczna t. j. objętość

<sup>1)</sup> Ścisłe biorąc, gęstość gazu jest to masa 1 cm<sup>3</sup> w 0° i 760 mm. Wartość ta może być przeto dla każdego gazu otrzymana przez podzielenie liczb pierwszej kolumny przez 1000. Liczby, jakie przy tem wypadają, są jednak niedogodnie małe, pozatem zaś początkującej mierzy w pracowni zwykle ciężary 1 litra różnych gazów, a przeto jest bardziej przyzwyczajony do jednostki tu użytej.

<sup>2)</sup> Nie są to ciężary zaobserwowane. Podane wartości zostały otrzymane po wprowadzeniu poprawek na 2 odchylenia od praw gazowych.

zajmowana przez 32 g tlenu w 0° i 760 mm czyli objętość gramocząsteczkowa. Nasza chemiczna skala gęstości obliczona jest więc na podstawie: *gęstość tlenu* = 32. Trzecia kolumna tabeli (str. 155) zawiera gęstości przeliczone na skalę chemiczną. Użyto w tym celu proporcji,

$$\text{Gęstość tlenu} : \text{gęstości substancji} = 32 : x.$$

W ten sposób, stosując gęstości z pierwszej kolumny, znaleziono wartość dla wody z proporcji  $1,429 : 0,8045 = 52 : x (= 18,016)$ . Innymi słowy, chcąc otrzymać ciężar cząsteczkowy, należy pomnożyć ciężar 1 litra gazu przez  $32/1,429$ .

Ponieważ gram jest jednostką ciężarową, przeto 32 g. tlenu lub 18,016 g. wody zwiemy *ciężarem gramocząsteczkowym* substancji. Wyraz ten jest jednak ciężki, więc zamiast niego zwykło się używać *ciężar molowy*, albo jeszcze krócej *mol*. Np. mol chloru jest 70,92 g. tego pierwiastka, a mol chlorowodoru jest 36,468 tego związku.

By nie wywoływać niepotrzebnego zamieszania w umyśle początkującego, podano w ostatniej tabelce ciężary 1 litra gazu z uwzględnieniem poprawek na odchylenia od praw Boyle'a i Charles'a (str. 101) z wyjątkiem ciężaru 1 litra tlenu. Umożliwiło to nam przedstawienie zasady wprowadzania ciężarów cząsteczkowych z ciężarów jednego litra, bez wdawania się w arytmetyczne niezgodności, co mogłoby zaciemnić samą zasadę postępowania. Ciężary jednego litra różnych gazów tak, jak je tutaj podaliśmy, opierają się na założeniu, że cząsteczki skupione są zawsze jednakowo, zgodnie z hipotezą Avogadry. Istotne wartości, wynikłe z pomiarów, różnią się przeważnie nieco od tamtych, a różnice te przypisujemy różnym stopniom spójności między cząsteczkami różnych substancyj. Nawet ten sam gaz wykazuje różnice w ciężarze jednego litra po zredukowaniu do 0° i 760 mm zależnie od temperatury i ciśnienia, przy których był badany. To jest zupełnie zrozumiałe, gdyż zmiany warunków oddziałują na stopień spójności. Niżej zamieszczona tabela podaje istotne ciężary litra tych samych co poprzednio gazów i kilku dodatkowych, by można było przez porównanie wyrobić sobie pojęcie o rozmiarach owych niezgodności. Najbardziej może interesujący przykład przedstawiają tlen i wodór. Chemiczne ciężary połączeniowe tych substancyj pozostają do siebie w stosunku 15,88 : 1,00, natomiast stosunek ich gęstości z powodu nieznacznej nadwyżki spójności w tlenie wynosi 15,90 : 1,00. Przytoczone dla obu stosunków liczby opierają się na wynikach badań Morley'a (por. str. 131).

	Ciężar jednego litra w 0° i 760 mm	Gęstość Powietrze=1	Ciężar cząsteczkowy Tlen = 32 obserwowany	Ciężar cząsteczkowy poprawiony
Wodór . . . . .	0,08987	0,0695	2,01	2,016
Tlen . . . . .	1,429	1,105	<b>32,00</b>	<b>32,00</b>
Azot . . . . .	1,2507	0,967	28,02	28,02
Chlor . . . . .	3,220	2,490	72,01	70,92
Chlorowodór . . . . .	1,6398	1,269	36,72	36,468
Dwutlenek węgla . . . . .	1,9768	1,529	44,28	44,00
Siarkowodór . . . . .	1,537	1,189	34,43	34,076
Amoniak . . . . .	0,7708	0,597	17,27	17,034
Dwutlenek siarki . . . . .	2,9266	2,264	65,56	64,06
Woda . . . . .	0,8322	0,643	18,63	18,016
Rtęć . . . . .	8,87	6,86	198,4	200,6
Powietrze . . . . .	1,293	<b>1,00</b>	28,955	[Mieszanina]

Jasnym jest, że poprawione ciężary cząsteczkowe nie będą zajmowały ściśle tych samych objętości. Przedstawiają one wprawdzie ściśle jednakowe liczby cząsteczek, lecz nieznaczne różnice sił spójności między cząsteczkami (str. 101) wywołują pewne różnice w objętościach molowych poszczególnych gazów. Objętości w litrach, zawierające istotnie jednakowe liczby cząsteczkowe, są następujące: wodór 22,40, tlen 22,39, azot 22,45, chlor 22,01, chlorowódz 22,23, bezwodnik węglowy 22,26, woda 22,39, rtęć 22,55. Średnia wartość tych objętości w przypadku gazów więcej zbliżonych do gazów doskonałych wynosi 22,4 litra i to jest właśnie liczba, której użyliśmy w naszej definicji.

#### UZASADNIENIE CIĘŻARÓW ATOMOWYCH.

**Oznaczanie ciężarów atomowych pierwiastków.** Gdy przestudjujemy ponownie ustępy, traktujące o stosunkach połączeniowych (str. 38-42) okaże się, że zostały wypracowane podstawy pod układ ciężarów atomowych, lecz nie została odkryta zasada, pozwalająca na ostateczne ustalenie indywidualnych wartości. Naówczas jedyne wiadomości, jakie mieliśmy, opierały się na wynikach analiz związków i stąd wysnutych wnioskach, niewątpliwie zaś czegoś więcej potrzeba do bezpornego oznaczenia tych wartości. Później (str. 126) wykazano, że stosunki ciężarowe, w jakich pierwiastek występuje w połączeniach z innymi pierwiastkami można wyrazić w ciężarach równoważnikowych, lub ich całkowitych wielokrotnościach. Obecnie znów, zbliżamy się do zagadnienia jednostek, w których należy wyrażać stosunki połączeniowe, lecz z odmiennego punktu widzenia. Poprzednio wyznaczaliśmy liczby, wyrażające ilości pierwiastków w związkach, *bez uwzględnienia sumy ciężarów składników związku*. Wówczas nie było powodu, dla którego suma ta wymagałaby uwzględnienia. *Obecnie obieramy jako punkt wyjścia oznaczenie i wybór stosownej liczby dla wyrażenia całkowitego ciężaru związku*, a nasze najbliższe zadanie polegać będzie na rozważeniu sposobu podziału tego ciężaru całkowitego między składniki chemiczne. Jasnym jest, że trafny wybór jednostkowej ilości związku pozwoli na podział jej na jedną lub więcej jednostkowych ilości, odpowiednio wielkich dla każdego pierwiastka, wchodzącego w skład związku.

Plan postępowania, wiodącego do wyznaczenia ciężarów atomowych jest niezmiernie prosty. W ustępie poprzednim ustaliliśmy sposób wyboru chemicznej jednostki wagowej dla każdej substancji. Określiliśmy ją jako ilość, która w stanie gazowym wypełniłaby *M. V.* (t. j. 22,41) w 0° i 760 mm. Szukamy jednostek chemicznych pierwiastków wchodzących w skład każdej substancji. Zmierając do tego celu, postąpimy najlogiczniej, jeśli oznaczymy zawartości każdego pierwiastka w jednostkach różnych związków, a więc tych ilościach związków, które wypełniają *1 M. V.* Innymi słowy, ujmując tę rzecz konkretnie, wyobraźmy sobie, że napelniamy nasz sześcian (str. 152) po kolei różnymi związkami (w stanie gazu lub pary) i za każdym razem oznaczamy drogą analizy ciężary pierwiastków w ilościach substancji, wypełniających sześcian. Dla dokonania tego potrzebne są przy każdej substancji dwie czynności doświadczalne.

Po pierwsze oznaczamy gęstość, a to daje nam ciężar gramocząsteczkowy,



t.j. ilość wypełniającą sześcian. Otrzymana liczba wyraża zarazem względny ciężar cząsteczki substancji w stosunku do cząsteczki tlenu.

Po drugie analizujemy substancję, co daje nam znów ilość każdego składnika chemicznego, zawartą w gramocząsteczce, t. j. materiale, wypełniającym sześcian. Liczby tu otrzymane przedstawiają ciężary każdego pierwiastka, obecnego w cząsteczce w stosunku do ciężaru cząsteczki tlenu.

Na przykład, sześcian zawiera 36,468 g chlorowodoru, a ilość ta po rozłożeniu daje 1,008 g wodoru i 35,46 g chloru.

W końcu, by oznaczyć najlepszy jednostkowy ciężar dla danego pierwiastka powtarzamy dwie opisane operacje z tyloma różnemi związkami tego pierwiastka, z iloma tylko to jest możliwe, a następnie oznaczamy różne ilości tego pierwiastka, zawarte w *M. V.* różnych związków. Porównując te ilości, jesteśmy w stanie szybko wybrać wartość, względem której wszystkie inne są wielokrotnościami całkowitemi, albo są jej równe. Tak znaleziony ciężar jednostkowy zostaje przyjęty jako ciężar atomowy. Jest to ciężar jednego atomu pierwiastka w stosunku do ciężaru cząsteczki tlenu, a cząsteczki, zawierające tego pierwiastka więcej, zawierają dwa, trzy lub więcej jego atomów

Gdy naprzykład szukamy ciężaru atomowego chloru, notujemy przede wszystkim podane już wyniki dla chlorowodoru. Bierzemy potem inny związek chloru, przypuścimy tlenochlorek fosforu (ciecz). Oznaczamy ciężar, odmierzonej objętości pary tego związku w stosownie obranej temperaturze i ciśnieniu, a to daje nam po obliczeniu ciężar cząsteczkowy, mianowicie 153,41. To znaczy 153,41 g substancji wypełniłoby sześcian, gdyby można było parę otrzymać w 0° i 760 mm. A ta ilość substancji zawiera 31,03 g fosforu, 16 g tlenu i 106,38 g chloru. Opisany proceder powtarzamy, biorąc po kolei wszystkie lotne związki chloru. Trudniej lotne związki (jak sól kuchenna) możemy pominąć, gdyż nie dają się one zamienić w parę, aż dopiero w bardzo wysokich temperaturach, a przeto ich ciężar cząsteczkowy trudno jest oznaczyć opisaną metodą. Zbadawszy w ten sposób możliwie najwięcej związków, znajdziemy że na naszej liście są różne ilości chloru, lecz wszystkie one są całkowitemi wielokrotnościami liczby 35,46 g. W tlenochlorku fosforu np. znajdowało się 106,38, czyli  $3 \times 35,46$ . Zatem 35,46 g można wziąć jako jednostkę, a zarazem *ciężar atomowy* chloru. Liczba 35,46 jest względny ciężarem atomu chloru w stosunku do ciężaru cząsteczki tlenu, gdy ciężar ten określimy liczbą 32<sup>1)</sup>.

W niżej zamieszczonej *tablicy* podajemy *garść wyników z opisanego właśnie postępowania*. Pierwsza kolumna zawiera ciężar cząsteczkowy t. j. ciężar substancji, zajmującej sześcian *M. V.* W dalszych kolumnach podane są ciężary różnych pierwiastków, a suma ich równa się ciężarowi cząsteczkowemu.

<sup>1)</sup> Należy zauważyć, że dla chloru istnieje jeszcze inna jednostka ciężarowa, mianowicie ciężar cząsteczkowy, czyli ciężar *M. V.* substancji. Jest to jednostkowa ilość wolnego chloru. Obecnie jednak mamy do czynienia ze związkami i stosunkami połączeniowemi tak, że wolny niezwiązany chlor i inne pierwiastki w stanie wolnym obecnie nas nie interesują i zajmujemy się nimi później.



SUBSTANCJA	Ciężar molarny	Ciężary składników chemicznych w ciężarach molarnych							Wzór cząsteczkowy
		Wodór	Chlor	Tlen	Fosfor	Węgiel	Rtęć		
Chlorowodór . . .	36,468	1,008	35,46	—	—	—	—	HCl	
Dwutlenek chloru .	67,46	—	35,46	32	—	—	—	ClO <sub>2</sub>	
Trójchlorek fosforu .	137,41	—	106,38	—	31,03	—	—	PCl <sub>3</sub>	
Tlenochlorek fosforu	153,41	—	106,38	16	31,03	—	—	POCl <sub>3</sub>	
Pięciotlenek fosforu .	284,12	—	—	160	124,12	—	—	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	
Fosforjak . . . . .	34,054	3,024	—	—	31,03	—	—	PH <sub>3</sub>	
Woda . . . . .	18,016	2,016	—	16	—	—	—	H <sub>2</sub> O	
Metan . . . . .	16,032	4,032	—	—	—	12,0	—	CH <sub>4</sub>	
Acetylen . . . . .	26,016	2,016	—	—	—	24,0	—	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
Propan . . . . .	44,064	8,064	—	—	—	36,0	—	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
Aldehyd mrówkowy .	30,016	2,016	—	16	—	12,0	—	CH <sub>2</sub> O	
Kwas octowy . . . .	60,032	4,032	—	32	—	24,0	—	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Chlorek rtęciawy . .	236,06	—	35,46	—	—	—	200,6	HgCl	
Chlorek rtęciowy . .	271,52	—	70,92	—	—	—	200,6	HgCl <sub>2</sub>	

By zestawić podobne wyniki dla wszystkich lotnych związków wszystkich znanych pierwiastków potrzebna byłaby tablica olbrzymich rozmiarów, której nasza tablica stanowiłaby tylko ledwie małą cząstkę. Z pomocą takiej tablicy możnaby szybko wyszukać ciężar atomowy każdego pierwiastka. Rozpatrując np. kolumnę węgla zauważylibyśmy, że wszystkie ciężary równają się albo 12 albo całkowitym wielokrotnościom 12, a przeto ta liczba przedstawia ciężar atomowy węgla. Podobnie ciężar atomowy tlenu okazuje się równy 16<sup>1)</sup>, fosforu 31,03, rtęci 200,6 i t. d.

Skoro już wybór ciężarów atomowych został definitywnie dokonany, możemy przejść kolumny tablicy i zamienić wszystkie liczby na wielokrotności wybranych ciężarów atomowych. Zatem zamiast 70,92 napiszemy  $2 \times 35,46$ , a zamiast 106,38 napiszemy  $3 \times 35,46$  i t. d. Czytelnik powinien sporządzić sobie w ten sposób zmodyfikowaną tablicę. W końcu mając tablicę w tej nowej postaci, możemy zastąpić ciężary atomowe symbolami pisząc Cl zamiast 35,46, Cl<sub>2</sub> zamiast  $2 \times 35,46$  i t. d. Wyniki tego postępowania, zastosowanego do każdej linii tablicy t. j. każdej substancji, zbieramy na końcu linii w ostatniej kolumnie tablicy. Czytelnik powinien samodzielnie powtórzyć te podstawienia symbolów i sprawdzić podane tu wzory. Wzory te zwa się *wzorami cząsteczkowymi*, gdyż podstawą ich są ciężary cząsteczkowe. Jeśli bowiem podstawimy w miejsce symbolów wartości liczbowe, suma tych wartości da nam ciężar cząsteczkowy (por. str. 61).

<sup>1)</sup> Różnicę między ilością jednostkową tlenu w związkach (mianowicie 16) i jednostkową ilością wolnego tlenu (32) przedyskutujemy obecnie.

Dzięki temu sposobowi wyprowadzenia, wszystkie ilości każdego pierwiastka, zawarte w powyższej tablicy, są całkowitemi wielokrotnościami najmniejszej. Oczywiście jednak może istnieć pierwiastek nie tworzący wcale znanego związku lotnego, zawierającego ciężar jednostkowy. Gdyby np. metan i aldehyd mrówkowy były dotąd nieodkryte, a znane tylko trzy inne związki węglowe podane w tablicy, należałoby wówczas wybrać za jednostkę największą wspólną miarę liczb 24,0 i 36,0 zatem liczbę 12.

*Chemiczną jednostkę ciężarową czyli ciężar atomowy pierwiastka* można obecnie zdefiniować jako: *N. W. M.* (największa wspólna miara) *ciężarów tego pierwiastka, znalezionych w ciężarach cząsteczkowych wszystkich jego lotnych związków*, które były badane.

**Ciężary atomowe, a równoważniki.** Obecnie staje się jasnym, dlaczego mnożyliśmy równoważniki (str. 124) przez różne liczby całkowite dla otrzymania końcowych jednostek chemicznych. Równoważnik węgla wynosi 3. Przez to chcemy powiedzieć, że węgiel i tlen łączą się w stosunku 3:8 (w dwutlenku węgla), a węgiel i wodór w stosunku 3:1,008 (w metanie). Niema jednak związku węgla, którego ciężar cząsteczkowy zawierałby mniej niż 12 części tego pierwiastka. Prowadziłoby przeto do niepotrzebnej komplikacji, gdybyśmy za jednostkową ilość węgla wybrali 3, gdyż cząsteczka każdego związku węglowego zawierałaby wówczas cztery takie jednostki, albo pewną wielokrotność czterech a każdy wzór  $C_4$ , lub jakąś wielokrotność  $C_4$ . Wybieramy możliwie największe liczby na jednostkę każdego pierwiastka, celem otrzymania możliwie najmniejszych współczynników i możliwie najprostszyc wzorów. Oczywiście istotne stosunki pozostają niezmienione. Dla dwutlenku węgla np. stosunek 3:8 zostaje zastąpiony przez 12:32, czyli  $12:2 \times 16$ , czyli  $C:2O$ , co ma tę samą wartość.

Ponieważ *ciężar atomowy* jest zawsze równy ciężarowi równoważnikowemu, lub jego całkowitej wielokrotności, można go przeto również zdefiniować jako: *Największą całkowitą wielokrotność równoważnika, która może występować w ciężarach cząsteczkowych wszystkich lotnych związków tego pierwiastka.*

Pełny wykaz przyjętych ciężarów atomowych wydrukowany jest na wewnętrznej stronie okładki na końcu książki.

Wniosek, że  $C = 12$  jest wartością najdogodniejszą, osiągnięto także drogą badania działań chemicznych związków węglowych. Gdyby symbol  $C$  zastępował trzy części (równoważnik) węgla, metan miałby wzór empiryczny  $CH$ , a stosunek wagowy składników byłby 3 cz. węgla na 1 cz. wodoru. Lecz gdy zmieszamy metan z chlorem i wystawimy mieszaninę na światło słoneczne, wówczas powstaje niemniej jak cztery związki chemiczne. Ich empiryczne wzory, biorąc  $C = 3$ , byłyby  $C_4H_3Cl$ ,  $C_2HCl$ ,  $C_4H-Cl_3$  i  $C-Cl$ , przyczem węgiel byłby jednowartościowy. Stosunek tych czterech substancyj staje się o wiele prostszy, gdy przejdziemy do wzorów cząsteczkowych i przyjmiemy zamiast  $C_4 = 12$ ,  $C = 12$  uważając węgiel za czterowartościowy. Dowiadujemy się wówczas, że działanie chemiczne polegało na kolejnym wyru-

gowaniu czterech jednostek wodorowych z jednej cząsteczki, co odpowiada wzorom  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{CCl}_4$ . Zdziwiająco potężny rozwój chemii związków węgla, który się dokonał w drugiej połowie ubiegłego stulecia, miał swe źródło w powyższem napozór drobnem ulepszeniu, wprowadzonym przez Gerhardt'a i Laurent'a, oraz przez Williamson'a, a następnie rozszerzeniu i uzasadnieniu tej inowacji przez Kekule'go i niezależnie od tamtego przez Couper'a, w 1858. W ten sposób, całkiem zdala od teorii cząsteczkowej i hipotezy Avogadry, znaleźliśmy obecnie inne niezależne usprawiedliwienie mnożenia równoważników przez liczby całkowite i wynikającego stąd pojęcia wartościowości.

**Dalsze objaśnienia ciężarów atomowych.** Faktu, że wszystkie liczby zawarte w jakiegokolwiek kolumnie tablicy (str. 159), okazują się wielokrotnościami jednej liczby, nie należy uważać za coś tajemniczego. Cząsteczka każdego związku chloru musi zawierać jeden, dwa, trzy lub inną całkowitą liczbę atomów chloru, gdyż atomy chloru, podobnie jak inne atomy nie mogą w żadnym przypadku dzielić się na części. Z drugiej strony, ciężar  $6,06 \times 10^{23}$  atomów chloru w 22,4 l, przyjmując jeden atom chloru na każdą cząsteczkę, musi być równy 35,46 g. Zatem jeśli ciężar chloru w 22,4 litrach ( $6,06 \times 10^{23}$  cząsteczek) związku różni się od 35,46 g, powodem tego może być tylko ta okoliczność, że w cząsteczce związku są dwa atomy chloru, co odpowiada  $2 \times 35,46$  g, albo trzy atomy co znowu daje  $3 \times 35,46$  g i t. d. Tak więc ilości ciężarowe chloru w M. V. w wszystkich związków chloru muszą być równe 35,46 g, lub całkowitym wielokrotnościom tego ciężaru.

Zbytecznie dodawać, że ciężary atomowe znalezione w sposób opisany, nadają się również do wyrażenia składu związków nielotnych. Atomy związków nielotnych posiadają własności identyczne co atomy tych samych pierwiastków w związkach lotnych. Jeśli pierwiastek nie daje związku lotnego, zastosować można inne metody do ustalenia jego ciężaru atomowego (p. prawo Dulong'a i Petit'a str. 47).

**Korzyści z ciężarów atomowych.** Jakkolwiek metoda obioru ciężarów atomowych polega na dość zawilem rozumowaniu, trud ten oplaca się, gdyż ciężary atomowe przedstawiają zarazem ciężary względne samych atomów. Wielkości te są o wiele bardziej pomocne do zrozumienia chemicznego zachowania się i przy klasyfikacji zjawisk chemicznych, niż jakiegokolwiek inne jednostki ciężarowe, jakie moglibyśmy wogóle obrać. Oto niektóre z tych korzyści:

1. Ciężar atomowy pierwiastka posiada tylko jedną wartość, dającą się niedwuznacznie określić.

2. Ciężar atomowy pierwiastka posiada określoną wartościowość (str. 120), a natomiast równoważniki są równowartościowe. O ile wartościowość jest pojęciem cennem we wszystkich gałęziach chemii, to szczególnie wielkie usługi oddało pojęcie czterowartościowego węgla z chemii organicznej, przyczyniając się w wielkim stopniu do jej rozwoju a jeszcze w większym stopniu do



jej systematyki. Wyczerpujące przedstawienie tego punktu wychodzi poza ramy tej książki.

3. Układ okresowy, podstawa klasyfikacji własności wszystkich chemicznych substancyj, opiera się na ciężarach atomowych.

4. Prawo Dulong'a i Petit'a jest również ugruntowane na ciężarach atomowych. Prawo to dostarcza nam zarazem innego sposobu oznaczenia ciężarów atomowych. Oddało ono niejednokrotnie cenne usługi i zaleca się studentowi przestudjować tu dokładnie wszystko, co o tem prawie było (str. 47) dotąd powiedziane.

Prawo Dulong'a i Petit'a nie dostarcza nam, jak okażemy, metody oznaczenia wagowych jednostek chemicznych bez pomocy odpowiednich doświadczeń chemicznych. Nie wystarcza bowiem zmierzyć ciepło właściwe i przyjąć iloraz z podzielenia  $6,4$  przez ciepło właściwe, jako ciężaru atomowego, gdyż niewiadomo zgóry, czy iloczyn dla danego pierwiastka posiada ściśle tę wartość. Może ona leżeć poniżej  $6$  lub może być bliska  $7$ . W przypadku wapnia np.  $6,4 : 0,17 = 37,65$ . Otóż  $37,65$  jest o  $5\%$  niższe od istotnej wartości jednostki chemicznej, tymczasem nawet najgrubszy pomiar ciężaru połączeniowego nie powinien zawierać błędu większego od  $1\%$ . Stąd ustalenie ciężaru atomowego musi być oparte na oznaczeniu równoważnika, który może być dokładnie zmierzony. Prawo tu rozważane, może być użyte tylko do ustalenia, którą z wielokrotności równoważnika należy przyjąć za ciężar atomowy, gdy równoważnik został już dokładnie wyznaczony. Innemi słowy mamy tu do czynienia z metodą dostrajania do wyników doświadczeń chemicznych i nie mogącą się bez nich obejść.

Istnienie prawa Dulong'a i Petit'a, prawa okresowości pierwiastków, oraz usługi, jakie oddają wzory strukturalne chemii organicznej, dowodzą, że ciężary atomowe są bez porównania ważniejsze dla chemii, niż ciężary równoważnikowe. Poza tem jednak są inne olbrzymie dziedziny faktów, zależne od pojęcia ciężarów atomowych. Jednym z najmocniejszych dowodów ubocznych, zgodności prawa Avogadry z faktami, jest okoliczność, że prawie cała systematyka, jaką w chemii wytworzono, ześrodkowuje się w tym jednym punkcie. Ten niezależny indukcyjny dowód słuszności zasady Avogadry zasługuje tem więcej na uwagę, że dedukcja tej zasady z danych teorii kinetyczno-cząsteczkowej nie jest zupełnie ścisła. Wprowadza ona pewne przypuszczenia, które mimo, że są dość prawdopodobne, nie przestają być jednak przypuszczeniami.

**Z historii.** Pogląd, że materia składa się z maleńkich cząstek jest bardzo stary. Lecz nawet Dalton (1805), choć stale posługiwał się tem wyobrażeniem przy rozważaniu zjawisk chemicznych i fizycznych, nie robił różnicy między atomami i cząsteczkami. Rozróżnienie to wprowadził dopiero Avogadro (1811). Jednakże Dalton mimo niedostrzegania tej różnicy doszedł dzięki ciągłemu sprowadzaniu zachowania się materji do działań między małemi cząstkami do



poglądu, że prawdopodobnie dla każdego pierwiastka muszą istnieć indywidualne jednostki ciężarowe. Wkrótce nastąpiło odkrycie, że one istnieją. Liczby, które Dalton w istocie miał za co innego, były często, pomijając znaczne błędy doświadczalne w nich zawarte, równoważnikami, nie zaś dzisiejszemi ciężarami atomowemi.

Odkrycie prawa stosunków objętościowych przez Gay-Lussac'a (1808) nastąpiło dopiero po ogłoszeniu drukiem poglądów Daltona, nie było więc przedtem sprawdzianu dla ustalenia ciężarów atomowych. Gay-Lussac, w zakończeniu swej pracy wskazał, że jego odkrycie stanowi ważne potwierdzenie poglądów Daltona. Dziwnem się wyda jednak, że Dalton nie chciał uznać prawa Gay-Lussac'a, a tem samem odrzucił najlepszy środek, z którego pomocą jego własna zasada o chemicznych jednostkach ciężarowych mogła być uznana za jeden z kamieni węgielnych nauki. Z drugiej strony, ziomkowie Daltona i jemu współcześni przyjęli zasadę ciężarów jednostkowych, odrzucili natomiast hipotezę atomową, z pomocą której Dalton do nich doszedł. Sir Humphry Davy np. nazywał je »stosunkami« zamiast ciężarami atomowemi, a Wollaston przekładał znów termin »równoważniki«.

Gerhard i Laurent oraz Williamson korzystali z prawa Avogadry na długo przed 1858 i stosowali poprawne ciężary atomowe, o ile to dotyczyło pierwiastków, które występowały w związkach lotnych. Istniały jednak wielkie różnice zdań co do najlepszych ciężarów atomowych dla innych pierwiastków, a pewna niezgodność nawet co do takich pierwiastków, jak tlen. Tak np. wielu pisało jeszcze wzór wody  $\text{HO}$ , gdzie  $\text{O} = 8$ . Dopiero gdy Cannizaro (1858) wykazał znaczenie prawa Dulong'a i Petit'a (odkrytego czterdzieści lat przedtem) dla ustalenia ciężarów atomowych pierwiastków, które nie dają łatwo lotnych związków, jak żelazo i wapń,—nastąpił szybki postęp w kierunku zupełnego uzgodnienia.

Wielu chemików przyczyniło się do oznaczenia i sprawdzenia ciężarów atomowych. Szwedzki chemik Berzelius poświęcił wiele lat na dokładne oznaczenie stosunków połączeniowych. Belg Stas (1860-1870), wykonał szereg oznaczeń z wielką dokładnością. Wartość stosunku połączeniowego wodoru do tlenu, oznaczona przez Morley'a (1895), przedstawia sama jedna dwanaście lat pracy. Także T. W. Richards z Harvard wykonał wiele oznaczeń z bardzo wielkim stopniem dokładności.

**Różnica między atomami i cząsteczkami.** W tem miejscu warto podjąć próbę, by usunąć wszelkie zamieszanie, jakie powstaćby mogło w umyśle studenta przy stosowaniu dwu pojęć atomu i cząsteczki do substancyj pierwiastkowych, jak np. tlen. Przy omawianiu hipotezy kinetyczno - cząsteczkowej określiliśmy cząsteczki gazu jako niesłychanie małe cząstki, wszystkie o równej masie, oddzielone od siebie, i pozostające w gwałtownym ruchu. W teorii atomowej określiliśmy atomy jako ostateczne cząstki pierwiastka, wszystkie również o tej samej masie, z których połączenia się z ostatecznemi cząstkami innych pierwiastków powstają związki o określonym składzie.

Że atom i cząsteczka nie są identyczne w przypadku tlenu gazowego wynika z faktu, że przy wprowadzeniu ciężarów cząsteczkowych stosowaliśmy jako jednostkę tlen  $= 32$ , natomiast dla ciężaru atomowego tlenu otrzymaliśmy wartość 16. Innymi słowy 22,4 litra tlenu w  $0^{\circ}$  i 760 mm ma ciężar 32 g, natomiast pewne związki tlenu (jak tlenochlorek fosforu i woda) zawierają jako gazy tylko 16 g tlenu w 22,4 litra (zredukowane do  $0^{\circ}$  i 760 mm). Z drugiej strony, równe objętości wszystkich gazów zawierają w tych samych warunkach równe liczby cząsteczek (Prawo Avogadry). To prowadzi nas do wniosku, że ciężar tlenu w cząsteczce tlenu musi być dwa razy większy od ciężaru tlenu w cząsteczce pary tlenochloru fosforu lub wody. Lecz cząsteczki tych związków muszą zawierać przynajmniej jeden atom tlenu, gdyż atomy są niepodzielne. Stąd wynika konsekwentnie, że cząsteczka tlenu w stanie gazowym musi zawierać najmniej dwa atomy tlenu. Nie mamy podstawy do przypuszczenia, że zawiera ona więcej, niż dwa atomy, gdyż nie znamy lotnego związku, któryby zawierał mniej niż 16 g tlenu w objętości gramocząsteczkowej. Cząsteczkę tlenu uważamy przeto za *dwuatomową*, czyli za złożoną z dwu atomów, ściśle z sobą złączonych.

Przykład ten, do którego później wrócimy (p. str. 167), niechaj na razie wystarczy dla okazania istotnej różnicy między atomami i cząsteczkami. *Atomy* są ostatecznymi cząstkami pierwiastka, lecz pierwiastek w stanie wolnym niekoniecznie istnieje w ostatecznym stanie podziału. W pewnych przypadkach, jak zobaczymy, jest tak istotnie, lecz u większości zwykłych pierwiastków gazowych (takich jak wodór, tlen i chlor) atomy łączą się z sobą parami na cząsteczki. Niektóre pierwiastki w stanie gazowym posiadają cząsteczki jeszcze bardziej złożone. Przy definiowaniu cząsteczki, choć stwierdzamy, że jest to cząstka niezmiernie mała, nie zwracamy wcale uwagi na możliwość dalszego podziału. *Cząsteczka* jest jednostką, opartą obecnie bezpośrednio na danych doświadczalnych — w gazie doskonałym przy  $0^{\circ}$  i 760 mm.  $6,06 \times 10^{23}$  cząsteczek zajmuje 22,4 litra (p. str. 152). Czy każda z tych  $6,06 \times 10^{23}$  oddzielnych cząsteczek, istniejących w gramocząsteczce gazu, jest dalej podzielna czy nie, nie posiada to bezpośredniego znaczenia. Każda cząsteczka może zawierać tylko jeden atom, lub może stanowić grupę atomów. Są zjawiska, które zależą od natury danej substancji, lecz zachowanie się gazów, jak dalece wchodzi w rachubę prawa oparte na stosunkach cząsteczkowych, będzie we wszystkich przypadkach ściśle jednakowe.

Gdy przejdziemy do związków, różnica między atomami i cząsteczkami okazuje się znacznie większa.

Cząsteczka jest tu z konieczności jednostką złożoną, powstałą z zespolenia się w określone grupy, atomów różnych pierwiastków, wchodzących w skład związku. Każda grupa zawiera stałą, całkowitą liczbę atomów poszczególnych pierwiastków, a stosunki, w jakich te całkowite liczby pozostają do siebie w każdym związku, mogą być obliczone ze składu ciężarowego związków (str. 60). Żeby znaleźć istotną wielkość cząsteczki (t. zn. bezwzględną liczbę atomów poszczególnych pierwiastków, zawartych w cząsteczce) koniecz-

nem jest oznaczenie ciężaru cząsteczkowego, jak to objaśnimy w późniejszym ustępie (str. 166).

Chociaż w ostatniej dyskusji, jak również i na innych miejscach, podkreśliśmy fakt, że atomy nie dzielą się na części, nie należy temsamem sądzić, że atomy są zgoła niepodzielne. Znaczy to tylko, że w zwykłych przemianach chemicznych atomy łączą się i oddzielają w całości. W rzeczywistości wiemy teraz, że atom radu wydziela atom helu i zamienia się w końcu w atom ołowiu, a atomy kilku innych pierwiastków rozpadają się w podobny sposób. Była też już (str. 18) wzmianka o tem, jak Rutherford'owi udało się rozbić pewne dobrze znane rodzaje atomów.

#### WZORY CZĄSTECZKOWE.

**Znaczenie i stosowanie wzorów cząsteczkowych.** W jednym z dawniejszych rozdziałów (str. 60) zaznaczyliśmy już fakt, że wzór musi wyrażać zarówno ciężar chemicznej jednostki substancji, jakoteż jej skład. Obecnie widzimy, że całkowity ciężar, zastępujący symbole wzoru, musi być równy ciężarowi substancji, zajmującej objętość gramcząsteczkową. Innemi słowy, ciężar wzorcowy musi przedstawiać zawartość substancji w naszym sześciencie (ryc. 87). Jest to, jak widzieliśmy, prawdziwe w przypadku wzoru  $H_2O$  i  $HCl$  (p. str. 159).

W przypadku tlenku cynowego ( $SuO_2$ ) i tlenku żelazowego ( $Fe_2O_3$ ) mamy do czynienia ze substancjami, nie dającymi się zamienić w parę lub rozpuścić (p. str. 189) tak, że ich ciężary wzorcowe są nieznane. W takich wypadkach stosujemy wzór najprostszy, przedstawiający poprawnie skład związku.

**Wzory cząsteczkowe substancyj pierwiastkowych.** Potrzeba jeszcze pewnego usprawiedliwienia wzorów  $Cl_2$ ,  $O_2$  i t. d., wynikających z tablicy na str. 156. Najpierw okażemy, w jaki sposób do tych wzorów się dochodzi. Jeśli przyjmiemy prawo Avogadry i płynący stąd wniosek, że ciężary równych objętości gazów pozostają do siebie w stosunku ciężarów pojedynczych cząsteczek, nie możemy wówczas uniknąć konkluzji, do której prowadzi zmierzenie stosunku gęstości np. wolnego chloru i chlorowodoru. Stosunek ich gęstości wynosi 70,92 : 35,46. W tym samym stosunku pozostają ciężary cząsteczki chloru i chlorowodoru. Cząsteczka chloru jest prawie dwa razy cięższa od cząsteczki związku, a przeto w cząsteczce chlorowodoru nie może znajdować się cała cząsteczka chloru. Istotnie domyślamy się odrazu, że cząsteczka chlorowodoru musi zawierać tylko połowę cząsteczki chloru (35,46) razem z połową cząsteczki wodoru (1). Innemi słowy, gdybyśmy cząsteczkę chloru przyjęli za atom pierwiastka, cząsteczka chlorowodoru musiałaby zawierać tylko połowę atomu, co byłoby sprzeczne z naszą definicją, by brać jako atomy ilości, które są niepodzielne. Wybieramy przeto drugą ewentualność dylematu i przyjmujemy, że ilość chloru zawarta w cząsteczce chlorowodoru stanowi jeden atom, a przeto ilość chloru w cząsteczce wolnego chloru



wynosi dwa atomy, a jej wzór  $\text{Cl}_2$ . Podobnie, skoro ciężar wodoru w cząsteczce chlorowodoru jest 1,008, natomiast w cząsteczce wolnego wodoru 2,016, zatem w cząsteczce wolnego wodoru są dwa atomy, a jego wzór  $\text{H}_2$ . Rozumując w podobny sposób na podstawie ciężaru cząsteczkowego tlenu (32) i wody (18), dochodzimy do wniosku (por. str. 164), że cząsteczka tlenu jest dwuatomowa ( $\text{O}_2$ ).

Prosty fakt, że wodór i tlen po zmieszaniu nie łączą się (str. 114) przemawia również za dwuatomowością ich cząsteczek. By zapoczątkować reakcję, trzeba silnie ogrzać część mieszaniny. Otóż wzory cząsteczkowe  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$ , każą przypuszczać, że każdy z pierwiastków gazowych jest tutaj już w połączeniu (ze sobą), co wyjaśnia do pewnego stopnia wzajemną obojętność gazów względem siebie. Gdyby cząsteczki były wolnymi atomami, nie mogłyby spotykać się ustawicznie, nie łącząc się z sobą, jak właśnie to czynią. Wyobrażamy sobie, że skutkiem ogrzania pewna ilość cząsteczek rozpada się, uwalniając wodór i tlen w stanie atomowym, poczem łączenie się tych atomów zapoczątkowuje wybuch całej masy.

W przypadku wodoru, dwuatomowy charakter jego cząsteczek wykazał Langmuir w następujący sposób. Oddawna było wiadomem, że przewodnictwo cieplne wodoru jest większe, niż jakiegos innego pierwiastka gazowego. Np. drucik rozpalony prądem elektrycznym do białości w powietrzu, umieszczony w wodorze nie żarzy się nawet czerwonym żarem przy użyciu tego samego prądu. W powietrzu ciepło drutu zużywa się wyłącznie na przyspieszeniu ruchu cząsteczek gazu. W wodorze natomiast, jak wykazał Langmuir, dodatkowe ciepło zużyte zostaje na rozkład wielu cząsteczek dwuatomowych na pojedyncze atomy:



Zmierzył on procentową ilość cząsteczek zdysocjowanych (przy 760 mm) i znalazł, że zmienia się ona od 0.33% przy 2000° do 43% przy 3000° i 34% przy 3500°. Gdy temperatura opada, atomy łączą się z powrotem na cząsteczki.

**Cząsteczkowe wzory związków.** Gdy zbadamy bliżej wzory wyprowadzone dla związków w tabeli na str. 159 zauważymy, że kilka ich nie wyraża składu związków w sposób najprostsz. Wzór acetylenu np. jest  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Równie dobrze przedstawiałby skład tej substancji wzór  $\text{CH}$ , gdyż 12,0 : 1,008 jest to samo co 24 : 2,016. Wzór  $\text{CH}$  daje jednak w całości tylko 13,008, podczas gdy  $\text{C}_2\text{H}_2$  wyraża całkowity ciężar cząsteczki równy 26,016 i jest w zgodzie zarówno z ciężarem M. V., jak ze składem substancji. Podobnie wzór cząsteczkowy kwasu octowego jest  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , nie zaś prostszy, o identycznym stosunku,  $\text{CH}_2\text{O}$ . Otóż ten drugi wzór przedstawia całkiem inną substancję, mianowicie aldehyd mrówkowy, stosowany często do odkażania. Para tej substancji posiada gęstość, wynoszącą tylko połowę gęstości pary kwasu octowego i fakt ten, zaznaczony we wzorze, pomaga nam zapamiętać, że obie substancje są różne. Jeszcze inną substancją o tym samym składzie jest cukier gronowy (glukoza)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

Wzory cząsteczkowe jak  $\text{C}_2\text{H}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  tłumaczy łatwo hipoteza atomowa.

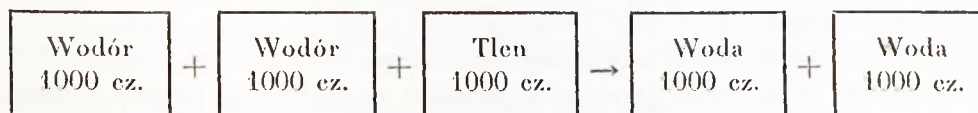
C przedstawia jeden atom węgla, H jeden atom wodoru. Niema jednak powodu, dlaczego cząsteczka acetylenu nie mogła zawierać po dwa atomy każdego rodzaju. Podobnie cząsteczka aldehydu mrówkowego zawiera cztery atomy ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), kwasu octowego ośm atomów ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), a glukozy dwadzieścia cztery atomy ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), mimo że stosunki liczb różnego rodzaju atomów są równe. Istotnie ta hipoteza pomaga do wyjaśnienia wielu kwestyj i chemicy posuwają się tu tak daleko, że chemiczne zachowanie się substancji tłumaczą przypuszczalnym przestrzennym ugrupowaniem atomów w cząsteczkach i według tych zapatrywań cząsteczki trzech ostatnich substancyj różnią się nie tylko liczbą zawartych w nich atomów, lecz także swą budową.

**Zastosowania: Reakcje między gazami.** Gdybyśmy szereg naczyń o tych samych rozmiarach napełnili różnymi gazami, a następnie mogli zatrzymać ruch cząsteczek i zaobserwować ich rozmieszczenie, wówczas według prawa Avogadry zauważilibyśmy, że średnie odległości jednej cząsteczki od drugiej są we wszystkich przypadkach jednakie. Tak byłoby bez względu, czy naczynia napełnione byłyby prostymi gazami, czy jednorodnymi mieszaninami, czy wreszcie gazami ułożonymi w warstwy. Ponieważ ma to miejsce również po jakiegokolwiek reakcji chemicznej, powodującej powiększenie się liczby cząsteczek, rzecz widoczna, że objętość będzie musiała się wówczas powiększyć, jeśli odstęp jednej cząsteczki od drugiej ma pozostać ten sam co przedtem. Gdy zachodzi reakcja w mieszaninie wodoru i tlenu, wówczas według hipotezy zachodzi następująca zmiana między sąsiadującymi cząsteczkami



Ponieważ cząsteczki tlenu, stanowiące trzecią część całości znikają w cząsteczkach wodoru, dążność zachowania jednakowych odstępów pojawi się w zmniejszeniu objętości o jedną trzecią (str. 132). W ten sposób otrzymalibyśmy prawo Gay-Lussac'a a jako naturalny wniosek z prawa Avogadry, gdyby nie zostało ono wcześniej, jako bardziej oczywiste, odkryte.

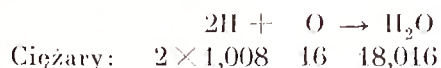
Jeśli każdy z umieszczonych niżej kwadratów przedstawia bardzo małą objętość gazu, zawierającą 1000 cząsteczek gazu, wówczas 2000 cząsteczek wodoru i 1000 cząsteczek tlenu utworzy 2000 cząsteczek pary wodnej. Możemy znowu mimochodem dodać, że skoro każda cząsteczka wody musi zawierać



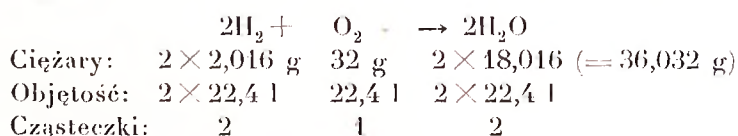
najmniej jeden atom tlenu, potrzeba ostatniego najmniej 2000 atomów i muszą one powstać z 1000 cząsteczek tlenu. Każda z tych cząsteczek musi się przeto rozszczepić na dwa atomy. Ten sposób ujmowania reakcyj chemicznych między gazami pozwala nam przyjrzeć się, niejako z bardzo bliska, zachowaniu się samych cząsteczek. Nie możemy dostrzegać pojedynczych cząsteczek, lecz na

zasadzie przestrzennego rozmieszczenia, które one zachowują, zmiana w całkowitej objętości wielkiego zbioru cząsteczek, pozwala nam od razu wyciągnąć wnioski co do zachowania się cząsteczek prostych.

**Zastosowania: Równania cząsteczkowe.** By zużytkować powyższe rozważania, chemicy stosują w swych równaniach dla gazów i łatwo lotnych substancyj zawsze wzory cząsteczkowe. Jeśli np. użyjemy równania:



wszystko, co ono podaje, otrzymamy, kładąc pod symbolami ciężary, zastępujące je. Natomiast równanie cząsteczkowe jest o wiele więcej pouczające. Oto *interpretacje do których nadaje się równanie cząsteczkowe*:



Ciężary, choć podwojone wyrażają te same stosunki tak, że w kwestji ciężarów znajdujemy równie łatwo odpowiedź jak poprzednio. Ciężary te jednak, jako ciężary cząsteczkowe lub ich wielokrotności można przelożyć od razu na objętości, a zatem *równanie cząsteczkowe poucza nas również o stosunkach objętościowych*. Wkońcu odczytać można z równania *stosunek liczb cząsteczek każdego rodzaju*, gdyż współczynniki stojące przed wzorami przedstawiają właśnie te liczby. Brak współczynnika oznacza 1<sup>1)</sup>.

**Zastosowania: Dysocjacja.** Pewne gazy i pary dają nienormalnie niskie wartości dla swych gęstości, a zarazem ciężarów cząsteczkowych, wyprowadzonych z gęstości przez zredukowanie ich do warunków normalnych (22,4 l przy 0° i 760). Wynika stąd, że cząsteczki stały się lżejsze, co mogło nastąpić tylko skutkiem rozkładu, wywołanego ogrzewaniem. Zachowanie tego rodzaju okazują zarówno związki, jak i proste substancje.

Pięciochlorok fosforu np. choć jest to substancja stała, można bez większych trudności zamienić w parę. Jego ciężar cząsteczkowy wynosilby, gdyby podczas ulatniania się nie zaszła żadna zmiana chemiczna,  $31 + 177,3 = 208,3$ . Gęstość oznaczona przy 300° i 760 mm daje w istocie ciężar cząsteczkowy, niewiele co większy, od połowy wyżej obliczonego. Stąd wniosek bezpośredni, że cząsteczki mają ciężar (przeciętny) niewiele co większy od połowy ciężaru oczekiwanego; lub innymi słowy jest ich prawie dwa razy więcej, niż się oczekiwało. Wyjaśnienie tego znajdziemy, gdy zbadamy bliżej naturę pary. Przekonujemy się, że zawiera ona bardzo mało pięciochlorku, i że jest prawie w zupełności mieszaniną trójchlorku fosforu i wolnego chloru, powstałych

<sup>1)</sup> Zastosowanie tych własności równań cząsteczkowych znajdziemy w rozdziale XVI. Można je przestudjować w razie potrzeby już po przeczytaniu następnego ustępu.



skutkiem reakcji chemicznej według równania  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ . Niska wartość gęstości mówi nam przeto o zaszej dysocjacji. Z gęstości w różnych temperaturach i ciśnieniach można nawet obliczyć stosunkową ilość substancji, która w danych warunkach uległa dysocjacji. Ilość ta przy  $300^\circ$  wynosi 97%; w  $250^\circ$  — 80%; w  $200^\circ$  — 48,5% (ciśnienie 760 mm). Z obniżeniem temperatury następuje więc zmniejszenie stopnia dysocjacji i łączenie się z powrotem. W końcu para zestala się i daje pierwotne ciało stałe.

Siarka wrze przy  $445^\circ$ , lecz pod bardzo niskim ciśnieniem można ją przeprowadzić w parę już w  $193^\circ$ . W tej temperaturze gęstość pary odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu 256 ( $= 32 \times 8$ ) i wzorowi cząsteczkowemu  $\text{S}_8$ . W  $800^\circ$  jednak ciężar cząsteczkowy znaleziony w gęstości stanowi zaledwie jedną czwartą poprzedniego, wobec czego wzór cząsteczkowy jest  $\text{S}_2$ . W  $1700^\circ$  wzór cząsteczkowy jest jeszcze  $\text{S}_2$  i przedstawia przeto granicę dysocjacji  $\text{S}_8 \rightleftharpoons 4\text{S}_2$ . Przy oziębianiu ciężar cząsteczkowy, wyprowadzony z oznaczeń gęstości wzrasta, a w  $193^\circ$  osiąga znowu pierwotną wartość. Z podobnych spostrzeżeń wynika, że para fosforu w  $313^\circ$  jest całkowicie  $\text{P}_4$ , lecz w  $1700^\circ$  i 760 mm połowa cząsteczek jest  $\text{P}_2$ . Para jodu do  $700^\circ$  składa się wyłącznie z  $\text{J}_2$ . Powyżej temperatury  $700^\circ$  gęstość zmniejsza się nienormalnie, a po osiągnięciu  $1700^\circ$  wszystka para jest J. Cząsteczki jodu są więc dwuatomowe w temperaturach niskich, jednoatomowe zaś w wysokich. Gęstości tlenu, wodoru i chloru zmieniają się przy ogrzewaniu do  $1700^\circ$  całkiem normalnie, zgodnie z prawami gazowymi, a zatem ich dwuatomowe cząsteczki istnieją od temperatur znacznie poniżej  $0^\circ$  aż do  $1700^\circ$  i są widocznie bardzo trwale. Co się tyczy zachowania się wodoru powyżej  $1700^\circ$  należy porównać str. 166.

**Wyznaczenie ciężaru atomowego nowego pierwiastka.** By dać pewien przegląd głównych zasad, wyłożonych w rozdziale niniejszym i rozdziałach poprzednich, zastosujemy je do fikcyjnego przypadku, nowo odkrytego pierwiastka metalicznego. Stwierdzono, że bromek tego pierwiastka daje się łatwo otrzymać i jest lotny. Zawiera 30% pierwiastka (a zatem 70% bromu), a jego gęstość pary w stosunku do powietrza wynosi 11,8. Pierwsza z tych liczb jest pewniejsza, niż druga, gdyż analizę wykonać można zawsze znacznie dokładniej, niż oznaczenie gęstości pary.

By znaleźć równoważnik pierwiastka t. j. ilość połączoną z 79,92 cz. (ciężar atomowy) bromu, układamy proporcję  $70 : 30 = 79,92 : x$  a stąd  $x = 34,3$ . Ciężar atomowy musi być równy równoważnikowi lub jego prostej wielokrotności.

M. V. powietrza waży 28,955 g (str. 155). Stąd taka sama objętość pary bromku, cięższego 11,8 razy od powietrza, musi ważyć  $28,955 \times 11,8$  czyli 341,67. To jest zatem ciężar cząsteczkowy związku, a 30% tego ciężaru przypada na nowy pierwiastek  $341,67 \times 30/100 = 102,5$

Lecz skoro 34,3 cz. pierwiastka łączy się z 79,92 cz. bromu, widocznie zatem ciężar atomowy pierwiastka wynosi  $3 \times 34,3 = 102,9$ , różnica zaś między tą

liczbą i 102,5 spowodowana jest błędem w oznaczeniu gęstości lub odstępstwem od praw gazowych (str. 157). Póki nie znamy innego związku lotnego przyjmujemy 102,9 jako ciężar atomowy. Reszta ciężaru cząsteczkowego (238,8 cz. =  $3 \times 79,92$ ) przypada na brom. Związek ma więc wzór  $\text{ElBr}_3$  i widzimy z tego, że pierwiastek jest *trójwartościowy*.

Gdy zaś nie można otrzymać związku lotnego, oznaczamy znowu jak pierwszej ciężar łączący się z 79,92 cz. bromu. Następnie wytwarzamy nieco wolnej substancji np. przez elektrolizę i oznaczamy jej ciepło właściwe. Przypuścimy, że ciepło właściwe wynosi około 0,063. Zastosowanie prawa Dulong'a i Petit'a da nam obecnie ciężar atomowy. Iloczyn  $34,3 \times 0,063$  równa się 2,161. Równoważnik należy więc pomnożyć przez 3, by otrzymać ciężar atomowy, ponieważ wówczas podwyższa się iloczyn na 6,48, co leży już w granicach określonych prawem Dulong'a i Petit'a. Dochodzimy więc do ciężaru atomowego 102,9, tak samo jak poprzednio.

By zapobiec często popełnianemu błędowi musimy czytelnikowi zwrócić tu jeszcze raz uwagę na to, że pomiar ciężaru cząsteczkowego substancji prostej *nie* prowadzi do poznania ciężaru atomowego pierwiastka, tworzącego tę substancję. Ciężar cząsteczkowy substancji pierwiastkowej może być przecież wielokrotnością ciężaru atomowego i dopiero oznaczenie ciężaru atomowego może okazać jaką wielokrotność ów ciężar cząsteczkowy przedstawia. Ciężar atomowy jest jednostką ciężarową pierwiastka, wchodzącą w związki, a zatem może on być wogóle tylko drogą badania związków ustalony (p. jednak, argon). Ciężar cząsteczkowy wolnego pierwiastka daje nam tylko wartość, która jak wiemy musi być wielokrotnością całkowitą ciężaru atomowego lub ewentualnie jemu równą. Ciężar cząst. = c. at.  $\times x$  gdzie  $x$  równe jest 1 lub jakiejś innej liczbie całkowitej.

Najogólniejsza metoda oznaczania ciężarów atomowych jest jasno zaznaczona w definicji ciężaru atomowego pierwiastka, jako *najmniejszego ciężaru pierwiastka, znajdującego się w ciężarach cząsteczkowych wszystkich jego lotnych związków*, które zostały zbadane.

*Ćwiczenia.* 1. Określić zmianę, jaka zachodzi w całkowitej objętości gazów i par w każdej z sześciu reakcyj wspomnianych na stronie 150.

2. Jeśli 1 litr azotu w  $0^\circ$  i 760 mm waży 1,251 g, jaki jest jego ciężar cząsteczkowy?

3. Obliczyć ciężar cząsteczkowy gazu, którego  $200 \text{ cm}^3$  w  $0^\circ$  i 760 mm waży 2,1 g.

4. Znaleźć ciężar cząsteczkowy gazu, którego  $250 \text{ cm}^3$  w  $18^\circ$  i 752 mm waży 2,5 g (str. 155).

5. Ciężar  $1 \text{ cm}^3$  dwutlenku siarki wynosi 0,00286 g w  $0^\circ$  i 760 mm. Jaki jest jego ciężar cząsteczkowy?

6. Gęstość gazu (powietrze = 1), wynosi 3,3. Jaki jest jego ciężar cząsteczkowy?

7. Jaka będzie objętość *M. V.* w następujących warunkach: a)  $100^\circ$  i 760 mm, b)  $0^\circ$  i 380 mm, c)  $20^\circ$  i 770 mm?

8. Powietrze zostało wypompowane w 0° przy użyciu szeregu pomp aż do obniżenia ciśnienia do jednej milionowej milimetra. Ile cząsteczek znajduje się w 1 cm<sup>3</sup> tak otrzymanej »próżni«?

9. Jaka objętość zajmie 1 g czterochlorku węgla (c. cz. 153,84) w stanie pary przy 0° i 760 mm?

10. 287,5 cm<sup>3</sup> pary benzenu, odmierzonych przy 100° i 752 mm, waży 0,725 g. Jaki jest ciężar cz. benzenu?

11. 0,454 g pary acetonu zajmie 265,4 cm<sup>3</sup> w 75° i 640 mm ciśnienia. Jaki jest c. cz. acetonu?

12. Probówka, zawierająca chloran potasu waży 30,364 g. Tlen wydany przez ogrzewanie wyparł 380 cm<sup>3</sup> wody. Temperatura wynosiła 20° a ciśnienie barometryczne 750 mm. Ile wynosił ciężar próbki po ogrzaniu? Ile ważył chloran potasu, zawarty w próbce, jeśli przyjmiemy, że rozkład był zupełny?

13. Jaka byłaby objętość *M. V.* w 0° i 760 mm, gdybyśmy przyjęli ciężar cząsteczkowy tlenu równy 100?

14. Przypuśćmy, że udało się poznać cząsteczki wody, zawarte we flasce litrowej, napełnionej wodą. Wylewamy potem wodę z flaszki do oceanu, a po upływie czasu potrzebnego do zupełnego zmieszania się zawartości flaszki z wszystką wodą, znajdującą się na kuli ziemskiej, napełniamy flaszkę znowu wodą i liczymy znajdujące się tam cząsteczki poznaczone. Ile byśmy takich cząsteczek znaleźli? Dla ilości wody na ziemi można przyjąć w przybliżeniu  $1,5 \times 10^{21}$  cm<sup>3</sup>.

15. Chlorek nowego pierwiastka zawiera 38,11% chloru i 61,89% tego pierwiastka. Gęstość pary związku w stosunku do powietrza wynosi 12,85. Jaki jest ciężar atomowy pierwiastka, o ile to można wnosić ze zbadania tej jednej substancji. Jaka jest jego wartościowość?

16. Jaka jest liczba atomów w jednym gramo-atomie pierwiastka?

17. Jest 50 biljonów atomów złota w kropli wody morskiej. Przyjmując, że 30 kropli wody morskiej waży 1 gram, obliczyć ciężar złota zawartego w 1 t (1000 kg) wody morskiej.

18. Przystaczymy ciężary cząsteczkowe kilku związków siarki wraz z procentowymi zawartościami siarki w każdym:

Związek	C. cz.	% siarki
Siarkowodór . . . . .	34,08	94,06
Trójtlenek siarki . . . . .	80,06	40,04
Chlorek siarki . . . . .	135,04	47,48
Dwusiarek węgla . . . . .	76,12	84,24
Gaz musztardowy . . . . .	158,98	20,16

Na podstawie powyższych danych obliczyć ciężar atomowy siarki.

19. Gęstość soli kamiennej w 20° jest 2,17. Jaki jest dokładny odstęp środków sąsiadujących atomów w sieci krystalicznej (p. str. 54)?



## ROZDZIAŁ XII.

### ROZTWORY

Wiele substancyj posiada zdolność rozpuszczania się w innych. Zdolność ta jest jedną z najbardziej interesujących i użytecznych. Korzyść stąd płynąca polega głównie na tem, że pewne substancje są łatwo rozpuszczalne w danej cieczy, inne zaś są w niej praktycznie nierozpuszczalne. Tego rodzaju różnice w rozpuszczalności umożliwiają wiele rzeczy zarówno w pracowni jak przemysle chemicznym, które inaczej nie byłyby możliwe do wykonania. Oddzieliliśmy np. siarkę od żelaza (str. 15), stosując dwusiarczek węgla ( $CS_2$ ) do rozpuszczenia siarki. W podobny sposób wykonywa się w praktyce na wielką skalę rafinację srebra (oddzielenie od ołowiu, w którym jest ono zawarte), stosując stopiony cynk jako rozpuszczalnik. By zrozumieć należycie użytek i własności rozpuszczalników i roztworów, musimy przedewszystkiem dowiedzieć się dokładnie, co oznacza słowo roztwór.

**Roztwór.** Należy starannie odróżniać roztwór od mieszaniny, oraz roztwór od związku.

Mechaniczna mieszanina, np. siarki i żelaza nie może być nigdy doskonała, jak wynika z tego, co powiedzieliśmy w jednym z poprzednich rozdziałów (str. 153), mówiąc o wielkości cząsteczek. Choćbyśmy jaknajdelikatniej taką mieszaninę sproszkowali, nie będziemy nigdy w stanie doprowadzić do tak daleko posuniętego rozdrobnienia i zmieszania cząstek składników ze sobą, żeby móc następnie przyjąć, iż cała masa stała się ostatecznie jednorodną w swej budowie. Natomiast w każdym prawdziwym roztworze zachodzi istotnie zmieszanie oddzielnych składników aż do granicy wielkości cząsteczkowych. Np. roztwór soli w wodzie zawiera rozpuszczoną substancję całkowicie i trwale rozproszoną w wodzie. Wszystko jedno, jak długo roztwór będzie stał, nigdy nie nastąpi wydzielenie soli. Całkowite oddzielenie może nastąpić jedynie przez wyparowanie wszystkiej wody.

Praktycznie rzecz biorąc, niema granicy dla stopnia rozprószenia, które w drodze rozpuszczania może nastąpić. Np. jeden mały kryształ nadmanga-

nianu potasu, dający ciemno fioletowy roztwór wodny, używany pospolicie do odkazania, można rozpuścić w jednym litrze lub nawet w 100 litrach wody, a jeszcze w każdej porcji roztworu da się zauważyć fioletowy odcień, który substancja rozpuszczona nadaje cieczy. Tutaj widzimy charakterystyczny rys, odróżniający roztwór od związku. Związki posiadają określone stosunki ciężarowe (str. 33) i proste stosunki atomowe pierwiastków, tworzących związek. Natomiast skład roztworu można zmieniać w pewnych granicach (p. str. 175) w sposób ciągły.

Niekiedy przy wytrząsaniu delikatnie rozdrobnionego ciała stałego z cieczą, staje się ona mętna. W tych przypadkach cząstki stałe są w cieczy poprostu zawieszona, nie rozpuszczona, a potem zwykle się osadzają. Piasek, po wyklóceniu z wodą, opada odrazu, mąka natomiast wolniej. Cząstki mąki można jednak łatwo oddzielić od wody przez odsączenie (str. 15), przyczem mąka pozostanie na bibule, a woda przejdzie. Takie mieszaniny zwiemy *zawiesinami*.

W wyjątkowych wypadkach, rozdrobnienie substancji zawieszona w cieczy, mimo że nie osiąga wielkości cząsteczkowych, jest tak znaczne, że uniemożliwia zatrzymanie substancji przy pomocy bibuly, a nawet osadzanie się jej w ciągu jakiegoś praktycznie osiągalnego okresu czasu. Taką naturę posiadają roztwory mydła, skrobi i żelatyny w wodzie. Są to zawiesiny, znane pod nazwą *zawiesin koloidalnych*. Dla oka nieuzbrojonego nie różnią się one od roztworów prawdziwych. Głównymi swymi własnościami różnią się jednak zasadniczo, jak zobaczymy później, od roztworów prawdziwych.

Mętny wygląd mleka i jego barwę białą wywołuje głównie obecność kropelek oleistej materji, odbijającej wiele światła od swej powierzchni. Przechodzą one przez sączek z łatwością. Lecz gdy mleko zostawimy w spokoju, wypływają one z wolna na powierzchnię, będąc lżejsze od wody, w której są nie rozpuszczone, lecz zawieszona. Tego rodzaju mieszaninę dwóch cieczy zwiemy *emulsją*.

*Charakterystycznymi cechami roztworów prawdziwych są przeto brak oznak osadzenia się lub oddzielania, jednorodność i krańcowe rozdrobnienie (aż do wielkości cząsteczkowych) substancji rozpuszczonej.*

**Zakres słowa „roztwór“.** Słowa »roztwór« używa się również na oznaczenie innych układów niż te, które zawierają ciało stałe rozpuszczone w cieczy. I tak ciecze np. mogą się rozpuszczać w innych cieczach, jak alkohol w wodzie. Wiadomo również, że przy ogrzewaniu zwykłej wody, zanim osiągnie ona punkt wrzenia pojawiają się na ścianach naczynia bańki gazu, pochodzącego z powietrza. Przy klóceniu jakiegokolwiek gazu z wodą, rozpuszcza się on w niej w większym lub mniejszym stopniu, a przy ogrzewaniu zwykle znowu się wydziela. Okazuje się więc, że nie tylko *ciała stałe*, lecz równie dobrze także *ciecze i gazy* mogą tworzyć roztwory w cieczach.

Pochłanianie wodoru przez pallad (we wszystkich wypadkach po przekroczeniu pewnego punktu) i przez żelazo zachodzi zgodnie z temi samymi prawami, co dla rozpuszczania się ciał stałych w cieczach, a przeto powstałe układy

mogą być uważane jako prawdziwe roztwory. W niektórych wypadkach ciała stałe pochłaniają także ciecze, a znane są też doskonale jednorodne mieszaniny ciał stałych ze stałymi. Szafir np. jest roztworem drobnej ilości silnie zabarwionej substancji, w wielkiej ilości bezbarwnego tlenku glinowego. Musimy przeto stwierdzić, że są również możliwe *roztwory gazów, cieczy i ciał stałych w ciałach stałych*.

Chemicy odróżniają zwykle substancję rozpuszczoną od tej, w której jest ona rozpuszczona i ostatnią nazywają *rozpuszczalnikiem*. W wielu jednak przypadkach (gdy weźmiemy np. dwie ciecze wodę i alkohol) określenia rozpuszczalnik i ciało rozpuszczone są zamienne. Tutaj ograniczymy się do rozpuszczalników ciekłych, a z nich najwięcej uwagi poświęcimy wodzie.

**Rozpuszczalniki.** Woda jest rozpuszczalnikiem najpospolitszym i najczęściej używanym. Bardzo wiele substancji nieorganicznych rozpuszcza się w niej z łatwością. Fakt, że wiele innych (jak siarka i piasek) nie rozpuszcza się w wodzie, umożliwia nam oddzielenie składników mieszaniny, zawierającej substancję rozpuszczalną obok nierozpuszczalnej.

Wiele substancji organicznych, jak tłuszcze, parafina, nafta, smoła, kauczuk, bawełna, papier, szelak i inne nie rozpuszczają się w wodzie w stopniu dostępnym. Lecz tłuszcze rozpuszcza łatwo eter ( $C_4H_{10}O$ ), dwusiareczek węgla ( $CS_2$ ), czterochlorek węgla ( $CCl_4$ ) i chloroform ( $CHCl_3$ ). Stąd substancje te służą do usuwania tłustych plam na tkaninach. Parafina, nafta i smoła rozpuszczają się w benzynie i benzenie ( $C_6H_6$ ), bawełna i czysty papier (np. bibuła do sączenia) w stężonym kwasie siarkowym, szelak (przy wyrobie politory) w alkoholu ( $C_2H_6O$ ).

Z drugiej strony, woda rozpuszcza tylko nieznacznie dwusiareczek węgla, chloroform, czterochlorek węgla, benzynę oraz benzen. Alkohol natomiast rozpuszcza woda w dowolnej ilości, eter zaś w ilości ograniczonej. Niektóre substancje organiczne jak cukier, rozpuszczają się we wodzie łatwo, w innych natomiast rozpuszczalnikach, dopiero co wymienionych, naogół trudno. Stąd cukier lub melasę można wyciągnąć z tkaniny wodą, lecz nie rozpuszczalnikami dla tłuszczów.

Chemikom nie udało się jeszcze wyjaśnić całkowicie owych różnic w rozpuszczalności, często wprost dziwnych. Bawełna strzelnicza (azotan błonnika) np., jest rozpuszczalna w mieszaninie alkoholu i eteru, lecz nie rozpuszcza się w tych cieczach wziętych z osobna. Z drugiej strony substancja pokrewna, octan błonnika, używany do wyrobu szczotek i sztucznego włosia, rozpuszcza się w tamtych cieczach w każdej z osobna, natomiast nie rozpuszcza się w ich mieszaninie. Albo znowu fluorek srebra jest nader łatwo rozpuszczalny w wodzie, podczas gdy pokrewnie mu chlorek, bromek i jodek srebra są bardzo mało rozpuszczalne (p. tablicę na okładce frontowej). Naodwrot fluorek wapniowy jest trudno rozpuszczalny, a chlorek, bromek i jodek wapniowy są łatwo rozpuszczalne.



**Nasylenie.** Z reguły nie więcej jak tylko pewna ograniczona część próbki danej substancji rozpuszcza się w danej ilości rozpuszczalnika. Ta maksymalna ilość ulegnie rozpuszczeniu, gdy nadmiar substancji w stanie sproszkowanym wytrząsać będziemy z rozpuszczalnikiem przez czas dostatecznie długi.—Mówimy wówczas, że rozpuszczalnik jest daną substancją *nasycony*. Np. 100 cm<sup>3</sup> wody w 18° rozpuszcza 6,6 g chloranu potasu, lecz nie więcej. Ta sama ilość wody może jednak rozpuścić 213,4 g azotanu srebra, zanim rozpuszczalnik stanie się nasycony. Z drugiej zaś strony, nasycony roztwór wapienia (węglan wapniowy) w wodzie zawiera tylko 0,0013 g w 100 cm<sup>3</sup>.

Opisując te wypadki powiemy, że chloran potasu jest umiarkowanie rozpuszczalny, azotan srebra bardzo łatwo rozpuszczalny, a wapień *nirozpuszczalny*. Substancyj *absolutnie* nierozpuszczalnych niema, lecz dla krótkości nazywać będziemy takie substancje jak wapień »nierozpuszczalnemi«, gdyż do większości celów możemy je za takie uważać.

Liczbę gramów substancji, potrzebną do nasylenia określonej objętości lub określonego ciężaru, powiedzmy 100 cm<sup>3</sup> lub 100 g rozpuszczalnika, nazywamy *rozpuszczalnością* substancji (w danej temperaturze). *Rozpuszczalności 142 substancyj w 100 cm<sup>3</sup> wody przy 18°* podane zostały w tablicy wydrukowanej na wierzchniej okładce tej książki. Kilka dodatkowych przykładów podajemy niżej (str. 180).

W pewnych przypadkach rozpuszczalność jest nieograniczona, a przeto i roztwór nie może osiągnąć stanu nasylenia. Np. alkohol lub gliceryna i woda mogą rozpuszczać się w sobie nawzajem we wszelkich stosunkach. Takie pary substancyj nazywamy *mieszającemi się we wszystkich stosunkach*.

By zapobiec wszelkim nieporozumieniom, musimy tu powtórzyć, że związek jest jednorodny, a jego skład daje się wyrazić w całkowitych wielokrotnościach chemicznych jednostek ciężarowych (ciężarach atomowych); nasycony roztwór jest również jednorodny, lecz jego stężenie zmienia się stopniowo z temperaturą (str. 180) tak, że jego skład nie może być wyrażony w całkowitych wielokrotnościach jednostek chemicznych; wreszcie mieszanina dwu ciał stałych, lub emulsja dwu cieczy, nie jest ani jednorodna, ani też nie posiada stałego składu.

**Roztwory rozcieńczone i stężone.** Roztwór *rozcieńczony* zawiera tylko niewielką ilość substancji rozpuszczonej bez względu, czy substancja jest łatwo, czy trudno rozpuszczalna. Roztwór *stężony* zawiera substancji rozpuszczonej wiele i może być sporządzony jedynie przy użyciu substancyj łatwo rozpuszczalnej.

Jedyna metoda, pozwalająca *stwierdzić* napewno, czy substancja stała nie-lotna jest rozpuszczalna w cieczy czy nie, polega na przesączeniu mieszaniny i odparowaniu kilku kropel przesączu na szkiełku zegarkowem. By zaś dowiedzieć się, *ile* substancji dany roztwór zawiera, odparowuje się odważoną ilość roztworu i odważa suchą pozostałość. Gdy rozpuszczona substancja jest lotna, stwierdza się jej obecność często na drodze reakcyj chemicznych.

Woda i eter przedstawiają typowy przypadek dwóch cieczy, z których obie są w sobie nawzajem nieco rozpuszczalne. Po wyklóceniu ich ze sobą zauważyć możemy, że rozdzielają się znowu całkowicie na dwie warstwy (ryc. 88),

przez eter tworzy warstwę górną. Gdy jednak odpuścimy z pod eteru wodę, wydzielać ona będzie przy ogrzewaniu parę eteru, dającą się zapalić. Z drugiej strony dodatek bezwodnego siarczanu miedzi do próbki warstwy eterowej, wykaże tam obecność wody, gdyż zaraz utworzy się niebieski wodzian owej soli. W kilku pospolitych przypadkach maksymalne rozpuszczalności w temperaturze pokojowej są następujące:

SUBSTANCJA	Obj. w 100 Obj. Aq.	Obj. Aq. w 100 Obj.	Gramy w 100 g. Aq.	Gramy Aq. w 100 g.
Alkohol . . . . .	Nieogranicz.	Nieogranicz.	Nieogranicz.	Nieogranicz.
Eter . . . . .	8,11	2,93	5,97	3,98
Chloroform . . . . .	0,42	0,15	0,66	0,10
Dwusiarek węgla . . . . .	0,17	0,96	0,22	0,74

Należy tu stwierdzić wyraźnie, że przez przechodzenie do roztworu rozumiemy rozpuszczanie się związku jako całości, t. j. takiej, żeby, jeśli związek

jest czysty (str. 5) pozostałość nierozpuszczona posiadała ten sam skład chemiczny, co część, która się rozpuściła. Jeśli pozostałość jest inną substancją, zaszła wówczas reakcja chemiczna z rozpuszczalnikiem. Jeśli po odparowaniu pozostaje inna substancja, wówczas również odbyła się reakcja chemiczna.

Ilość substancji, rozpuszczonej w danej ilości rozpuszczalnika określamy jako *stężenie* roztworu. Częściowe usunięcie rozpuszczalnika (np. przez odparowanie) zwie się *zagęszczeniem*, a całkowite jego usunięcie *odparowaniem do suchości*. Należy pamiętać, że roztwór nasycony niekoniecznie musi być zarazem stężony. Będzie on nawet bardzo rozcieńczony, jeśli substancja jest bardzo mało rozpuszczalna.

Wyrażenie »siła« jest zbyt nieokreślone do celów naukowych. Może ono bowiem oznaczać aktywność, wielkość oporu, ostrość (zapachu), lub jak w przypadku roztworów wyrażać ilość. Otóż w pracach naukowych, nazywamy ilość substancji, rozpuszczonej w danej ilości rozpuszczalnika, *stężeniem* raczej, niż siłą roztworu. Wyrażenia »słaby« »mocny«, o ile stosujemy je do substancji rozpuszczonych, oznaczają w chemji, jak okazemy to później, całkiem co innego, niż stężenie.



Ryc. 88.  
Częściowa rozpuszczalność wody i eteru.

**Jednostki, używane do wyrażania stężeń.** Stężenia roztworów, nasyconych i innych, wyraża się niekiedy w jednostkach ciężarowych fizycznych, niekiedy zaś chemicznych. Stosując *jednostki* ciężarowe *fizyczne*, podajemy liczbę gramów substancji, utrzymaną w roztworze przez określoną ilość zwyczajnie 100 g lub 100 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika.

W razie użycia *jednostek ciężarowych chemicznych* dwa sposoby są możliwe i oba są stosowane. Ilości rozpuszczone możemy mierzyć w równoważnikach (str. 124), albo w ciężarach cząsteczkowych. W pierwszym wypadku mamy do czynienia z *roztworami normalnymi*, w drugim z *roztworami molowymi*.

*Roztwór normalny zawiera jeden równoważnik gramowy substancji w jednym litrze roztworu* (nie w 1 l. rozpuszczalnika). Wyrazu »równoważnik« używaliśmy dotąd tylko przy pierwiastkach obecnie jednak musimy rozszerzyć zakres jego znaczenia. *Równoważnik związku jest to taka jego ilość, która może reagować z jednym równoważnikiem pierwiastka*. Np. ciężar wzorcowy kwasu chlorowodorowego HCl (36,468 g) jest zarazem jego ciężarem równoważnikowym, gdyż zawiera on 1,008 g wodoru, a tę ilość wodoru może wyprzeć jeden równoważnik gramowy metalu. Natomiast ciężar wzorcowy kwasu siarkowego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98,076 g) zawiera dwa równoważniki związku, a ciężar wzorcowy chlorku glinowego AlCl<sub>3</sub> (133,35 g) trzy równoważniki. Stąd normalne roztwory tych trzech substancji zawierać będą 36,468 g HCl, wzgl. 49,038 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wzgl. 44,45 g AlCl<sub>3</sub> na litr roztworu. Roztwory normalne posiadają tę szczególną własność, zresztą oczywistą, że równe ich objętości zawierają ilości substancyj ściśle potrzebne do całkowitej przemiany chemicznej. Często używane są także roztwory jedno-dziesiątą normalne (0,1 N lub N/10), półnormalne (0,5 N lub N/2), sześciokrotnie normalne (6 N) i t. d.

*Roztwór molowy zawiera jeden mol* (ciężar gramo-cząsteczkowy) *substancji w jednym litrze roztworu* (nie w 1 l rozpuszczalnika). Odpowiada to ciężarowi wzorcowemu, gdyż wzór przedstawia ciężar cząsteczkowy. W przypadkach wyżej wymienionych roztwory molowe zawierają 36,468 g HCl wzgl. 98,076 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wzgl. 133,35 g AlCl<sub>3</sub> w litrze. Jak widać stężenia roztworów molowych i normalnych są identyczne, gdy rodniki są jednowartościowe. Normalne i molowe roztwory ciężarowe są okolicznościowo w użyciu przy badaniu pewnych własności fizycznych roztworów wodnych (p. str. 189-190 niżej). Roztwory te zawierają 1 równoważnik gramowy względnie gramocząsteczkę substancji w 1000 g wody.

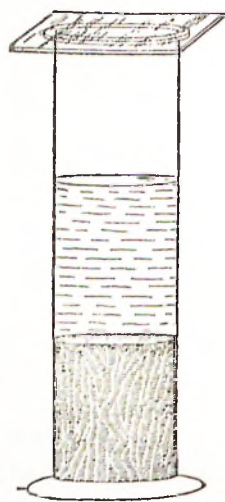
**Gęstość roztworu.** Gęstość albo ciężar właściwy roztworu wodnego są zwykle większe niż wody i w każdym przypadku zmieniają się wraz ze stężeniem. Do celów technicznych określa się stężenie zwykle przez ciężar właściwy. Kupujemy np. roztwór wodorotlenku amonowego »c. wł. 0,88«, zawierający 35% amonjaku, lub kwas siarkowy »c. wł. 1,84«, zawierający 94,8% kwasu.

Ponieważ zwyczajnie roztwór posiada gęstość większą, zużytkowano tę własność do sporządzania roztworów w chemicznych fabrykach. Wytrząsanie wielu ton mieszaniny nie wchodzi wogóle w rachubę, a mieszanie kosztuje. Gdybyśmy ciało stałe umieścili na dnie kadzi pod wodą, utworzyłby się roztwór nasycony w najniższej warstwie wody, a przejście substancji rozpuszczonej do warstw górnych przez dyfuzję, trwałoby miesiące, lub nawet lata. Stąd większa część ciała stałego pozostałaby nierozpuszczona. Jeśli jednak ciało



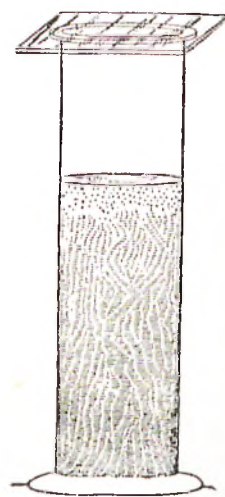
stałe umieścimy na półce blisko powierzchni wody, roztwór opada w dół, a na to miejsce przychodzi świeża woda i odbywa się w ten sposób krążenie. Dzięki temu prostemu urządzeniu, następuje w zadziwiająco krótkim czasie, bez nakładu jakiegokolwiek pracy, rozpuszczenie całego materiału.

**Dyfuzja w roztworze.** Już w poprzednim ustępie wspomniano, że dyfuzja rozpuszczonej substancji w roztworze wodnym jest procesem niezmiernie wolnym. Niemniej, łatwo okazać, że jeśli umieścimy pewną ilość czystego rozpuszczalnika nad stężonym roztworem substancji (ryc. 89), substancja rozpuszczona toruje sobie z wolna drogę w cieczy (ryc. 90), znosząc pierwotny rozdział.



Ryc. 89.  
Roztwór siarczanu miedzi i woda  
(przed dyfuzją).

Z czasem substancja rozpuszczona rozprasza się jednostajnie w całości. Innymi słowy, cząsteczki rozpuszczonej substancji muszą być w roztworze w ożywionym ruchu, mimo że szybkość rozchodzenia się jest bardzo zmniejszona skutkiem gęstego ułożenia cząsteczek rozpuszczalnika, z którymi tamte ustawnie się spotykają. Cząsteczki rozpuszczalnika znajdują się również w szybkim ruchu, jak wynika to z dyskusji własności cieczy w świetle hipotezy kinetyczno cząsteczkowej (str. 138). Staranne rozważenie ostatecznej budowy roztworów okazuje, że w istocie cząsteczki rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, dopóki znajdują się w roztworze nie różnią się charakterystycznym się nie różnią (jak to zwłaszcza widać w przypadku roztworu,



Ryc. 90.  
Roztwór siarczanu miedzi i woda  
(po dyfuzji).

złożonego z dwu ciekłych składników, jak alkohol i woda), a przeto możemy cząsteczki substancji rozpuszczonej w cieczy traktować, jako również znajdujące się w stanie ciekłym. Takie pojmowanie będzie nam, jak zobaczymy, bardzo pomocne w dyskusji innych własności fizycznych roztworów.

**Czy rozpuszczenie jest zmianą fizyczną, czy przemianą chemiczną?** O kwestji tej jeszcze obecnie dyskutuje się wiele wśród chemików (p. str. 28). Panuje ogólny pogląd, że w najprostszych przypadkach, jak rozpuszczenie parafiny w benzynie lub benzenie, proces rozpuszczania się jest czysto fizyczny, i że roztwór zawiera o b a składniki w niezmienionym stanie fizycznym.

Pogląd ten opiera się na fakcie, że przy zmieszaniu dwu składników roztworu w stanie płynnym, nie spostrzega się ani zmian cieplnych, ani objętościowych, wszystkie zaś własności roztworu stanowią średnią własności czystych składników, ściśle tak samo, jak w przypadku mieszanin (str. 5). Jeżeli jedną z substancyj dodano do drugiej, jako

ciało stałe lub gaz, wówczas ciepło pochłonięte lub wydzielone jest praktycznie identyczne z ciepłem, potrzebnem do stopienia tej samej ilości ciała stałego lub ciepłem uwalnianem przy skraplaniu takiej samej ilości gazu. Tego rodzaju roztwory zwiemy *roztworami idealnymi* (p. str. 187).

Z drugiej strony, biorąc wodę, której używa się częściej niż jakiegoś innego rozpuszczalnika, mamy niewątpliwie do czynienia dodatkowo ze zmianami chemicznymi. Przynajmniej sama woda zawsze takiej zmianie ulega. Woda w stanie ciekłym nie jest to poprostu  $\text{H}_2\text{O}$ . Jej własności fizyczne wskazują, że jest to ciecz zasociowana, to znaczy, że między prostymi cząsteczkami  $\text{H}_2\text{O}$  zachodzą w znacznej mierze połączenia w bardziej złożone utwory, o ogólnym wzorze  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Przy rozpuszczeniu jakiegokolwiek substancji, musi ulec zakłóceniu równowaga (str. 139) między różnymi rodzajami cząsteczek:



i utworzyć się jednego rodzaju cząsteczek więcej, a drugiego mniej. Tyle co do przemiany chemicznej samej wody.

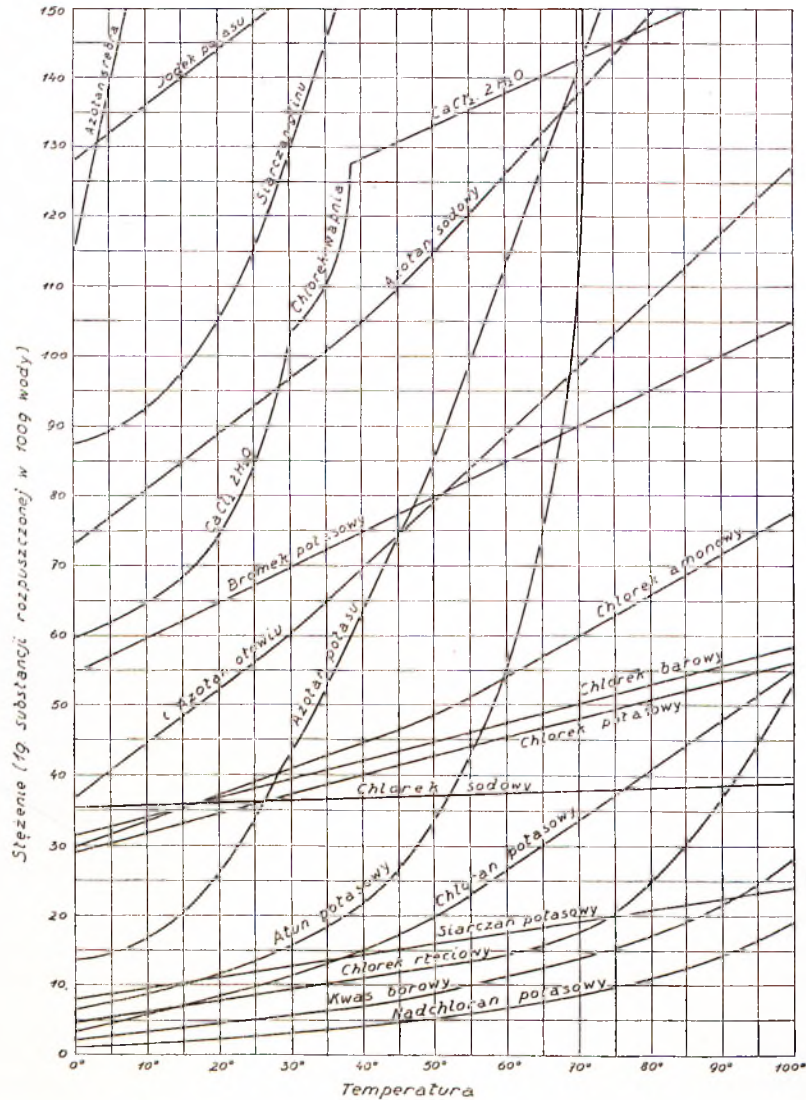
Rozpuszczona substancja w większości przypadków łączy się również częściowo z wodą. Znamy wiele przykładów, w których utworzone tu związki mogą być z roztworu wydzielone, jako wodziany, np.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , lub  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . W innych wypadkach ściśle oznaczenie natury tych związków, obecnych w roztworze, przedstawia często znaczne trudności i nie zdołano dotąd osiągnąć w tej mierze bardziej konkretnych rezultatów. W każdym bądź razie jednak związki, jakiegokolwiek one będą, są rozpuszczone fizycznie w wodzie i można je uważać jako istniejące w roztworze w stanie płynnym, podobnie jak reszta <sup>1)</sup> niezmięnionej substancji rozpuszczonej.

Rozpuszczanie się jest więc zawsze w części procesem chemicznym, a w części tylko czysto fizycznym. Uderzające różnice w rozpuszczalności, wspomniane wyżej (str. 174), można przeto wyjaśnić, opierając się w części na podstawie chemicznej, w części zaś na podstawie fizycznej. Głównym czynnikiem chemicznym jest tworzenie się związków między składnikami roztworów. Im rozleglejsze jest ono, tem naogół większą będzie rozpuszczalność. I tak np. substancje, tworzące z wodą określone wodziany, są najeczęściej bardzo łatwo rozpuszczalne, natomiast substancje, z trudnością w wodzie rozpuszczalne, krystalizują z wodnych roztworów zawsze w stanie bezwodnym. Głównym czynnikiem fizycznym jest stosunek sił spójności między różnymi typami cząsteczek obecnych w roztworze. Np. w przypadku wody i benzenu, cząsteczki wody przyciągają się nawzajem mocniej, niż cząsteczki benzenu. Skutkiem tego cząsteczki benzenu, usiłując wniknąć między cząsteczki wody natrafiają na znaczny opór i będą prawie na pewno wyciśnięte na zewnątrz. Istotnie też te dwie cieczce praktycznie całkiem nie mieszają się z sobą.

**Wpływ temperatury na rozpuszczalność.** Ilość substancji, która się rozpuści w określonej ilości danego rozpuszczalnika, zależy w wysokim stopniu od

<sup>1)</sup> T. zn. ta część substancji rozpuszczonej, która nie połączyła się z wodą na wodziany (przypr. tłum.).

temperatury. Zwyczajnie rozpuszczalność ciał stałych w cieczach rośnie ze wzrostem temperatury. Pomiar można wykonywać metodą wyżej opisaną (str. 175), stosując nadmiar delikatnie sproszkowanej substancji, oraz różne porcje tego samego rozpuszczalnika i ogrzewając kolejno do różnych tempe-



Ryc. 91. Zależność rozpuszczalności soli w wodzie od temperatury.

ratur. Wyniki najkorzystniej jest przedstawiać graficznie. Wykres (ryc. 91) przedstawia krzywe dla kilku pospolitych substancji. Rzędne przedstawiają liczbę gramów bezwodnego związku, rozpuszczonego w 100 g wody. Odcięte przedstawiają temperatury. Z wykresu możemy odczytać od razu stężenie dla każdej temperatury. Np. 400 g wody rozpuszcza 13 g azotanu potasu w tem. 0°



a 150 g w 73°. Wzrost rozpuszczalności jest tu ogromny. Z drugiej strony ta sama ilość wody rozpuszcza w 0° 35,6 g chlorku sodowego, a 39 g w 100°. Różnica ta występuje wyraźnie przy porównaniu krzywych, gdyż krzywa przedstawiająca rozpuszczalność chlorku sodowego tylko nieznacznie wznosi się w górę między 0° i 100°, podczas gdy krzywa azotanu potasu jest bardzo stroma.

Rzadziej zachodzą przypadki, w których rozpuszczalność ciał stałych w cieczach zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Rozpuszczalność wapna gaszonego (wodorotlenku wapniowego  $\text{Ca(OH)}_2$ , używanego do sporządzania wody wapiennej) wynosi 0,175 g w 20° i 0,078 g w 100°. Bezwodny siarczan sodowy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ryc. 92) jest drugim tego przykładem.

Gdy dwie cieczce mieszają się z sobą niezupełnie, wówczas ich wzajemna rozpuszczalność w większości przypadków wzrasta ze wzrostem temperatury. 100 g wody np. rozpuszcza w 0° tylko 8 g fenolu, a 100 g fenolu w tej samej temp. tylko 33 g wody, natomiast powyżej 68,3° obie te cieczce mieszają się z sobą we wszystkich stosunkach.

W niewielu jednak przypadkach rozpuszczalność rośnie z obniżaniem temperatury. Np. 100 g wody rozpuszcza w 30° tylko 5 g eteru, natomiast w 0° rozpuszczalność wzrasta do 13 g.

Rozpuszczalność gazów w cieczach zawsze maleje ze wzrostem temperatury. Łatwo można to zademonstrować, ogrzewając świeżą zimną wodę w zlewce, gdyż wówczas gazy, rozpuszczone w wodzie (pobrane przedtem z powietrza), w miarę zbliżania się do temperatury wrzenia uchodzą bańkami do góry (str. 173).

**Krystalizacja.** Jeżeli rozpuszczalnik został nasycony na gorąco, a rozpuszczona w nim substancja należy do tych, których rozpuszczalność z obniżeniem temperatury maleje, wówczas w miarę oziębiania, po wprowadzeniu do roztworu śladów substancji rozpuszczonej, substancja ta poczyni się z roztworu wydzielać. Ilość wydzielona odpowiada oczywiście tylko *nadmiarowi* ponad tę ilość, jaka jest potrzebna do nasycecia rozpuszczalnika w niższej temperaturze.

Jeśli substancja rozpuszczona jest cieczą, wówczas wydzieli się ona zrazu pod postacią chmury kropelek, skutkiem czego roztwór przyjmie wygląd mleczny. Można to okazać, oziębiając roztwór fenolu sporządzony w gorącej wodzie.

Jeśli substancja rozpuszczona jest ciałem stałym, wówczas wydzielające się cząstki, przyjmują postać *kryształów* (str. 48). Rosną one kosztem substancji rozpuszczonej. Przy wolnym oziębianiu można otrzymać kryształy bardzo wielkie. Natomiast przy nagłym chłodzeniu powstają coraz nowe kryształy i wówczas na spodzie roztworu zbiera się delikatna mączka krystaliczna. Kryształki tej mączki oglądane przez lupę, okazują się równie dobrze rozwinięte, jak kryształy większe. Również przy użyciu roztworu rozcieńczonego można kryształy otrzymać, trzeba jednak przedtem część rozpuszczalnika usunąć. Można to zrobić albo gotując roztwór przez pewien czas, albo pozostawiając

go w szerokiej misce, by na wielkiej powierzchni odbywało się parowanie w zwykłej temperaturze.

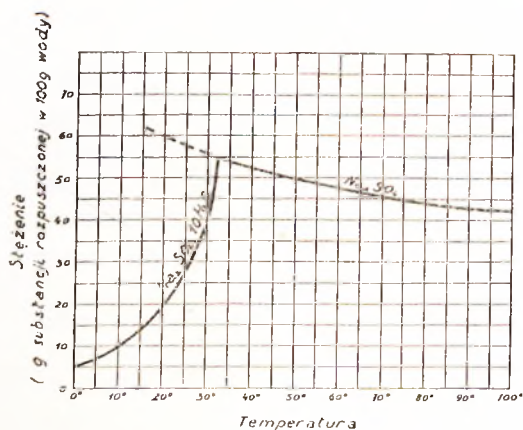
Gdy rozpuszczona substancja tworzy związek z rozpuszczalnikiem (np. wodzian, p. str. 144), który w temp. krystalizacji jest mniej rozpuszczalny od pierwotnej substancji, wówczas kryształy składają się z tego związku.

Można w s z y s t e k rozpuszczalnik wygotować. Wtedy jednak nie otrzyma się nigdy dobrze rozwiniętych kryształów — pozostałość utworzy skorupę, zbudowaną z niedokształconych kryształów.

Gdy substancja jest rozpuszczalna łatwiej w wodzie zimnej, niż gorącej, wywołujemy krystalizację przez podwyższenie temperatury roztworu nasyconego.

**Krystalizacja ze stopu.** W związku z wyżej powiedzianem, musimy zauważyć, że jest jeszcze inna droga do otrzymania kryształów. Polega ona na stopieniu substancji (bez jakiegokolwiek rozpuszczalnika) i pozostawieniu stopu do powolnego ostygnięcia. Gdy część się zestali, wylewamy nagle ciecz pozostałą. Metale i wiele innych topliwych substancji daje w ten sposób dobre kryształy. Również woda, gdy zamarza, wydziela błyszczące heksagonalne kryształy lodu.

**Przesyconie.** Gdy oziębiamy gorący nasycony roztwór w nieobecności kryształów ciała rozpuszczonego, następuje zazwyczaj pewne opóźnienie w pojawieniu się kryształów. Taki roztwór nazywamy *przesyconym*. W większości przypadków kryształy wnet się zjawiają, zwłaszcza gdy roztwór miesza się



Ryc. 92. Krzywa rozpuszczalności uwodnionego i bezwodnego siarczanu sodowego w wodzie.

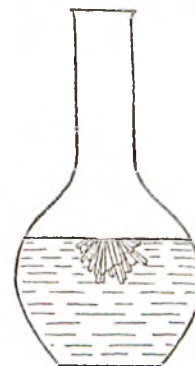
do — 10° a lód się nie pojawia. Stan taki nazywamy *przechłodzeniem*. Wstrząsanie, mieszanie, lub lepiej jeszcze *zaszczepienie* kryształkiem lodu, wywołuje także w tym przypadku krystalizację. Odwrotnego zjawiska nigdy nie zauważono, lód niezmiennie topi się wyraźnie przy 0° pod ciśnieniem atmosferycznym.

lub wstrząsa. Pewne substancje mają jednak dążność do pozostawania w przesyconym roztworze przez nieograniczony przeciąg czasu. Szczególnie trudno dają roztwory przesycione, wodziany siarczanu sodu (sól glauberska  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) i tiosiarczanu sodowego (fotograficzny »hyposiarczan«  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Zawsze jednak dodanie drobnutkiego kryształu substancji (»zanieczyszczenia«) wyzwała krystalizację.

Podobnie, wiele substancji ciekłych nie zawsze krystalizuje od razu po oziębieniu poniżej swego punktu krzepnięcia. Wodę np. można oziębic

Klasyczną ilustrację krystalizacji z roztworu przesyconego można otrzymać nasycając wodę bezwodnym siarczanem sodowym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , np. w  $50^\circ$ , w której to temperaturze 100 g wody rozpuszcza 50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ryc. 92). Usuwamy potem z roztworu jak najstaranniej nadmiar ciała stałego i oziębiamy zwolna np. do  $15^\circ$  w kolbce zatkanej luźno watą. Roztwór zawiera obecnie znacznie mniej siarczanu sodowego ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), niż mógłby w tej temperaturze rozpuścić w zetknięciu z bezwodnym siarczanem sodowym (62 g w  $15^\circ$ , patrz krzywą kreskowaną na wykresie). Roztwór nie może przeto obecnie wydzielać kryształów substancji względem której jest właśnie nienasycony.

Z drugiej strony roztwór zawiera znacznie większą ilość, niż mógłby osiągnąć w zetknięciu z kryształami uwodnionego siarczanu sodowego  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (13 g w  $15^\circ$ ). Jest on przeto silnie przesycony względem ostatniej substancji. Mimo to rozpuszczona substancja w nieobecności kryształu soli uwodnionej nie wydziela się. Roztwór można utrzymać nieograniczony czas bez zmiany. Wprowadzenie jednak najdrobniejszego ulamka kryształu od razu zapoczątkowuje krystalizację, przyczem dodany kryształ tworzy ośrodek błyszczącej masy, złożonej z pęków pierzastych kryształów, które rozprzestrzeniają się ze zdumiewającą szybkością w roztworze.



Ryc. 93.  
Krystalizacja  
z roztworu  
przesyconego.

**Stan metatrwały.** Powyższe zjawisko nie jest w fizyce czemś odosobnionym, lub wyjątkowym. Owszem częste są przypadki, że mimo istnienia warunków potrzebnych do pewnej zmiany fizycznej, zmiana ta spóźnia się lub wogóle nie następuje. W ostatnim przypadku mamy do czynienia ze stanem *metatrwałym* układu.

Wspomniano już, że wodę można z łatwością przechłodzić kilka stopni poniżej  $0^\circ$ , a lód nie pojawia się. Podobnie można wodę ogrzać ponad  $100^\circ$ , a wrzenie nie następuje. Krople wody, zawieszona w pewnym oleju o tej samej gęstości, można ogrzać nawet do  $175^\circ$ , zanim woda zamieni się nagle w parę. Przyczyną tego jest nieobecność pary wodnej, pozostającej w zetknięciu z wodą ciekłą. Podobnie powietrze nasycone parą wodną, można oziębic nie wywołując mgły, jeśli było ono wolne od pyłu.

Wszelki układ, znajdujący się w stanie metatrwałym, może być przemieniony w stan trwały. Wystarcza w tym celu wprowadzenie najdrobniejszych śladów układu bardziej trwałego, którego pojawienie się uległo opóźnieniu.

Zjawiska przesyceń, zwłaszcza tymczasowego, są w chemii nader pospolite. Tu należy prawie każde opóźnione wydzielanie się osadu. Siarczan baru na przykład wydziela się z roztworów rozcieńczonych zawsze zwolna. Tak samo siarka, uwolniona działaniem kwasu z rozcieńzonego roztworu tiosiarczanu sodowego. W ostatnim przypadku, natychmiastowe zobojętnienie zasadą, nie zapobiega ostatecznemu pojawieniu się siarki, z czego wynika, że powodem opóźnienia się nie jest, jak możnaby sądzić, działanie kwasu na roztwór soli.



**Ciepło rozpuszczania.** Proces rozpuszczania w przypadku większości ciał stałych pochłania ciepło, wobec czego roztwór przy rozpuszczaniu się kryształów oziębia się. Naodwrot w procesie krystalizacji zwykle ciepło się wydziela. Np. we wspomnianych wyżej przypadkach  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , podczas krystalizacji tych soli z roztworów zimnych przesyconych podwyższenie temperatury jest dość znaczne.

Fakt ten został zużytkowany przy skonstruowaniu pewnego rodzaju flaszki ogrzewacza. Kauczukowa flaszka ogrzewacza zawiera przesycony roztwór octanu sodowego. W razie, gdy ciepło jest potrzebne, odejmuje się zakrętkę, pociera wewnętrzną ścianę szyjki palcem i znowu zaśrubowuje. Przy pocieraniu dostaje się nieco kryształków z szyjki flaszki do cieczy i tam zapoczątkowuje krystalizację. Flaszka staje się ciepłą i pozostaje taką dość długo. Gdy zaś ostygnie, umieszcza się ją, nie otwierając, w gorącej wodzie, by kryształy rozpuściły się, a po oziębieniu jest znowu gotową do użytku.

Rozpuszczenie kwasu siarkowego w wodzie połączone jest z wydzielaniem się wyjątkowo wielkiej ilości ciepła. Rozpuszczając jedną cząsteczkę gramową czystego kwasu w praktycznie nieograniczonej obj. wody, otrzymujemy 39170 kal. Natomiast rozpuszczenie w wodzie jednej cząsteczki gramowej dziesięciowodnego siarczanu sodowego, pochłania w tych samych warunkach 18760 kal.

W obu powyższych wypadkach wielkość efektu cieplnego zmienia się znacznie wraz ze stężeniem roztworu. Powodem tego są rozległe zmiany chemiczne, które zachodzą podczas procesu rozpuszczania. Przy niektórych solach (p. chlorek miedziowy) efekt cieplny może nawet zmienić znak, gdy roztwór zbliża się do stanu nasycenia. Tego rodzaju roztwory odbiegają oczywiście bardzo daleko od roztworów idealnych, gdyż w przypadku roztworów idealnych ciepło pochłonięte przy rozpuszczeniu cząsteczki gramowej substancji stałej jest bez względu na stężenie identyczne z ciepłem cząsteczkowym topnienia (ciepłem topnienia gramocząsteczki) substancji (str. 179).

Zmiana cieplna, towarzysząca rozpuszczeniu jednej cząsteczki gramowej substancji, w praktycznie nieograniczonej objętości roztworu, tą substancją praktycznie nasyconego jest jak zobaczymy to w dalszym rozdziale, wielkością nader ważną. Znana ona jest jako *ciepło rozpuszczania*.

**Własności fizyczne roztworów.** Własności fizyczne roztworów zależą we wszystkich przypadkach od jego stężenia t. zn. względnych ilości rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Im bardziej stężonym jest roztwór, tem więcej różnią się naogół jego własności fizyczne od własności czystego rozpuszczalnika. Obserwowane zmiany mogą być podzielone na dwie grupy.

Do pierwszej grupy należą zmiany zależne od rodzaju substancji rozpuszczonej. Uderzające są i trudne do wytłumaczenia nieregularne zmiany objętości, towarzyszące rozpuszczeniu. Specyficzność tej grupy zmian dowodzi, że rozpuszczaniu towarzyszą często przemiany chemiczne. Naprzykład 58,5 g chlorku sodowego (objętość 27,5 cm<sup>3</sup>) i 1000 cm<sup>3</sup> wody posiadają, gdy są roz-

dzielone, całkowitą objętość  $10027,5 \text{ cm}^3$ , gdy zaś zmieszamy je, powstały roztwór zajmuje tylko  $10016,5 \text{ cm}^3$ . Roztwór ten jest bardzo rozcieńczony (około  $\frac{1}{2}\%$ ) tak, że kontrakcja  $11 \text{ cm}^3$  jest stosunkowo znaczna. Z drugiej strony  $214 \text{ g}$  chlorku amonowego (objętość  $142,5 \text{ cm}^3$ ) i  $843,5 \text{ cm}^3$  wody posiadają całkowitą objętość  $986 \text{ cm}^3$ , po zmieszaniu zaś dają  $1000 \text{ cm}^3$  roztworu. Tu znów zachodzi rozszerzenie się o  $14 \text{ cm}^3$ . W przypadku roztworu cukru trzcinowego nie zachodzi jednak prawie żadna zmiana objętości.

*Ciepło rozpuszczania* omawiane szczegółowo w ustępie poprzednim jest również własnością nieregularną, zależną całkowicie (dla danego rozpuszczalnika) od rodzaju substancji rozpuszczonej. Inną ważną własność roztworów, dla której wpływ substancji rozpuszczalnej jest specyficzny, przedstawia *przewodnictwo elektryczne*. Czysta woda jest niezmiernie słabym przewodnikiem. Roztwór cukru trzcinowego w wodzie także praktycznie prądu nie przewodzi. Skoro jednak rozpuścimy w wodzie kwas octowy, otrzymujemy roztwór, który przewodzi prąd dość dobrze, a roztwór chlorku sodowego jest już bardzo dobrym przewodnikiem. Znaczeniem tych różnic w zachowaniu się, zajmiemy się później.

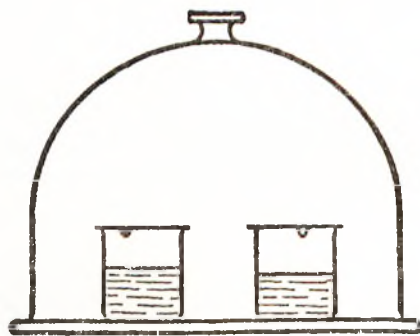
Co do wielu jednak własności roztworów znaleziono, że równe liczby cząsteczek różnych substancji, rozpuszczone w tej samej ilości rozpuszczalnika, powodują te same zmiany. Zmiany te wydają się zależne zasadniczo od przyczyn fizycznych nawet wtedy, gdy roztwory nie są ściśle idealne. Przedyskutujemy je w następnych ustępach w świetle teorii kinetyczno-cząsteczkowej. Przed przystąpieniem do tych ustępów zaleca się studentowi gruntowne przestudjowanie stron 138-140 ze względu na to, że stosunki równowagi między wodą ciekłą i parą wodną tam omówione, mogą być oczywiście rozszerzone na każdą lotną substancję, pozostającą w zetknięciu ze swą parą.

**Prężność par roztworów.** Gdy weźmiemy równe ilości jakiejś lotnej cieczy (np. benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) i rozpuścimy w nich równe ciężary różnych substancji trudnoletnych (np. naftalenu, antracenu, kamfory, trzy substancje organiczne, trudnoletne w temperaturach zwykłych) znajdziemy, że prężności pary otrzymanych roztworów są mniejsze od prężności pary czystego rozpuszczalnika, lecz obniżenia prężności pary są w każdym wypadku inne. Jeśli jednak zamiast równych ciężarów weźmiemy równe ilości cząsteczek (co możemy zrobić, rozpuszczając np.  $1 \text{ gram}$  cząsteczkę każdej substancji w  $1000 \text{ g}$  benzenu), wówczas znajdziemy, że obniżenia prężności pary są we wszystkich wypadkach jednakowe. Prócz tego obniżenie jest proporcjonalne do ułamka z liczby cząsteczek rozpuszczonych przez liczbę wszystkich cząsteczek obecnych w roztworze (*Prawo Raoult'a*). Ten bardzo znamienity fakt objaśnia hipoteza cząsteczkowa w następujący sposób:

Każda cząsteczka na powierzchni czystej, lotnej cieczy ma jednakowe szanse przedostania się do pary, znajdującej się nad cieczą. Skoro jednak do-

damy do takiej cieczy substancji praktycznie nielotnej, otrzymujemy ciecz, w której pewne cząsteczki nie mają dążności przejścia w stan pary, lecz są niejako utwierdzone w stanie ciekłym. Przypuśćmy np. że rozpatrujemy ciecz, w której jedna cząsteczka na każde dziesięć jest nielotna; natężenie gradu cząsteczek, opuszczających ciecz zredukuje się oczywiście o jedną dziesiątą. Równowaga między cieczą i parą nad roztworem ustalić się może tylko wówczas, gdy natężenie gradu cząsteczek pary, wracających do cieczy zredukuje się również o jedną dziesiątą, w przeciwnym razie więcej cząsteczek powracałoby, niż ulatywało. Innymi słowy prężność pary tego roztworu musi być o jedną dziesiątą mniejsza, niż prężność czystego rozpuszczalnika.

Ważną jest uwaga, że rodzaj substancji rozpuszczonej jest tu obojętny, istotnym zaś czynnikiem jest liczba cząsteczek, jaką substancja w roztworze wytwarza. Zyskujemy tu metodę oznaczania ciężarów cząsteczkowych substancji nielotnych. Rozpuszczając o znanym ciężarze taką substancję w znanej ilości stosownego rozpuszczalnika i oznaczając względne obniżenie prężności pary<sup>1)</sup> dowiemy się, jaki ułamek cząsteczek roztworu należy do substancji rozpuszczonej, a stąd możemy obliczyć jej ciężar cząsteczkowy. Wszystkie roztwory wodne okazują prężność pary niższą, niż woda czysta. Substancje przewodzące elektryczność (np. chlorek sodowy) dają obniżenia prężności pary nienormalnie znaczne i niezgodne z przyjętymi dla nich



Ryc. 94. Demonstracja obniżenia prężności pary.

ciężarami cząsteczkowymi. Do tej kwestji wrócimy jeszcze. Jeśli substancja bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, roztwór jej może dawać prężność pary niższą nawet od tej, jaka jest zazwyczaj obecna w atmosferze. Roztwór taki nie będzie parował z otwartego naczynia; przeciwnie, będzie on przyciągał wilgoć z powietrza i powiększał swą masę. Stąd bardzo łatwo rozpuszczalne substancje są zazwyczaj wilgotne, a zostawione na powietrzu, chłoną z niego wilgoć i w tej wodzie się rozpuszczają. Takie zachowanie się zwie-

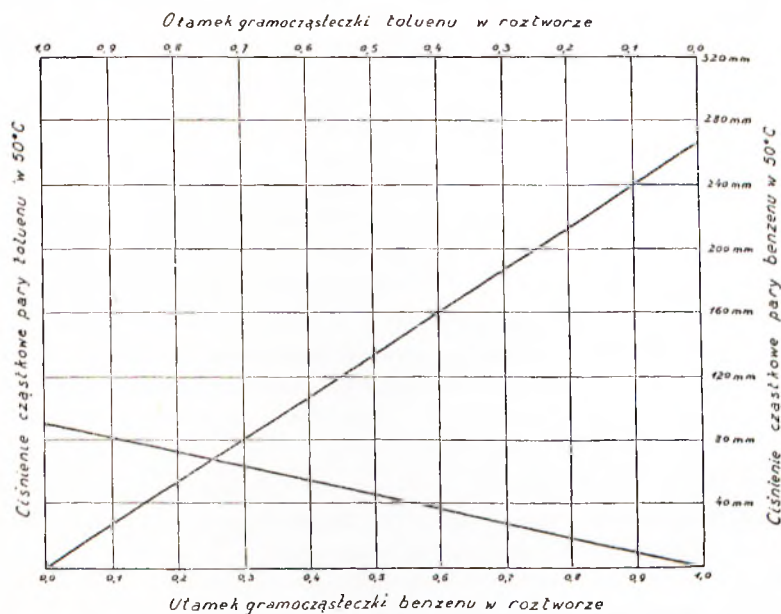
my *rozplywaniem się*. Dobry tego przykład przedstawia wodzian chorku wapniowego  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (str. 180). Zasada tu wyłożona stanie się jasna, gdy wyobrazimy sobie dwa naczynia, z których jedno zawiera czystą wodę, a drugie roztwór wodny, ustawione obok siebie na szklanej płycie i nakryte kloszem (ryc. 94). Obie cieczy wymieniają cząsteczki wody z wilgotnem powietrzem w kloszu, lecz roztwór oddaje wodę słabiej, niż czysta woda (w jednym z naczyń). Skutkiem tego wytworzy się ciśnienie pary większe od tego, które mogłoby być w równowadze z roztworem. Roztwór otrzymywać więc będzie stale więcej cząsteczek wody

<sup>1)</sup> T. zn. stosunek obniżenia prężności pary do prężności pary czystego rozpuszczalnika w tej samej temperaturze (przyj. tłum.).



niż ich wysyła, a przeto objętość jego wzrasta. W ten sposób czysta woda przechodzić będzie stopniowo do roztworu na drodze zamiany w parę, aż przejdzie całkowicie. Gdyby ilość wody była dostateczna, proces odbywałby się tak długo, aż roztwór stałby się nieskończenie rozcieńczony.

**Roztwory idealne.** Pojęcie *roztworu idealnego* (str. 179) jest jednym z tych, które student powinien koniecznie należycie zrozumieć. Najprostszy przypadek idealnego roztworu opisuje prawo Dalton'a ciśnień cząstkowych (str. 94). Dwa składniki roztworu są tutaj w stanie gazowym. Każdy z nich zachowuje się zupełnie tak, jakgdyby drugi był nieobecny, a ciśnienie wywierane przez każdego z nich jest proporcjonalne do jego stężenia.



Ryc. 95. Prawo Raoult'a dla roztworów idealnych. Krzywe ciśnień par benzenu i toluenu dla mieszanin tych dwóch cieczy w 50°. Skład roztworu wyrażony jest w ułamkach cząsteczek. Krzywe są liniami prostymi.

Idealne mieszaniny ciekłe zachowują się ściśle w ten sam sposób. Oba składniki nie oddziałują zupełnie na siebie, co najwyżej tyle tylko, że wywołują wzajemne zmiany stężeń cząsteczkowych. Weźmy np. cylinder, napełniony do połowy mieszaniną benzenu i toluenu (dwa płynne związki węglowe) w stosunku cząsteczkowym, równym jedności. Obecność cząsteczek toluenu nie wpływa na zachowanie się benzenu ani w cieczy, ani w parze. Również zachowanie się toluenu jest zupełnie takie, jak gdyby był on sam jeden obecny. Jeden jest tu jednak bardzo ważny skutek faktu, że w stanie ciekłym jest tylko 50% cząsteczek każdego gatunku. Liczba cząsteczek benzenu, uchodząca w sekundzie z cieczy do pary wynosi tylko połowę tej, jaka uchodziłaby, gdyby ciecz była czystym benze-

nem. Podobnie i liczba cząsteczek toluenu, przechodząca w parę w jednej sekundzie, wynosi połowę tej, jaka byłaby, gdyby ciecz była czystym toluenem. Równowaga między cieczą i parą ustali się oczywiście wówczas, gdy odnośne stężenia par zmniejszą się do połowy. To znaczy, że ciśnienie cząstkowe pary benzenu nad roztworem wynosić będzie połowę tego, które wytwarza czysty benzen, a taksamo ciśnienie cząstkowe pary toluenu nad roztworem wynosić będzie połowę tego, które wytwarza czysty toluen. Ogólniej, ciśnienie cząstkowe pary każdego składnika roztworu idealnego jest proporcjonalne do ułamka cząsteczkowego  $x$  tego składnika w roztworze<sup>1)</sup>. To jest najogólniejsza forma *prawa Raoult'a*. Wyraża ją graficznie ryc. 95.

Gdy tylko jeden ze składników roztworu jest lotnym w zwykłych temperaturach, wówczas powyższe prawo może być wyrażone cokolwiek prościej (str. 185): *Obniżenie prężności pary lotnego rozpuszczalnika po rozpuszczeniu substancji nielotnej, jest proporcjonalne do ułamka cząsteczkowego substancji rozpuszczonej.*

**Znowu ciepło rozpuszczania.** Gdy rozpuszczamy ciało stałe w cieczy, następuje naogół pochłanianie ciepła, a temperatura roztworu opada. Gdy rozpuszczamy w cieczy jakiś gaz, ciepło zawsze się wydziela. Powstający w obu przypadkach roztwór zachowuje się idealnie (stosuje się np. do prawa Raoult'a) tylko wtedy, gdy ciepło rozpuszczania jest identyczne z ciepłem, towarzyszącym zmianie stanu fizycznego, t. j. ciepłem topnienia względnie ciepłem skroplenia. *Musimy zatem uważać oba składniki idealnej mieszaniny ciekłej, jako istniejące w roztworze w stanie płynnym, bez względu na to, jaki ich stan był pierwotnie.* Ostatnia uwaga jest ważna z tego względu, że jeszcze wielu chemików ślania się do starego poglądu, że substancję rozpuszczoną w roztworze rozcieńczonym musi się uważać za istniejącą w stanie gazowym. Pogląd ten został dziś już stanowczo porzucony.

**Roztwory nieidealne.** W bardzo wielu przypadkach zachodzą podczas rozpuszczania niewątpliwie reakcje chemiczne. Zmiany cieplne, towarzyszące takim reakcjom, będą naturalnie wpływały modyfikująco na ciepło rozpuszczania. Powstawanie nowych rodzajów cząsteczek sprawi, że wszystkie nasze obliczenia ułamków cząsteczkowych staną się iluzoryczne i próżno będziemy oczekiwali ścisłej zgodności z prawem Raoult'a. Mimo to znajdujemy całkiem zadowolające stosowanie się tego prawa do pewnych nieidealnych roztworów, dopóki jeden ze składników jest w bardzo wielkim nadmiarze. Ciepłota cząsteczkowa substancji takiej jak cukier np., można oznaczyć z wielkim stopniem dokładności, mierząc obniżenie prężności pary rozcieńczonego roztworu wodnego, mimo że jak wiemy roztwór ten nie jest ściśle idealny (str. 179). Zamiast metody pomiaru obniżenia prężności, stosuje się zwykle w praktyce metody

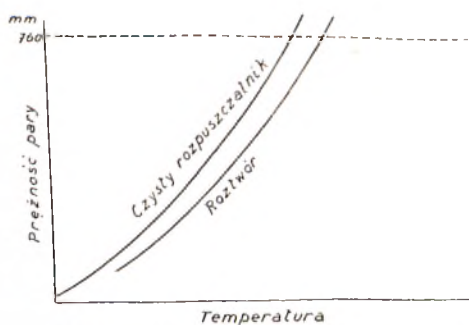
<sup>1)</sup>  $x = \frac{\text{liczba cząsteczek jednego składnika}}{\text{liczba wszystkich cząsteczek roztworu}}$  (przyp. tłum.).

znacznie dogodniejsze pod względem doświadczalnym, oparte na dwu innych własnościach, ściśle wiążących się z obniżeniem ciśnienia pary t. j. podwyższeniu punktu wrzenia (następny ustęp) i obniżeniu punktu krzepnięcia.

**Podwyższenie punktu wrzenia roztworu.** Substancja rozpuszczona obniża prężność pary rozpuszczalnika nie tylko w temperaturze pokojowej, lecz we wszystkich innych również. Np. w  $100^{\circ}$ , 7,5% roztwór chlorku potasu wykazuje prężność pary tylko 734,1 mm, podczas gdy prężność pary samej wody wynosi 760 mm. Obniżenie wynosi 25,4 mm.

*Stąd roztwór musi być ogrzany do wyższej temperatury ( $100,96^{\circ}$ ), zanim zacznie wrzeć.*

Powyższy wniosek można również wyprowadzić na drodze graficznej ryc. 96. Rzędne przedstawiają prężności pary, odpowiadające temperaturom, wyrażonym przez odcięte. Rosną one ze wzrostem temperatury. Pozioma linja kreskowana przedstawia prężność pary równą 760 mm, przy której to prężności każda ciecz musi wrzeć pod normalnem ciśnieniem atmosferycznem. Punkt wrzenia rozpuszczalnika jest to więc ta temperatura, w której jego krzywa prężności pary przecnie się z linją ciśnienia 760 mm. Ponieważ wszystkie prężności pary roztworu są niższe od prężności pary rozpuszczalnika, przeto krzywa prężności pary roztworu leży niżej od krzywej rozpuszczalnika, wznosząc się wzdłuż tamtej w górę. Przecina ona więc również linję 760 mm, lecz w punkcie, położonym dalej na prawo od punktu wrzenia czystego rozpuszczalnika. Ponieważ na krótkich odcinkach krzywe są ze znacznem przybliżeniem linjami równoległymi prostymi, odstępy między punktami wrzenia są ze znacznem przybliżeniem proporcjonalne do odstępów pionowych między krzywami. Innemi słowy *podwyższenia temperatury wrzenia są dla roztworów rozcieńczonych proporcjonalne do obniżeń prężności pary, a przeto i do ułamka cząsteczkowego nielotnej substancji, zawartej w roztworze.*



Ryc. 96. Podwyższenie punktu wrzenia.

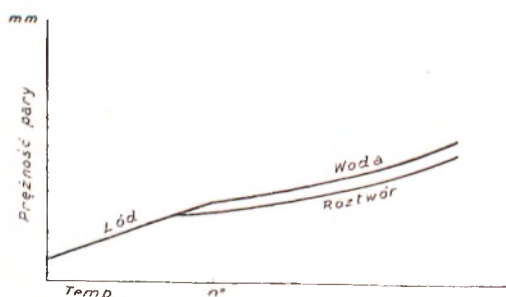
Porównując różne substancje przy użyciu tego samego rozpuszczalnika, znajdujemy dla równych molowych stężeń roztworów substancji równe podwyższenia punktu wrzenia. Np. jeden mol cukru trzcinowego (342 g) lub gliceryny (92 g) rozpuszczone w 1000 g wody podwyższają punkt wrzenia ze  $100^{\circ}$  na  $100,52^{\circ}$  (co do wyjątków, p. rozdział XVII). Skala zaś podwyższeń zmienia się, gdy porównujemy efekty wywołane przez tę samą substancję w różnych rozpuszczalnikach.

Można tedy oznaczyć ciężary cząsteczkowe nielotnych, nieprzewodzących substancji, szukając ciężaru substancji, który rozpuszczony w 1000 g, podwyższyłby punkt wrzenia wody ze  $100^{\circ}$  na  $100,52^{\circ}$ .

**Punkty krzepnięcia roztworów; mieszaniny oziębiające.** Każda czysta ciecz posiada określoną temperaturę, w której krzepnie. Czysta woda np. krzepnie w  $0^{\circ}$  a benzen w  $5,5^{\circ}$ . Krzepnięcie rozcieńczonych roztworów polega zwyczajnie na



wykrystalizowaniu pewnej ilości samego tylko rozpuszczalnika. Obecność obcych rozpuszczonych ciał zapobiega temu marznieniu, wobec czego roztwory krzepną dopiero w temperaturach leżących niżej temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika. Wodę morską np. trudniej zestalić, niż wodę czystą. Lód jednak, powstały z wody słonej, jest wolny od soli. *Punkty krzepnięcia roztworów rozcieńczonych tej samej substancji są, jak stwierdzono, niższe od punktu krzepnięcia, rozpuszczalnika proporcjonalnie do ułamka cząsteczkowego substancji rozpuszczonej<sup>1)</sup>* (p. rozdz. XVII). Można okazać to graficznie (ryc. 97). Rzędne przedstawiają prężności pary, odpowiadające tem-



Ryc. 97. Obniżenie punktu krzepnięcia.

peraturom, oznaczonym przez odcięte. Szybkość z jaką rzędne wzrastają, jest większa dla lodu, niż dla wody, stąd krzywa prężności pary lodu jest bardziej stroma. W  $0^{\circ}$  lód i woda mogą istnieć trwale obok siebie (str. 135). W tym punkcie posiadają one, jak wynika z pomiaru, tę samą prężność pary (4,6 mm). Teoretycznie, gdyby nie miały tej samej prężności pary, nie mogłyby istnieć obok siebie

trwale, gdyż jedna postać z większą prężnością pary parowałaby, a para jej zamieniałaby się w drugą postać, aż w końcu zostałaby tylko jedna postać.

Prężność pary roztworu jest we wszystkich temperaturach niższa od prężności pary wody. Stąd krzywa prężności pary roztworu musi się przeciąć z krzywą lodu poniżej 4,6 mm, zatem także poniżej  $0^{\circ}$ . Innymi słowy lód i roztwór posiadają jednakową prężność pary i mogą istnieć trwale obok siebie, jedynie w temperaturach poniżej  $0^{\circ}$ . Lecz temperatura, w której lód może istnieć trwale obok roztworu jest temperaturą krzepnięcia roztworu, z czego wynika, że temperatury krzepnięcia roztworów muszą być zawsze niższe od temperatur krzepnięcia czystych rozpuszczalników.

Mierząc prężności par roztworu w różnych temperaturach celem stwierdzenia, o ile krzywa dla roztworu leży niżej od krzywej dla wody, a następnie przedłużając krzywą dla roztworu wstecz, otrzymać można graficznie punkt przecięcia się z krzywą lodu, a temsamem punkt krzepnięcia. Bezpośrednie pomiary potwierdzają zawsze wyniki poprzedniej metody.

Ponieważ krzywa lodu jest na małych odcinkach linią prawie prostą, wynika stąd, że obniżenia punktu krzepnięcia są proporcjonalne do obniżenia prężności pary a temsamem także do stężeń roztworów. Dochodzimy w ten sposób do twierdzenia, wypowiedzianego na początku ustępu. Liczbowo: w przypadku wody obniżenie prężności pary o  $\frac{1}{100}$  jej wartości w jakiegokolwiek temperaturze obniża temperaturę krzepnięcia o  $1,05^{\circ}$ . Jeden mol sub-

<sup>1)</sup> Prawo to przedstawia faktyczny stan rzeczy tylko wtedy, gdy substancja, która się wydziela, jest czystym rozpuszczalnikiem; gdy więc nie zawiera substancji rozpuszczonej.

stancji, jak cukru (342 g), lub gliceryny (92 g), rozpuszczony w 1000 g wody obniża temperaturę krzepnięcia z  $0^{\circ}$  na  $-1,86^{\circ}$ . Tak więc tą metodą również możemy oznaczać ciężary cząsteczkowe.

Fakty wyżej przytoczone wyjaśniają także, dlaczego lód posypany solą topi się. Nasycony roztwór soli krzepnie nie weześnie, aż po oziębieniu go do  $-21^{\circ}$  C, dając wówczas drobnoziarnistą mieszaninę lodu i czystego  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , niewłaściwie zwaną *kryohydratem*. Stąd w temperaturach wyższych lód i sól nie mogą istnieć trwale obok siebie. W temperaturach poniżej  $21^{\circ}$  sól nie będzie już topić lodu. Ale chlorek wapniowy, który jest łatwiej rozpuszczalny i wtedy jeszcze spowoduje topienie lodu. Mieszanina lodu i soli dająca temperaturę  $-21^{\circ}$  zwie się *mieszaniną oziębiającą*. Mieszaniny takiej używa się np. do sporządzania lodów.

Topnienie lodu w zetknięciu z solą wyjaśniane bywa niekiedy wpływem ciepła wydzielnego, podczas rozpuszczania się soli. Bezpośrednie jednak doświadczenie wskazuje że ciepło rozpuszczenia soli jest ujemne, a mianowicie 4480 kal. zostaje pochłonięte podczas rozpuszczania gramocząsteczki soli w nadmiarze wody. Faktycznie każda substancja rozpuszczalna, dodana do lodu, daje mieszaninę o temperaturze leżącej poniżej  $0^{\circ}$ . Pod tym względem nie ma różnicy, czy to będzie taka substancja jak kwas siarkowy, który ciepło wydziela, czy też taka jak chlorek amonowy, który ciepło pochłania. Wielkość obniżenia temperatury (poniżej  $0^{\circ}$ ) zależy jedynie od rozpuszczalności substancji, wyrażonej jako liczba cząsteczek, które mogą być w danej ilości wody rozpuszczone. Temperatura opada z powodu ciepła, pochłanianego przy topieniu lodu (ciepło top. 79 kal. na 1 g.), poczem mimo wyższej temperatury otoczenia, temperatura mieszaniny podnosi się tylko bardzo wolno (póki lód jest obecny), gdyż lód i stężony roztwór mogą istnieć obok siebie tylko w dostatecznie niskiej temperaturze.

**Definicja roztworu nasyconego.** By zapobiec *błędnemu mniemaniu*, często spotykanemu musimy tu zauważyć, że rozpuszczanie nie jest procesem wypełniania porów cieczy. Gdyby to było prawdą, wówczas w przybliżeniu jednakowe ciężary różnych substancji znalazłyby pomieszczenie w równych objętościach wody. Tymczasem np. 100  $\text{cm}^3$  wody rozpuszcza 195 g fluorku srebra, jodku srebra zaś tylko 0,00000035 g, choć przestrzeń wolna (jeśli *jest* jakakolwiek taka przestrzeń) jest w obu przypadkach jednakowa.

Do tego samego wniosku dojdziemy, jeśli zważymy, że sól bezwodna i jej różne wodziany, posiadają rozpuszczalności r ó ż n e, mimo że roztwory, które one dają w wodzie, są jednakowe. W  $20^{\circ}$  np. zmieszanie  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  w nadmiarze z wodą daje roztwór, zawierający około 18 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w 100  $\text{cm}^3$  wody. Natomiast w nadmiarze użyty bezwodny siarczan sodowy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w  $20^{\circ}$  daje roztwór zawierający 59 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  w tej samej ilości wody. Orzeczenie »nasycony roztwór siarczanu sodowego« nie posiada zatem określonego znaczenia. Musimy przeto opisywać roztwór, zależnie od przypadku, jako nasycony przez bezwodny albo uwodniony siarczan sodowy.

Przestrzec też musimy czytelnika przed często używaną definicją roztworu nasyconego, jako takiego, który zawiera tyle substancji, ile jej tylko może utrzymać. Rzecz widoczna, że przesycony roztwór utrzymuje więcej. Nasycony w danych warunkach roztwór, jest to taki roztwór, jaki

pozostaje w równowadze w zetknięciu z nadmiarem substancji rozpuszczonej.

W związku z tem możemy uciec się znowu do pomocy hipotezy cząsteczkowej. Gdy substancja (krystaliczna, ciekła lub gazowa) pozostaje w zetknięciu ze swym nasyconym roztworem, a więc w równowadze z nim, muszą się na powierzchni zetknięcia równoważyć dwie przeciwne dążności. Jedną z nich jest dążność cząsteczek substancji do przechodzenia do roztworu, drugą zaś jest dążność cząsteczek do opuszczenia roztworu. Jedną z tych dążności (intensywność gradu cząsteczek, wyrzucanych z powierzchni ciała rozpuszczonego do danego rozpuszczalnika) możemy uważać za stałą. Druga dążność (intensywność gradu cząsteczek, powracających z roztworu na powierzchnię ciała rozpuszczonego) będzie wzrastała w sposób ciągły ze zwiększeniem stężenia cząsteczek rozpuszczonych. Wynika stąd, że obie przeciwne sobie dążności mogą się zrównoważyć, tylko przy pewnym określonym stężeniu roztworu, a mianowicie przy stężeniu roztworu nasyconego. W tym przypadku szybkość, z jaką wracają cząsteczki rozpuszczone w stan nierozpuszczony równa się dokładnie szybkości, z jaką one do roztworu wchodzi. W przypadku roztworów nienasyconych, zawierających mniej substancji rozpuszczonej liczba cząsteczek powracających będzie niedostateczna, a przeto zachodzić będzie dalsze rozpuszczanie, póki albo substancja rozpuszczona całkiem nie zniknie, albo nie zostanie osiągnięte nasycenie. Przy roztworach przesyconych natomiast przeważać będzie liczba powracających cząsteczek i odbywać się będzie osadzanie cząsteczek powracających na powierzchnię ciała rozpuszczonego, póki wreszcie ów nadmiar, znajdujący się pierwotnie w roztworze nie zniknie.

Jeśli jednak w roztworze przesyconym niema wolnej substancji<sup>1)</sup> rozpuszczającej się, wówczas cząsteczki rozpuszczone przebywające w roztworze nie mają dokąd wrócić, niema bowiem powierzchni, na której mogłyby się one osadzić. Zmuszone są one zatem błąkać się ustawicznie w roztworze, straciwszy swą równowagę zupełnie. Przez gwałtowne wstrząsanie lub mieszanie może się nam udać zapoczątkowanie krystalizacji w takim roztworze, lecz jedynym pewnym środkiem, prowadzącym do wytworzenia warunków równowagi, jest zaszczerpienie małym kryształkiem substancji rozpuszczonej.

Rozpuszczalność postaci bezwodnej i uwodnionej w różnych temperaturach, musi być badana każda z osobna, jako rozpuszczalność różnych substancyj. Wyniki muszą dać krzywe odmienne, jako krzywe rozpuszczalności różnych substancyj.

Zanim zwrócimy się ponownie do omówienia krzywych dwu siarczanów sodu (str. 182), musimy zauważyć, że wodziany w obecności swych nasyconych roztworów rozkładają się w określonych temperaturach na postaci bezwodne, lub mniej uwodnione. Nie możemy przeto kontynuować badania rozpuszczalności substancji poza temperaturą, w której przestaje istnieć. Stąd krzywa rozpuszczalności wodzianu w punkcie rozkładu, czyli przejścia, nagle się urywa<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Np. jako ciała stałego (przyp. tłum.).

<sup>2)</sup> Te uwagi odnoszą się do warunków stałych. W praktyce jednak, pracując szybko można zwykle dokonać pomiarów rozpuszczalności także na małym odcinku dziedzinie meta-trwałej, położonej poza punktem przejścia.



Otóż dziesięciowodny siarczan sodowy rozkłada się w 32,4° tak, że jego rozpuszczalność można zmierzyć tylko w granicach od 0° do 32,4°. Rozpuszczalność bezwodn. siarczanu, może być jednak badana aż do 100° i wyżej w razie potrzeby. Poza to można łatwo oznaczyć jego rozpuszczalność także w dziedzinie metatrwałej poniżej 32,4°. Jest tutaj dość czasu do nasylenia roztworu bezwodną solą i zdekantowania płynu przeznaczanego do analizy, zanim wodzian pocznie krystalizować.

Rozpuszczalność dziesięciowodnego siarczanu wzrasta nagle (ryc. 92) między 0° i 32,4° z 5 na 55 części na 100. Rozpuszczalność bezwodnego siarczanu maleje stopniowo od ilości ponad 55 części poniżej 32,4° do 42,5 części przy 100°. Charakter obu substancyj w zakresie rozpuszczalności jest zatem całkowicie różny. Roztwory same dla siebie są, jak wyżej wspomniano, identyczne pod każdym względem, jeśli tylko mają jednakowe stężenie, bez względu czy zostały otrzymane z pomocą jednej, czy też drugiej substancji.

Powróćmy teraz do kwestji należytego użycia wyrazu »roztwór nasycony«. Możemy orzec poprawnie, że roztwór został sporządzony w 20° z uwodnionego siarczanu sodowego i stał się nasycony przy zawartości 18 części siarczanu sodowego na 100 części wody. Nie byłaby to jednak maksymalna ilość siarczanu sodowego, jaką ta sama ilość wody mogłaby zawierać, gdyż, stosując związek bezwodny, można by wprowadzić do roztworu jeszcze ilość równoważną przedłużeniu rzędnej w 20° aż do przecięcia się jej z krzywą dla bezwodnego siarczanu sodowego przy zawartości 59 g. I wtedy nawet nie moglibyśmy być jeszcze pewni, czy woda zawiera już wszystkie siarczany sodowy, jaki mogłaby utrzymać. Można bowiem wyobrazić sobie, że przy użyciu tej substancji w jeszcze innej formie, otrzymałoby się jeszcze większą rozpuszczalność.

Roztwór nasycony, gdy patrzymy na niego poprostu jako na roztwór, nie różni się w niczem od jakiegos innego roztworu. Niema nic szczególnego we własnościach takiego roztworu, jako roztworu, co by odróżniało go choćby w najmniejszym stopniu od roztworu, zawierającego nieco więcej lub nieco mniej substancji rozpuszczonej. W zetknięciu jednak z kryształem substancji użytej do nasylenia znajduje się roztwór nasycony w równowadze, podczas gdy nienasycony roztwór pobiera pewną ilość tej substancji, roztwór zaś przesycony wydziela odrazu ilość, którą zawiera w nadmiarze w stosunku do roztworu nasyconego. Wyrazy nienasycony, nasycony i przesycony nie mają zatem znaczenia, póki nie dodamy, że roztwór jest takim względem takiego a takiego materiału. Wyrazy te odnoszą się do układu, obejmującego również ciało nierozpuszczone, nie zaś tylko sam roztwór.

Bardzo znamiennym jest fakt, że uwodniony i bezwodny siarczan sodowy dają nasycone roztwory o tem samym stężeniu przy 32,4° tak że ich krzywe przecinają się w tym punkcie. To jest temperatura, w której pierwsza substancja zamienia się w drugą. W punktach przejścia, jak ten właśnie, wartości rozpuszczalności, ciśnienia pary i innych własności są zawsze dla obu postaci te same (p. punkty krzepnięcia roztworów).

**Warunki wpływające na rozpuszczalność gazów.** Gdy substancją rozpuszczającą się jest gaz, przepuszczany przez ciecz lub zamknięty nad nią pod określonym ciśnieniem, rozpuszcza się on w cieczy, póki nie zostanie osiągnięta równowaga między rozpuszczaniem się a wydzielaniem, poczem ciecz staje się nasycona gazem, np. tlen (gaz)  $\rightleftharpoons$  tlen (rozpuszczony).

Znaleziono, jak pozwala przewidywać teoria cząsteczkowa, że *stężenie nasyconego roztworu gazu jest proporcjonalne do ciśnienia, pod którym gaz pozostaje (Prawo Henry'ego)*. Prawo Henry'ego jest, jak łatwo zrozumieć, szczególnym przypadkiem prawa Raoult'a, wyprowadzonego szczegółowo wyżej dla roztworów idealnych (str. 187).

Ową równowagę, gaz (gazowy)  $\rightleftharpoons$  gaz (rozpuszczony) można osiągnąć także z drugiej strony, wychodząc mianowicie z roztworu gazu, przyczem

przestrzeń nad roztworem nie zawiera wcale gazu. Gaz opuszcza roztwór, póki szybkość ulatniania się i rozpuszczania nie staną się równe. Wobec tego gaz można usunąć z roztworu całkowicie, przypuszczając przez ciecz gaz obey. Bańki przypuszczonego gazu dostarczają przestrzeni dla gazu ulatniającego się i posiadają przytem znaczną powierzchnię, dzięki czemu proces cały idzie szybko. Potem bańki uchodzą i unoszą z sobą gaz wydzielony tak, że w tym wypadku niema rozpuszczania się powrotnego. Mamy tu przypadek, w którym jedna z przeciwnym dążności została w swem działaniu zniweczona (str. 139).

Rozpuszczalności różnych gazów leżą w szerokich granicach, nawet gdy ich ciśnienia są jednakowe. Jedna objętość wody rozpuszcza w 0° i 760 mm 1300 obj. amonjaku, natomiast zaledwie 0,02 obj. wodoru w tych samych warunkach. W jednej obj. alkoholu w 0° i 760 mm można rozpuścić 17,9 obj. siarkowodoru lub 0,07 obj. wodoru. Prawo Henry'ego opisuje zachowanie się gazów w roztworach nieidealnych wtedy tylko ściśle, gdy gazy znajdują się pod małemi ciśnieniami, lub gdy są trudno rozpuszczalne. Znaczną rozpuszczalność należy przypisać chemicznemu łączeniu się przynajmniej pewnej części gazu z rozpuszczalnikiem, lub działaniu sił spójności między różnemi cząsteczkami. Prawo i wyjaśnienie kinetyczno-cząsteczkowe tego prawa rozważa tylko idealne zachowanie się, polegające na zupełnej niezależności cząsteczek.

Na podstawie hipotezy cząsteczkowej możemy przepowiedzieć, co się stanie, gdy *mieszanina dwu gazów* pozostaje w zetknięciu z rozpuszczalnikiem. Ilość każdego gazu, pozostającego w roztworze musi zależeć od częstości, z jaką cząsteczki każdego gazu uderzają o ciecz, nie zależny zaś od obecności drugiego gazu. Stąd rozpuszczalność każdego gazu jest taka sama, jakaby on miał, będąc sam jeden pod ciśnieniem, równem swemu ciśnieniu cząstkowemu (prawo Dalton'a str. 94). Innemi słowy, każdy gaz posiada takie samo ciśnienie, a przeto tak samą rozpuszczalność, jakaby miał, gdyby sam jeden zajmował całą przestrzeń nad cieczą.

Rozpuszczanie się powietrza w wodzie, jest dobrą ilustracją tej zasady. Nie rozpuszcza się ono jako całość, lecz tlen i azot rozpuszczają się, każdy w stosunku do właściwej sobie rozpuszczalności i ciśnienia cząstkowego.

Łatwo jest na podstawie ostatniego prawa ocenić w przybliżeniu stosunek tlenu do azotu w gazach rozpuszczonych. Przyjmijmy tu, że powietrze ma ciśnienie 760 mm i składa się objętościowo z  $\frac{1}{5}$  tlenu i  $\frac{4}{5}$  azotu. Oddzielne rozpuszczalności gazów przy 760 mm wynoszą 4 wzgl. 2 obj. w 100 obj. wody.

Ponieważ ciśnienia cząstkowe w powietrzu wynoszą  $\frac{1}{5}$  i  $\frac{4}{5}$  atmosfery, ilości istotnie rozpuszczone wynosić będą  $4 \times \frac{1}{5} = 0,8$  tlenu i  $2 \times \frac{4}{5} = 1,6$  azotu w 100 obj. wody. Jeśli zatem wypędzimy rozpuszczony gaz przez gotowanie wody znajdziemy, że zawiera on 33% objętości tlenu, podczas gdy powietrze zawiera tylko 20%.

**Dwa niemieszające się rozpuszczalniki. Prawo rozdziału.** Interesujące zastosowanie powyższych idei znajdziemy w przypadku, który w pracy chemicznej bardzo często spotykamy. Wytrząsając mały kryształek jodu z wodą, zauwa-

żymy, że rozpuszcza się on bardzo nieznacznie, dając ewentualnie nasycony, lecz bardzo rozcieńczony roztwór. W eterze natomiast jod jest znacznie więcej rozpuszczalny. Jeśli teraz wytrząsać będziemy roztwór wodny z dostateczną ilością eteru, większa część jodu przejdzie do eteru i znajdzie się w brzozywej warstwie, która wypłynie do góry. Proces usuwania, praktycznie zupełnego, substancji z jednego rozpuszczalnika i gromadzenia go w drugim zwie się *wyciąganiem* (ekstrahowaniem). Stwierdzamy, że przypadkach wyciągania, rozpuszczalnik nie jest w stanie całkowicie pozbawić drugi, rozpuszczonej w nim substancji. Dochodzi zewszę do równowagi np.  $J_2$  (w wodzie)  $\rightleftharpoons$   $J_2$  (w eterze). Rozdział substancji zachodzi w stosunku do ich rozpuszczalności, w każdym z rozpuszczalników (*prawo rozdziału*). Znalaziono, że każda ilość substancji rozpuszczonej aż do maksymalnej, jaką roztwór może zawierać, rozdziela się w ten sposób, że stosunek stężeń w obu rozpuszczalnikach jest zawsze ten sam, pod warunkiem, że substancja rozpuszczona istnieje w obu rozczynnikach w tym samym stanie cząsteczkowym. W przypadku jodu dzielącego się między wodę i eter, stosunek rozdziału wynosi około 1 : 200.

Zasada ta znalazła zastosowanie w procesie Parkes'a do ekstrahowania srebra ze stopniowego ołowiu, przy pomocy stopionego cynku, jako drugiego rozpuszczalnika. Stosuje się ją dalej do oddzielenia ważnych związków z soków zwierzęcych i roślinnych i do oczyszczania tych związków. Tą drogą otrzymuje się między innymi nikotynę z tytoniu i kokainę z liści koki.

Wodny roztwór jodku potasowego posiada bardzo wielką zdolność rozpuszczania jodu; znajdujemy przeto, że w obecności tej soli eter pozostawia znacznie większą ilość jodu w dolnych warstwach. Część jodu łączy się tu jednak na  $KJ_3$ , wobec czego niema tu roztworu prostego i prawo rozdziału nie stosuje się. Równowagą chemiczną (p. Rozdz. XVI) między jodem wolnym i związanym w warstwie wodnej zajmujemy się później.

*Ćwiczenia.* 1. Podać jeszcze przykłady ograniczonej rozpuszczalności w innych rozpuszczalnikach (str. 175).

2. Ile kwasu fosforowego (str. 144) wzgl. wodorotlenku sodowego potrzeba do sporządzenia 1 litra roztworu normalnego?

3. Wyrzucić stężenia roztworu chlorku amonowego nasyconego w  $0^\circ$  (c. wł. 1,076) i roztworu siarczanu potasowego nasyconego w  $10^\circ$  (c. wł. 1,027), według określeń dla roztworów normalnych (str. 177, 180).

4. Wyrzucić stężenie 5%-owego roztworu wodnego kwasu fosforowego (c. wł. 1,027) według określeń dla roztworów normalnych względnie molowych.

5. Wyjaśnić, dlaczego sproszkowanie i wstrząsanie przyspieszają rozpuszczanie się ciała stałego.

6. Odczytać z krzywych (str. 180) rozpuszczalność azotanu potasu w  $15^\circ$ , chlorku potasowego w  $30^\circ$  i chloranu potasowego w  $45^\circ$ . Jaka jest szybkość wzrostu rozpuszczalności tych soli ze wzrostem temperatury?

7. W którym miejscu kadzi napełnionej wodą, należałoby wprowadzać amonjak gazowy, żeby bez najmniejszego wysiłku wodę nasycić? C. wł. roztworu nasyconego wynosi 0,88.



8. Podać dwa sposoby rozdzielenia mieszaniny, złożonej z zawiesiny stałej i cieczy (str. 173).

9. W jaki sposób należy postąpić przy wywabianiu plam: (a) z tłuszczu (b) z cukru (c) z cukru i tłuszczu (d) pokostu?

10. W jaki sposób można rozdzielić mieszaninę 5 g kredy i 5 g chlorku potasu (str. 15)? Wyjaśnić, w jaki sposób można obie substancje wyodolnić.

11. Czy możnaby sporządzić (a) stężony roztwór wodny kredy, (b) nasycony roztwór kredy?

12. Jaka ilość stałej substancji wydzieli się, jeśli nasycić 200 g wody w 70° (a) solą (b) azotanem potasu, a potem oziębć klarowną ciecz do 20°?

13. Jakiej wody należy użyć, zimnej czy gorącej, żeby otrzymać możliwie stężony roztwór wody wapiennej?

14. Wyjaśnić dlaczego woda gotowana ma cokolwiek inny smak, niż woda wodociągowa nie gotowana (str. 140).

15. Jaki jest ciężar cząsteczkowy nielotnej substancji, jeśli 100 g tej substancji rozpuszczonej w 1000 g benzenu obniża ciśnienie pary z 74,8 na 68,0 mm? Zastosować (prawo Raoult'a str. 185).

16. Wyjaśnić dlaczego węgiel potasu w powietrzu wilgotnem wilgotnieje, a w końcu rozplywa się. Jak należy zabezpieczyć chlorek wapniowy przed zwilgotnieniem?

17. Jaki jest ciężar cząsteczkowy substancji (str. 189) jeśli 52 g rozpuszczone w 1000 g wody daje roztwór wrzący w 100,26°?

18. Jaki jest ciężar cząsteczkowy substancji, jeśli 68,5 g tej substancji, rozpuszczone w 500 g wody, daje roztwór krzepnący w — 1,86°?

19. Wyjaśnić dlaczego ogrzewacz z octanem sodowym może być użyty ciągle na nowo. Gdzie jest źródło ciepła wydawanego za każdym razem, gdy jest on w użyciu?

20. W jaki sposób możnaby wykazać, że woda morska jest roztworem, a nie czystą substancją, gdyby nie wolno było odparować jej do suchości?

21. Wyrazić prawo Henry'ego (str. 193) przez określenie objętości gazu, rozpuszczających się pod różnymi ciśnieniami?

22. Jaka objętość siarkowodoru rozpuści się w 20 obj. alkoholu w 0° i 760 mm, jeśli rozcieńczymy go 10-cio krotną objętością wodoru? Określić objętość w stosunku do objętości czystego gazu.

23. W jakim stosunku rozpuściłby się tlen i azot, gdybyśmy wygotowali powietrze z wody i wyklócili je ponownie z wodą?

24. Gdy roztwór bardzo łatwo rozpuszczalnej substancji, jak chlorek cynku, odparowujemy do suchości na łaźni wodnej, ulatnianie się ostatnich porcji rozpuszczalnika jest znacznie wolniejsze, niż pierwszych. Dlaczego?

25. Ile należałoby odważyć: (a) NaCl (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O (d) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O celem sporządzenia 500 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  N roztworu?

26. Nasycone w 18° roztwory chlorku talawego TlCl, bromku talawego

TlBr i jodku talawego TlI zawierają w 1 litrze 0,304 g wzgl. 0,042 g wzgl. 0,056 g. Określić normalność tych roztworów.

27. Molowa rozpuszczalność jodku srebra w wodzie przy 25° jest  $1,5 \times 10^{-8}$ . Wyrazić tę wartość najpierw w g na litr. Następnie obliczyć, ile atomów srebra obecnych jest w 1 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu. Czy jodek srebra jest w wodzie »nierozpuszczalny«?

28. Jakie jest stężenie wyrażone w stosunku do »normalnego« roztworu wodorotlenku wapniowego, nasyconego (a) w 20° (b) w 100°? (str. 181 pominąć odstępstwa gęstości od jedności). 200 cm<sup>3</sup> roztworu nasyconego w 20° ogrzano do 100° i przesączono. Ile substancji stałej pozostało na sączku?

29. Ile bezwodnego siarczanu sodowego należy dodać do 500 g wody w 75°, by otrzymać roztwór nasycony (str. 182)? Jaka ilość soli pozostanie w roztworze po oziębieniu go do 10° i zaszczerpieniu kryształkiem dziesięciowodnej soli? Ile dziesięciowodnego siarczanu wykrystalizuje?

30. Sprawdzić w związku z ryc. 95, że całkowite ciśnienie pary nad roztworem da się przedstawić linią prostą, łączącą ciśnienia pary obydwu czystych składników.

31. Wzięto dwie rurki barometryczne. Do próżni nad rtęcią wprowadzono w jednej kilka cm<sup>3</sup> eteru, w drugiej kilka cm<sup>3</sup> stężonego roztworu naftalenu w eterze. Co zauważono? Wyjaśnić.

32. Obliczyć obniżenie ciśnienia pary dla roztworu 100 g dwufenylu C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> w 1000 g benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> w 20°. Ciśnienie pary benzenu w 20° jest 74,8 mm, dwufenyl w 20° jest praktycznie nielotny, a roztwór jest idealny.

33. Wyjaśnić dlaczego tylko bardzo łatwo w wodzie rozpuszczalne substancje rozpływają się na powietrzu w zwyczajnych warunkach.

34. Wykazać, że jeśli powietrze jest prawie nasycone parą wodną (np. w dnie mgliste), wówczas nawet mniej rozpuszczalne substancje zaczynają się rozpylać.

35. W 1840 Dalton ogłosił o swoim odkryciu, że sole nie posiadają w roztworze aż do punktu nasycenia żadnej objętości. »Sól« oświadcza on »wchodzi w pory wody. Woda i materja stały się w całości takie same, jak woda sama dla siebie. Fakt ten jest nowy dla mnie i jak sądzę, dla innych. Jest to największe odkrycie obok teorii atomistycznej, jakie znam«. Co w bieżącym rozdziale wskazuje, że Dalton był (a) bardzo niewprawnym eksperymentatorem i (b) niezawsze poprawnym w swych wnioskach.

36. Z podanych tu dat, wykreślić krzywe rozpuszczalności chromianu wapnia i różnych jego wodnianów w wodzie. Rozpuszczalności wyrażone są w gramach substancji, rozpuszczonej na 100 gr wody jak na str. 180.

T (°C)	0	18	30	50	75	100
CaCrO <sub>4</sub>	4,5	2,32	1,96	1,12	0,75	0,42
CaCrO <sub>4</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	7,3	4,8	3,9	1,63	1,05	0,81
CaCrO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	13,0	10,6	9,5	7,2	4,8	3,2
CaCrO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O (rombowy)	10,9	11,5	11,6			
CaCrO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O (jednosk.)	17,3	16,7	16,5			

Przedyskutować pokrótce znaczenie krzywych.

37. Następująca tabela przedstawia dane rozpuszczalności w układzie fenol-woda (str. 181).

T °C	10	20	30	40	50	60	65	68,3
g fenolu na 100 g (warstwy wodnej)	7,5	8,3	8,8	9,6	12,0	16,7	21,9	33,4
warstwy fenolowej	75	72,5	69,8	66,9	62,7	55,4	49,2	33,4

Wykreślić krzywą, biorąc za rzędne temperatury, a za odcięte g fenolu w 100 g roztworu.

38. Mieszaniny bromku propylenu  $C_3H_6Br_2$  i bromku etylenu  $C_2H_4Br_2$  w 85° wykazują następujące ciśnienia pary każdego składnika:

Ułamek molowy $C_2H_4Br_2$ w mieszaninie	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Ciśnienie cząstkowe $C_2H_4Br_2$ w mm	0	34,4	69,0	102,5	147,8	172,6
Ciśnienie cząstkowe $C_3H_6Br_2$ w mm	128,0	102,8	76,0	50,9	25,6	0

Wykreślić krzywe ciśnień cząstkowych dla obu składników, a także krzywą ciśnienia całkowitego dla mieszaniny. Czy roztwory są idealne?

39. Przy dodawaniu manitu do wody otrzymano następujące obniżenia temperatury krzepnięcia

g manitu w 1000 g wody	4,095	9,178	21,80	49,33	99,43
Obniżenie p. krzep. °C	0,0417	0,0931	0,2225	0,505	1,019

Nakreślić krzywą i przedłużyć ją do  $-1,86^\circ$ . Jaki jest w przybliżeniu ciężar cząsteczkowy manitu? Skład procentowy manitu wynosi węgla 39,55%, wodoru 7,75%, tlenu 52,70%; wyprowadzić jego wzór cząsteczkowy.

40. Podwyższenia punktu wrzenia otrzymane przy rozpuszczaniu glukozy w wodzie były następujące

g glukozy na 1000 g wody	41,4	92,0	194,0
Podwyższenia punktu wrzenia °C	0,122	0,270	0,573

Wykreślić krzywą i wyznaczyć z niej przybliżony ciężar cząsteczkowy glukozy. Jej skład procentowy wynosi węgla 39,98%, wodoru 6,72%, tlenu 53,30%; znaleźć wzór cząsteczkowy.



## ROZDZIAŁ XIII.

### CHLOROWODÓR I WODOROTLENEK SODOWY.

Już kilkakrotnie mieliśmy sposobność wspomnieć o zwykłej soli czyli chlorku sodowym  $\text{NaCl}$ . Jest to jedna z najpospolitszych chemicznych substancyj. W wielkich ilościach używa się jej w gospodarstwie domowym do gotowania i sporządzania mieszanin oziębiających. W jeszcze większych ilościach służy ona do wyrobu sody, sody żrącej i mydła, do których dostarcza potrzebnego sodu. Służy dalej do konserwowania ryb, oraz innych środków spożywczych. Dostarcza także chlora, używanego do bielenia i odkażania wody do picia. Zajmiemy się tu najpierw solą, jako materiałem wyjściowym do fabrykacji chlorowodoru i wodorotlenku sodowego, a przy tej sposobności wyłożymy w tym rozdziale bardziej szczegółowo własności tych dwu bardzo ważnych substancyj.

**Otrzymywanie chlorowodoru  $\text{HCl}$  ze soli.** Gdy puścimy na zwykłą sól na miseczce kilkanaście kropel technicznego stężonego kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) następuje gwałtowne burzenie się. Świadczy to o powstawaniu na soli baniek gazu, które wznoszą się następnie przez warstwę kwasu do góry i pękają. Sam gaz jest niewidoczny, jeśli jednak chuchniemy na zawartość miseczki powstanie ciężka mgła. Przyczyną tego jest skroplenie się pary wodnej (z oddechu) na kropelki wody, w których gaz się rozpuszcza. Mgła składa się w rzeczy samej z kropelek roztworu chlorowodoru ( $\text{HCl}$ ) w wodzie, zwanego *kwasem solnym*.

Najłatwiej otrzymywać chlorowódor na małą skalę, puszczać z wkraplacza kwas siarkowy (stężony) na sól zawartą w kolbie (ryc. 98). Gaz wyprze wkrótce wszystkie powietrze z kolby i wyjdzie przez rurkę wylotową. Łącząc tę ostatnią z rurką *U*, zawierającą nieco wody, zauważymy, że uchodzący gaz rozpuszcza się w wodzie.

Jeśli użyjemy materiałów w należytych stosunkach, wówczas po ukończeniu reakcji pozostanie w kolbie białe ciało stałe, różne od soli poprzedniej, zwane kwaśnym siarczanem sodowym  $\text{NaHSO}_4$ . Część jego będzie może rozpuszczona

w tej drobnej ilości wody, którą pierwotnie zawierał techniczny kwas siarkowy. Na podstawie danych wzorów dochodzimy do równania:

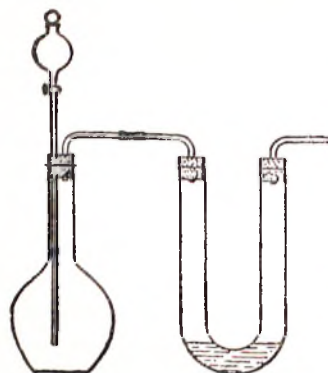


nie wymagającego dalszego uzgodnienia (stosujemy w równaniach strzałkę skierowaną do góry dla zaznaczenia, że substancja, przy której strzałka stoi, usuwa się sama z obrębu reakcji, uchodząc w postaci gazu).

Opisana reakcja zachodzi w praktyce laboratoryjnej. Przy dwa razy większym stosunku ciężarowym soli i wysokiej temperaturze zachodzi druga reakcja:



i pozostaje siarczan sodowy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tej drugiej reakcji używa się w Europie do wytwarzania przez



Ryc. 98. Otrzymywanie chlorowodoru.

ogrzanie w piecach, siarczanu sodowego, z którego potem wyrabia się węglan sodowy. Chlorowódor przechodzi przez wieżę, w której ścieka woda po kawałkach koksu i tam się w niej rozpuszcza.

**Inne sposoby otrzymywania chlorowodoru.** Chlorek sodowy w ostatniej reakcji można zastąpić chlorkami innych metali i wszystkie one dawać będą wolny chlorowódor. Zwykłą sól stosuje się jednak najczęściej, gdyż z chlorków jest ona najtańszą.

Choć teoretycznie każdy kwas dostarczyć może potrzebnego wodoru, i uwalniać chlorowódor, żaden kwas jednak nie działa w praktyce tak dobrze, jak kwas siarkowy. Niektóre jak kwas fosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$  działają za wolno, ponieważ nie tak łatwo wtedy rozpuszcza się chlorek sodowy. Inne, jak kwas fluorowodorowy  $\text{HF}$  są za lotne i ulatniają się będą kosztem ciepła reakcji obok chlorowodoru. Inne znów, jak kwas azotowy  $\text{HNO}_3$ , reagować będą chemicznie z chlorowodorem. Inne wreszcie, jak kwas jodowodorowy  $\text{HI}$ , mogłyby być użyte tylko w postaci roztworów wodnych, a woda rozpuszczałaby wytwarzany chlorowódor, uniemożliwiając jego ulatnianie się z naczynia. Poza tem, wszystkie inne kwasy są znacznie droższe, niż kwas siarkowy.

Stosując różne chlorki przy użyciu tego samego kwasu, zauważymy, że szybkości reakcji są bardzo różne. Z niektórymi chlorkami chlorowódor wytwarza się obficie, bez pomocy ciepła. Przy użyciu zaś innych trudno nawet okazać, że chlorowódor wogóle się wytwarza. Nie powinniśmy jednak zanadto pospiesznie przypuszczać, że przyczyną tego jest większe chemiczne powinowactwo w jednym przypadku, niż drugim. Bardziej dokładne doświadczenia wykazują, że łatwiej rozpuszczalne chlorki dają z reguły reakcję energiczniejszą, niż chlorki trudniej rozpuszczalne (str. 215). Chlorek amonowy przy użyciu kwasu siarkowego należy do pierwszej kategorii, podczas gdy chlorek rtęciowy z tym samym kwasem do drugiej.

**Reakcja kwasu siarkowego z solą ze stanowiska teorii cząsteczkowej.** Kto używa opisanych metod do otrzymywania chlorowodoru bez zastanowienia, nie domyśla się nawet, jak złożonym jest mechanizm, dzięki któremu wyniki swe osiąga. Środki są tu na pozór bardzo proste. Mimo to mechaniczna strona procesu, gdy się ją odsłoni, jest nader ciekawa i zajmująca. Pojedynczy fakt okaże nam możliwości w nim ukryte.

Jeśli weźmiemy nasycony roztwór kwaśnego siarczanu sodowego i dodamy do niego stężonego kwasu solnego (stężonego roztworu chlorowodoru w wodzie) powstanie odrazu obfity osad. Składa się on z drobnutkich kostek chlorku sodowego:



(Strzałkę wskazującą w dół, stosujemy w równaniach dla zaznaczenia, że substancja, przy której strzałka stoi, usuwa się sama z reakcji w postaci osadu). Łatwo zauważyć, że ostatnia reakcja jest ściśle odwrotnością reakcji (1), a mimo to zachodzi z jednakowo dobrym skutkiem. W istocie też omawiana reakcja chemiczna jest nie tylko *odwracalną* (str. 142), lecz nawet dałaby się zasadniczo doprowadzić do końca w *obie* strony. Tylko wobec wielkiego nadmiaru wody, wystarczającego do utrzymania w roztworze tak chlorowodoru, jak całej soli, zatrzymuje się ona w pośrodku swego biegu i staje się bezwartościową dla osiągnięcia użytecznej przemiany w jednym lub drugim kierunku:



Jeśli w reakcji, która jest odwracalną, produkty pozostają dokładnie zmieszane ze sobą i równie dobrze dla siebie dostępne, jak były substancje wyjściowe, reakcja pomiędzy nimi niweczyć będzie ustawicznie pracę reakcji, odbywającej się naprzód (wytwarzającej właśnie te produkty). W takim przypadku reakcja musi się zatrzymać i zatrzymuje się, choć dokonała się wówczas tylko w części; nie miało to jednak miejsca przy reakcjach (1) i (2). Zbadamy teraz, z jakich powodów nie ustały przedwcześnie obydwie te reakcje.

W reakcji (1) sól rozpuściła się w pewnym stopniu w kwasie siarkowym  $\text{NaCl}$  (stały)  $\rightleftharpoons$   $\text{NaCl}$  (rozp.) i w ten sposób w ścisłym kontakcie obu rodzajów cząsteczek, w powstałym roztworze, wytwarzały się produkty  $\text{HCl}$  i  $\text{NaHSO}_4$ . Chlorowódor, praktycznie nierozpuszczalny w kwasie siarkowym, bezpośrednio po utworzeniu, uchodził:  $\text{HCl}$  (rozp.)  $\rightleftharpoons$  (gaz). W ten sposób odwrotna reakcja została prawie zupełnie uniemożliwiona, a podwójna wymiana zaszła praktycznie do końca. Gdy bowiem wszystkie kwaśny siarczan sodowy jest na dnie kolby, a przeważna część chlorowodoru znajduje się w przestrzeni nad nim, zachowują się oba produkty, jakby były w oddzielnych naczyniach, o ile chodzi o wydajną reakcję między nimi. Ten sposób postępowania, w którym wodę celowo wykluczono, stanowi przeto metodę otrzymywania chlorowodoru.

Z drugiej strony w reakcji (2), chlorowódor wzięto w roztworze wodnym i zmieszano ze stężonym roztworem kwaśnego siarczanu sodowego. Kwas trzymany był więc ciągle w pełnym zetknięciu z kwaśnym siarczanem sodowym. Miał on w tym przypadku wszelką łatwość reagowania z tym ostat-



nim, natomiast nie miał szans ulotnienia się. Każda cząsteczka jednej substancji mogła dosięgnąć z równą łatwością jedną z cząsteczek drugiej substancji. Prócz tego wytworzony skutkiem ich aktywności chlorek sodowy niezbyt rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym (daleko mniej niż w wodzie), a przeto usuwa się jako osad:  $\text{NaCl (rozp.)} \rightleftharpoons \text{NaCl (stały)}$ . Lecz jest to prawie to samo, co gdyby uchodził on jako gaz. Większa część soli przeszła zatem w stan stały. W tym stanie nie jest ona już więcej zdolna do wydatnego reagowania, cząsteczka na cząsteczkę, z drugim produktem t. j. kwasem siarkowym. Stąd reakcja odwrotna jest za słaba, by przeszkodzić postępowi reakcji pierwszej. W ten sposób reakcja (2) przedstawia prawie równie doskonałą drogę do uwolnienia kwasu siarkowego, jak (1) do uwolnienia chlorowodoru.

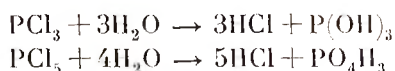
Powyższa dyskusja miała na celu objaśnienie przesunięcia równowagi chemicznej, a zarazem metody otrzymywania chlorowodoru. Rzuci ona jednak także interesujące światło na kwestję *powinowactwa chemicznego*. Rozważając reakcję (1) samą w sobie, moglibyśmy mniemać, że chlorowódor tworzy się dlatego, że powinowactwo wodoru (H) jest większe do chloru (Cl), niż do rodnika siarczanowego ( $\text{SO}_4$ ). Lecz gdybyśmy tak uczynili, wówczas na zasadzie reakcji (2) zmuszeni byłibyśmy w podobny sposób do przyjęcia, że przewaga powinowactwa jest właśnie odwrotna. W istocie nie można na podstawie tych reakcji wyciągnąć wniosku co do względnego powinowactwa. Wpływy powinowactwa są tu w zupełności podporządkowane wpływom czyste mechanicznego czynnika (str. 115), zawisłego od rozpuszczalności.

Fałszywe mniemanie, że kwas siarkowy okazuje się przez tę reakcję »mniejszym« od kwasu solnego, porzucone zostało w nauce przed pół wiekiem. Utrzymuje się ono jednak w podmiejskich ośrodkach chemicznych zadziwiająco wytrwale. Dość osobliwy jest przytem fakt, że prawdziwy stosunek pod względem aktywności jest właśnie odwrotny.

**Wydzielanie się osadu.** Gdy rozpuścimy w wodzie dwie substancje oddzielnie, a następnie zmieszamy roztwory ze sobą, reakcje chemiczne, jakie wówczas między rozpuszczonymi substancjami zachodzą, stają się często widoczne. Jeśli jeden z produktów jest niezbyt rozpuszczalny, wówczas może powstać przesycony roztwór (str. 182). Substancja ta staje się z reguły bezpośrednio widoczna, jako delikatny proszek, zwany *osadem* (por. str. 24). Zawieszony w cieczy osad szybciej lub wolniej opada zależnie od stopnia rozdrobnienia, pozostawiając roztwór czysty. Równanie (2) w poprzednim ustępie przedstawia przykład takiej reakcji.

Często można rozpoznać osadzony produkt na zasadzie jego wyglądu fizycznego, wobec czego tego rodzaju działanie służy jako reakcja rozpoznawcza dla jednej z pierwotnych substancji. Wskazówką co do tego może być najpierw barwa osadu, a następnie stopień jego rozdrobnienia, według którego odróżniamy osady *galaretowate, serowate, proszkowate i krystaliczne*. Wydzielanie się osadu, zwłaszcza w dwóch pierwszych przypadkach jest tak nagłe, że brak czasu na utworzenie się kryształów, a przeto produkt jest bezpostaciowy (p. str. 51).

**Inne reakcje powstawania chlorowodoru.** Istnieje jeszcze inny ważny rodzaj reakcyj, nie używanych wprawdzie nigdy do otrzymywania chlorowodoru na wielką skalę, przy których jednak ten związek powstaje. Gdy woda działa na chlorki metaloidów, jak siarka, fosfor i jod, zachodzi podwójna wymiana (str. 25). Ponieważ jedną z substancyj działających, jest tu zawsze woda, nazwany został ten rodzaj reakcyj — *podwójnej wymiany przy uczestnictwie wody* — *hydrolizą* (greckie ὕδωρ = woda; λύσις = rozdzielenie). Gdy np. nalejemy nieco wody na jeden z chlorków fosforu, powstaje chlorowodór. Obok tego, trójchlorek daje kwas fosforawy, a pięciochlorek kwas fosforowy:



Woda dzieli się na rodniki H i OH, poczem pierwszy łączy się z bardziej czynnym metaloidem substancji (Cl w  $\text{PCl}_3$ ), a wodorotlen z drugim.

Dysocjacja jest to odwracalny rozkład jednej substancji na dwie lub więcej (str. 142). Hydroliza jest zwykłą podwójną wymianą (p. str. 206), w której woda jest jedną z substancyj reagujących. Mimo to zwana bywa uporeczywie przez wielu pisarzy *dysocjacją hydrolityczną*. Cały rozdział możnaby poświęcić pomysłowości, z jaką chemicy ponazywali fałszywie wiele rzeczy, z którymi mają do czynienia. Być może, że jest to przeżytek zwyczajów alchemików, którzy celem ukrycia swych sekretów przed niepowołanymi poszukiwaczami wiedzy, oznaczali swe materiały nazwami ciemnymi i symbolicznymi. Ważne fakty i zasady zostały skrzętnie poznaczone etykietami zwodniczych tytułów: woda krystalizacyjna, mimo że nie więcej ma ona do czynienia z krystalizacją, jak barwa, gęstość, lub jakakolwiek inna własność fizyczna; roztwór przesycony, mimo, że jako roztwór jest taki sam, jak każdy inny; działanie mas, choć nie ma nic wspólnego z masą, lecz odnosi się całkowicie do stężenia; mocny kwas, co dotyczy jego aktywności, nie zaś odporności; stosunki odwrotne (str. 40) prawo, w którym odwrotności liczb nie odgrywają najmniejszej roli i tak dalej. Tu znowu jest sposobność pomieszczenia hydrolizy z dysocjacją elektrolityczną i początkujący nigdy nie zawaha się z niej skorzystać. Hydrolityczna podwójna wymiana byłaby nazwą poprawną, lecz nieco niezgrabną.

Gdy potrzebny jest ciągły strumień chlorowodoru, umieszczamy najczęściej w kolkbie stężony kwas solny, a do niego wpuszczamy kroplami z wkraplacza stężony kwas siarkowy. Chlorowodór jest trudniej rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie siarkowym niż w wodzie i uchodzi.

**Własności fizyczne.** Chlorowodór jest gazem bezbarwnym. Posiada smak kwaśny i ostrą woń. W małych ilościach działa drażniąco, lecz nie trująco.

Gęstość ( $\text{H}_2 = 1$ )	18,23	Temp. kryst. + 52°
Ciężar 22,4 l.	36,73 g	P. wrz. — 83,7°
Rozp. w wodzie (0°)	50300 obj. w 100	P. top. — 110°

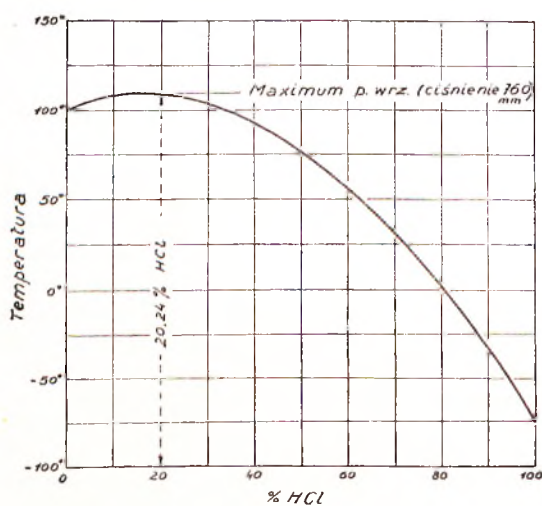
Gaz jest o jedną czwartą cięższy od powietrza. W wodzie rozpuszcza się niezmiernie łatwo. Roztwór nasycony w 15° zawiera blisko 43% gazu na wagę. Stężony kwas solny techniczny zawiera około 35%. Gaz gdy zetknie się z powietrzem, z powodu swej wielkiej rozpuszczalności i małej prężności pary swego roztworu (str. 185), kondensuje się z wilgocią powietrza na mgłę kropelek kwasu solnego. Niezmierną jego rozpuszczalność, zademonstrować można

»doświadczeniem z fontanną« (p. amonjak). Dzięki wysokiej temperaturze krytycznej, gaz ten można skroplić samem ciśnieniem. Chlorowódor tak w stanie gazowym, jak skroplonym, elektryczności nie przewodzi.

Przy ogrzewaniu stężonego kwasu solnego ulatnia się w przeważającej części chlorowódor, a nie woda. Gdy stężenie spadnie do 20,24% reszta roztworu destyluje bez zmiany w  $110^{\circ}$ . Dzieje się tak dlatego, ponieważ chlorowódor wstępuje w bańki pary wodnej i uchodzi wraz z niemi w tym samym stosunku, w jakim znajduje się w roztworze. Przy stężeniu powyżej 20,24% chlorowódor wstępuje w bańki w większym stosunku, poniżej zaś 20,24% woda w stosunku większym. Stąd przy użyciu roztworu rozcieńczonego głównym produktem destylacji jest woda (około  $100^{\circ}$ ), lecz stopniowo punkt wrzenia się podnosi, a gdy stężenie osiągnie 20,24%, pozostałość tworzy znowu ten

sam co poprzednio produkt t. zn. kwas solny o stałym punkcie wrzenia ( $110^{\circ}$  przy 760 mm p. ryc. 99).

Niemożliwym jest rozdzielić całkowicie przez destylację składniki roztworu, zachowującego się jak wyżej opisano. Tak będzie z konieczności w każdym przypadku ilekroć, jak tutaj, prężności pary składników oddzielnie wziętych, oraz wszystkich mieszanin, będą wyższe (a punkty wrz. niższe), niż jednej określonej mieszaniny. Gdy zaś, jak we większości przypadków jeden ze składników posiada prężność pary niższą, niż drugi, oraz wszel-



Ryc. 99. Punkty wrzenia roztworów kwasu chlorowodorowego pod ciśnieniem atmosferycznym.

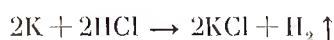
kie mieszaniny obydwu, składnik ten będzie dążył do pozostania w kolbie destylacyjnej i wówczas oddzielenie może być osiągnięte. Ilustracją tego zwykłego wypadku jest oddzielenie składników ropy naftowej (co do trzeciej możliwości, patrz pod »alkohol etylowy«).

Skład mieszaniny o najniższej prężności pary zmienia się z ciśnieniem zewnętrznym, a z nim także punkt wrzenia. Przy 300 mm, ciecz o stałym punkcie wrzenia zawiera 21,8% chlorowodoru i wrze w  $84^{\circ}$ ; przy 1520 mm zawiera 19,1% chlorowodoru.

Mniemanie, że kwas solny o stałym punkcie wrzenia jest określonym związkiem, jest nieuzasadnione. Związki nie zmieniają swego składu ze zmianą ciśnienia, jak wyżej widzieliśmy. Podobnie jak kwas solny, zachowują się wodne roztwory jodowodoru, bromowodoru i kwasu azotowego. Natomiast roztwory tlenu, amonjaku i wielu innych cieczy (np. alkoholu metylowego) w wodzie należą do drugiej z dwu grup wyżej wymienionych i często związek bardziej lotny ulatnia się z wodą całkowicie, zanim większa ilość tej ostatniej zdola wyparować.



**Własności chemiczne chlorowodoru.** Pierwsza własność, o którą pytamy, gdy mamy do czynienia ze związkiem, to jego *trwałość* (str. 80). Czy chlorowódor łatwo, czy trudno rozłożyć przez ogrzewanie? Ołów związek ten musi być ogrzany powyżej 1500°, zanim wystąpi jakikolwiek ślad dysocjacji jego na wodór i chlor. Czysty chlorowódor jest przeto bardzo trwały i z chemicznego punktu widzenia substancją raczej nieczynną. Nie działa na nie-metale takie jak fosfor, węgiel, siarka i t. d. Rozkłada go jednak wiele bardziej aktywnych metali (p. str. 117), jak potas, sód i magnez. Uwalnia się wodór i tworzy się chlorek metalu:



Przy zmieszaniu chlorowodoru z amoniakiem  $NH_3$ , gazy łączą się, tworząc dymy delikatnych, stałych cząstek chlorku amonu

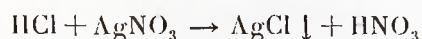


Warto nadmienić, że reakcja ta nie zachodzi, jeśli oba gazy przedtem bardzo starannie osuszono. Okazuje się przeto, że tu i we wielu innych przypadkach ślady wody działają jako niezbędny katalizator.

**Własności chemiczne kwasu solnego.** Roztwór chlorowodoru w wodzie zachowuje się zupełnie odmiennie od chlorowodoru gazowego. (1) Roztwór posiada smak kwaśny. (2) Zmienia barwę lakmusa, barwnika roślinnego, z niebieskiej na czerwoną. (3) Jest przewodnikiem elektryczności i ulega rozkładowi działaniem prądu, wydzielając na elektrodzie ujemnej wodór. (4) Gdy wprowadzimy do kwasu solnego metale, poprzedzające wodór w szeregu napięciowym (str. 117), wodór zostaje wyrugowany i uchodzi.

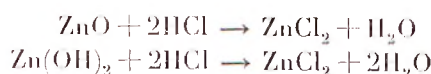
Te cztery własności chlorowodoru w roztworze wodnym są, jak zobaczymy w rozdziale dalszym (Rozdz. XVI), własnościami wspólnymi wszystkim substancjom, zwanym kwasami. Możemy przeto zawrzeć główne własności wodnego roztworu chlorowodoru w jednym słowie, mówiąc mianowicie, że jest to *kwas*.

Kwas solny reaguje z wieloma innymi substancjami w roztworze. W niektórych wypadkach jedną z nowo powstałych substancji można zobaczyć, gdyż pojawia się jako osad. Jeden taki przykład omówiliśmy już szczegółowo (p. równanie 2, str. 201). Gdy dodamy kwasu solnego do roztworu azotanu srebra ( $AgNO_3$ ), powstaje osad chlorku srebra ( $AgCl$ ), biały, o wyglądzie serowatym. Drugi produkt, kwas azotowy ( $HNO_3$ ) pozostaje w roztworze:

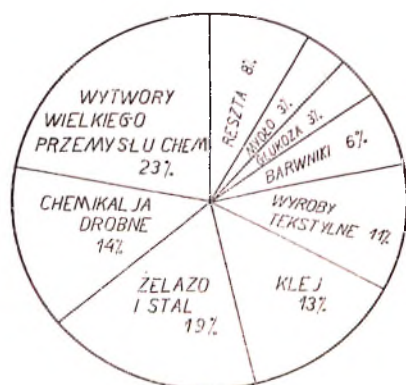


Tą drogą można w sposób dogodny otrzymywać nierozpuszczalne chlorki (p. str. 222). Tworzenie się osadu, np. chlorku srebra, służy jako *reakcja rozpoznawcza* na obecność rozpuszczalnego chlorku w roztworze.

Kwas solny *reaguje* szybko także z większością *tlenków* i *wodorotlenków metali* np. cynku:



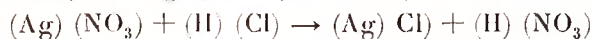
Nie otrzymujemy tu wolnego wodoru, gdyż tlen w tlenku i wodorotleny we wodorotlenku łączą się z nim na wodę. W każdym jednak przypadku otrzymuje się chlorek metalu. Mimochodem można tu zauważyć, że wszystkie kwasy zachowują się w podobny sposób względem tlenków i wodorotlenków metali, dając wodę i związek, odpowiadający chlorkowi. Rozcieńczony kwas siarkowy np., daje siarczany.



Ryc. 100. Rozdział kwasu solnego w przemyśle.

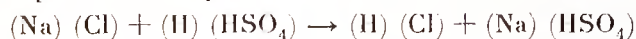
mało (ca. 1 cz. na 500). Podaje się go jako lekarstwo w przypadkach, gdy naturalna zawartość jego w soku żołądkowym jest za małą.

**Wymiana podwójna.** W tym rozdziale spotkaliśmy się z *nowym typem przemiany chemicznej*, omawianym już pokrótce w jednym z poprzednich rozdziałów (str. 24). Jeśli zbadamy bliżej równanie dla reakcji azotanu srebra z kwasem solnym (str. 205), okaże się, że azotan srebra rozłożył się na dwa rodniki, mianowicie (Ag) i (NO<sub>3</sub>). Kwas solny również rozdzielił się na swoje dwa rodniki (H) i (Cl). Następnie (Ag) połączyło się z (Cl), a (H) z NO<sub>3</sub>.



Ponieważ obie pierwotne substancje wymieniły swe rodniki, przeta cała reakcję zwiemy *wymianą podwójną*.

Do tej samej grupy należy reakcja otrzymywania chlorowodoru, co się od razu przez odpowiednie napisanie równania uwidoczni:



**Typy przemian chemicznych.** Prawie wszystkie przemiany chemiczne należą do jednego z typów już spotkanych i zdefiniowanych (str. 10, 17, 106). Zestawiamy je obecnie obok siebie wraz z przykładami na każdy z nich:

1. Łączenie się:  $\text{Zn} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
2. Rozkład:  $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$
3. Rugowanie:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnSO}_4$
4. Wymiana podwójna:  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$

- W pierwszym: 2 substancje dają 1 substancję.  
 W drugim: 1 substancja daje 2 (lub więcej) substancyj.  
 W trzecim: 1 pierwiastek i 1 związek dają 1 pierwiastek  
 i 1 związek.  
 W czwartym: 2 związki dają 2 związki.

Ta klasyfikacja wystarcza do większości celów, choć wiele złożonych reakcyj należy do więcej niż jednego typu, jeśli zachodzi albo obok siebie (p. reakcje współbieżne), albo następuje (p. reakcje następcze). Lecz dla niektórych specjalnych wypadków są w użyciu osobne nazwy. I tak *dysocjacja* (str. 142) jest reakcją, należącą do obu pierwszych typów, ponieważ jest odwracalną. Np.



*Elektroliza* jest to rozkład działaniem prądu elektrycznego.

Wyrażenia *utlenianie* (str. 79) i *redukcja* (str. 115) związane są z pewnymi określonymi substancjami, takimi jak tlen, które biorą udział w reakcji. Dotychczasowa klasyfikacja nie uwzględnia rodzaju pierwiastka obcego. I tak, wszelki rozkład określa ona mianem rozkładu. Odwracalny, zwie się *dysocjacją*; jeśli tlen się uwalnia, wówczas rozkład jest z a r a z e m *redukcją*. Powróćmy jeszcze w późniejszym rozdziale do sprawy klasyfikacji reakcyj chemicznych ze stanowiska zjawisk utleniania i redukcji.

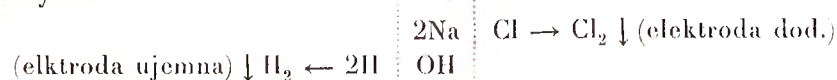
**Piąty typ przemiany chemicznej: przegrupowanie wewnętrzne.** Zdarza się niekiedy zwłaszcza w przypadku związków węgla (p. mocznik), że jeden rodzaj materji zmienia się w inny o takim samym składzie rodzaj materji. Nie nie przybyło, nie nie ubyło, a jednak nowa substancja ma całkiem inne własności niż dawna. Większość substancyj, których przemiany zaliczamy zdecydowanie do tej kategorii przemian, zawiera większą liczbę składników, przybliżone jednak wyobrażenie o tej kategorii przemian chemicznych da nam rozpatrzenie dwu odmian fosforu. Jedna z nich blade żółta, topi się łatwo i bardzo łatwo zapala; druga czerwona, topi się przy ogrzewaniu z trudnością i jest trudno zapalna. Druga odmianę otrzymuje się z pierwszej, przez ogrzanie pierwszej w zamkniętym naczyniu do temperatury około 300°. Ponieważ nowego materiału nie tu nie dodano, ciężar substancji pozostał niezmienny, mimo to po otwarciu naczynia znajdziemy, że zwykły fosfor przemienił się w odmianę czerwoną. Otóż widzieliśmy wyżej, że substancje, posiadające różne własności różnią się też co do swych składników. Stosując tę samą myśl tutaj, tworzymy hipotezę (czyli przypuszczenie), że nawet w takich przypadkach jak obecny, musi zachodzić pewne przegrupowanie materji, skoro własności uległy zmianie. Określamy przeto przemiany tego rodzaju mianem *przekształcenia wewnętrznego*. Skład materiału zostaje niezmienny, przypuszczamy więc, że jego układ się odmienił. Jeśli chemicy zdecydują się kiedyś, uważać przemianę wody w lód lub w parę za przemiany chemiczne, to wszystkie zmiany stanu skupienia zaliczać się będą do tej piątej grupy. To jest właśnie dziedzina, w której trudno dzisiaj przeprowadzić granicę między fizyką i chemją.

#### WODOROTLENEK SODOWY.

**Otrzymywanie wodorotlenku sodowego NaOH ze soli.** Większą część, stosowanego w przemyśle chemicznym wodorotlenku sodowego, wyrabia się przez elektrolizę chlorku sodowego w stężonym roztworze wodnym. Otrzymywany równocześnie drugi produkt chlor, posiada również wielką wartość przemysłową.



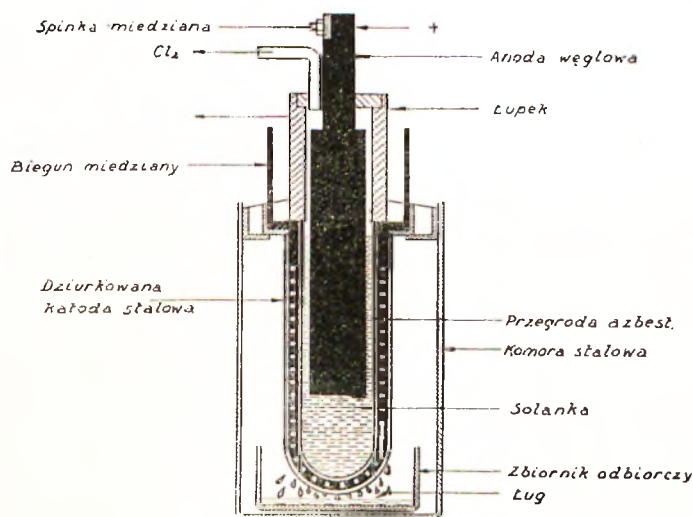
Przy elektrolizie kwasu solnego (str. 141) uwalnia się na elektrodzie ujemnej wodór. Biorąc roztwór chlorku sodowego możnaby oczekiwać, że otrzymany przy elektrodzie ujemnej sól. Przypomnieć jednak trzeba, że sól jest znacznie aktywniejszy, niż wodór, i w istocie ruguje wodór z wody. Stąd energia elektryczna wydziela w stanie wolnym pierwiastek, dający się łatwiej uwolnić — wodór, sól natomiast pozostaje w roztworze jako wodorotlenek sodowy (NaOH). Proces ten najlepiej przedstawić schematycznie:



uwolniony  $\text{Cl}_2$  i wodór pozostawiają po sobie w roztworze składniki  $2\text{NaOH}$ :



Najnowsze zastosowanie w praktyce posiada dziś komora elektrolityczna Nelsona (ryc. 101). Porowata przegroda (diafragma) asbestowa, oddziela dziurkowaną stalową katodę od węglowej anody, która zanurzona jest w solance,



Ryc. 101.  
Komora Nelsona.

przepływającej między oboma elektrodami. Chlor, uwalniany na anodzie, wznosi się w bańkach na powierzchnię roztworu.

Odciąga się go, suszy i skrapla pod ciśnieniem w stalowych butlach, lub przerabia się go bezpośrednio na związki bielące. Sól jak widzieliśmy, pozostaje w roztworze, jako wodorotlenek sodowy, gromadząc się dookoła katody i przeciekając następnie

do zbiornika odbiorczego. Oczyszcza się go od pozostałego w nim chlorku sodowego przez cząstkową krystalizację. Na katodzie uwalnia się także wodór i stanowi wartościowy produkt uboczny procesu.

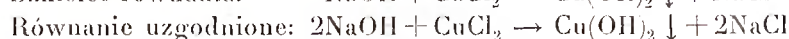
**Własności fizyczne wodorotlenku sodowego.** Substancja ta jest masą krystaliczną, białą. W stanie stopionym odlewa się go w formach żelaznych na bloki lub laski. Jest niezmiernie łatwo rozpuszczalny w wodzie. Roztwór jego wzięty w palec jest śliski jak mydło, co jest cechą charakterystyczną alkali. Roztwór zwiemy niekiedy *lugiem sodowym*, a substancję stałą *sodą żrącą*.

**Własności chemiczne.** Wodorotlenek sodowy jest bardzo trwały, przy ogrzewaniu topi się, lecz rozkładowi nie ulega.

Wodny roztwór posiada następujące własności: (1) Smak piekący, jak mydło, lub boraks. (2) Zmienia barwę lakmusu, zaczerwionego od śladu kwasu, z czerwonej znowu na niebieską. (3) Przewodzi prąd elektryczny, rozkładając się przytem z wydzieleniem tlenu na elektrodzie dodatniej.

Te trzy własności wodnego roztworu wodorotlenku sodowego są, jak zobaczymy później, wspólne w wszystkich substancjom, zwanym alkaliami. Zaleca się czytelnikowi cofnąć się w tem miejscu do str. 205 i porównać własności alkali z własnościami kwasów.

Wodorotlenek sodowy w roztworze, wchodzi w wymianę podwójną z wieloma substancjami. Często jeden z produktów jest nierozpuszczalny i pojawia się jako osad. Np. z roztworem chlorku miedziowego, wodorotlenek sodowy daje osad wodorotlenku miedziowego:



Jak widać z tego równania, wodorotlenek sodowy zachowuje się w tych reakcjach, jak gdyby był rozłożony na dwa rodniki, mianowicie (Na) i (OH) (por. str. 206). Reakcja przedstawia się zasadniczo jako przeniesienie rodników (OH) z (Na) do (Cu) i rodników (Cl) z (Cu) do (Na).

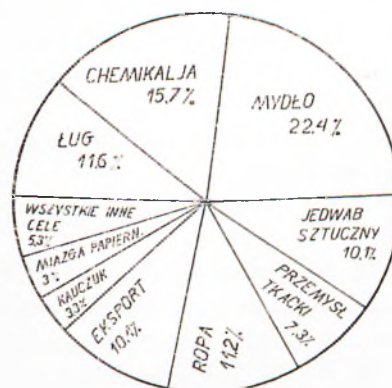
Wodorotlenek sodowy reaguje w roztworze wodnym także z kwasami np. solnym (por. str. 000) lub siarkowym.



**Alkalja i zasady.** Własności chemiczne wodorotlenku sodowego w roztworze można zesumować, mówiąc, że należy on do alkali.

Roztwory alkali działają też na materję zwierzęcą np. wełnę zwłaszcza na gorąco, zamieniając ją w znacznym stopniu na substancje rozpuszczalne. Z tego powodu zwane są one też alkaliami żrącymi. Alkalja działają również z wolna na składniki szkła. Stąd widać często osad we flaszkach z sodą żrącą, a wewnętrzna powierzchnia flaszki jest zawsze nagryziona.

Bardzo czułą reakcją rozpoznawczą na alkalja, jest zachowanie się fenoltaleiny, substancji organicznej prawie bezbarwnej. Jedna kropla roztworu alkoholowego fenoltaleiny, dodana do roztworu alkalicznego, daje barwę intensywnie czerwoną (w roztworze rozcieńczonym różową). Dodatek nadmiaru kwasu, odbarwia roztwór.



Ryc. 102. Rozdział sody żrącej w przemyśle.

Alkalja są jednak tylko bardziej czynnymi przedstawicielami o wiele szerszej grupy substancyj, zwanych *zasadami*. Roztwory mniej rozpuszczalnych zasad, których skrajnym przykładem jest wodorotlenek miedziowy, nie okazują wyraźnie wszystkich własności, ujawnianych przez alkalja. I tak te, które są najmniej rozpuszczalne, nie posiadają naturalnie smaku, nie zmieniają dostrzegalnie lakmusu, nie przewodzą dobrze prądu elektrycznego, nie są śliskie w dotknięciu, ani nie nagryzają szkła. Wszystkie one jednak okazują dążność do podwójnej wymiany, przy której grupa (OH) przenosi się jak w poprzednim przykładzie od Na (OH) do Cu (OH)<sub>2</sub>.

**Zastosowanie wodorotlenku sodowego.** Wodorotlenku sodowego używa się (p. ryc. 102) w ogromnych ilościach obok tłuszczów, do wyrobu mydła. Przez nasycenie go chlorem, wyrabia się z niego niektóre gazy bielące. Służy również do wyrobu wielu związków sodowych.

*Ćwiczenia.* 1. Uzupełnić równanie  $ZnCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4$  i nazwać wszystkie substancje wyrażone wzorami.

2. Wykazać różnice we własnościach fizycznych wodoru i chlorowodoru.

3. Podać dodatkowe przykłady na zasadnicze cztery typy reakcyj chemicznych (str. 206).

4. Zaklasyfikować (str. 206) następujące reakcje: (a) działanie pary wodnej na żelazo (str. 107); (b) rdzewienie żelaza; (c) elektroliza rozcieńczonego kwasu solnego (str. 111); (d) działanie ciepła na pięciowodny siarczan miedziowy (str. 145).

5. Ile wodoru zostanie wyparte działaniem 100 g cynku na kwas solny w nadmiarze.

6. Ile chlorku srebra utworzy się działaniem 5 g azotanu srebra na kwas solny w nadmiarze.

7. Ile wodorotlenku miedziowego utworzy się przy reakcji 10 g pięciowodnego siarczanu miedziowego (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) z wodorotlenkiem sodowym w nadmiarze w roztworze wodnym?

8. Ile różnych sposobów otrzymania chlorków wymieniono w tym rozdziale? Napisać równanie dla każdego wypadku.

9. Dlaczego przy ogrzewaniu soli ze stężonym kwasem siarkowym wydzielanie chlorowodoru odbywa się szybciej? Spróbować podać trzy różne powody.

10. Ilo normalny jest w stosunku ciężarowym (str. 177) techniczny kwas solny, zawierający 36% HCl? Ilo normalny w stosunku objętościowym, jeśli gęstość roztworu wynosi 1,184?

11. Jaki ciężar kwasu solnego o stałym punkcie wrzenia byłby potrzebny do zupełnej reakcji z 10 g tlenku cynkowego (str. 204)?

12. Ile chloru i wodoru na wagę otrzymuje się w komorze Nelsona z każdego kilograma wodorotlenku sodowego?

13. Techniczny ług sodowy, 76% NaOH (reszta woda) płaci się po 74 zł za 100 kg; ciekły chlor w bombach po 110 zł za 100 kg; wodór elektrolityczny



w bombach pod ciśnieniem 150 atmosfer po 500 zł za 100 kg. Jaka jest całkowita wartość produktów otrzymanych przez elektrolizę 1000 kg chlorku sodowego w roztworze wodnym?

14. Ile g wodorotlenku sodowego, 76%-wego potrzeba do zupełnej reakcji ze 100 cm<sup>3</sup> normalnego kwasu solnego? Gdyby tę ilość rozpuścić w wodzie, jaką objętość musiałby mieć roztwór, żeby był normalny?

15. Wymienić użytek kwasu solnego i wodorotlenku, i odnieść każdy z nich do pewnej fizycznej lub chemicznej własności substancji.

16. Zwykło się dawniej twierdzić, że kwas solny o stałym punkcie wrzenia (p. ryc. 99) posiada określony skład HCl, 8H<sub>2</sub>O jak związek chemiczny. Obmyśleć dwie różne metody dla wykazania, że zapatrywanie to nie jest słuszne.

## ROZDZIAŁ XIV.

### CHLOR.

Chlor został po raz pierwszy rozpoznany, jako osobna substancja, przez Scheele'go (1774). Otrzymał on go ze soli z pomocą dwutlenku manganu, metodą niżej opisaną. Chlor uważano zrazu za związek zawierający tlen, lecz Davy (1809 - 1818) wykazał, że chlor jest pierwiastkiem.

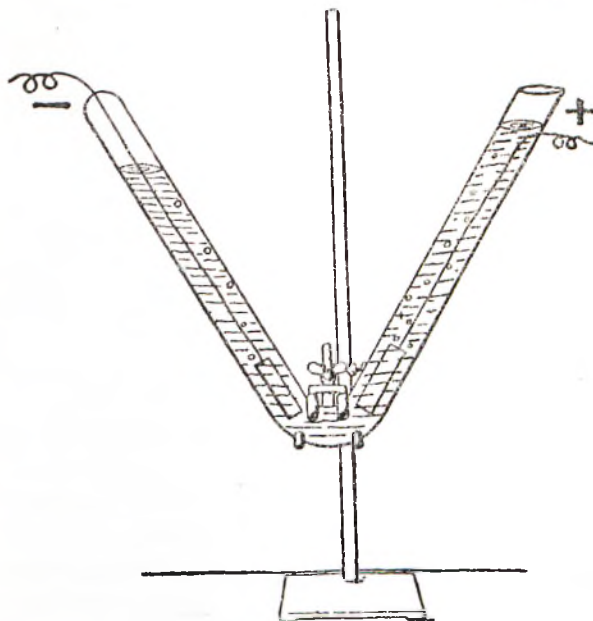
**Występowanie.** Chlor nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Wiele jednak jego związków spotyka się w świecie mineralnym. Woda morska zawiera pewną liczbę chlorków w roztworze; 3,6% wody morskiej przypada na substancje stałe, w tem zaś blisko 2,8% na chlorek sodowy NaCl. W ubiegłych epokach geologicznych parowanie wody morskiej doprowadziło do wytworzenia się potężnych pokładów związków, zwykle w tej wodzie zawartych. Pod Strassfurtem np., pokłady soli osiągają grubość, dochodzącą do 300 m. Pewne warstwy tych pokładów zawierają głównie chlorek sodowy (sól kamienna). W innych warstwach występuje chlorek potasu (sylwin), niezbędny środek nawozowy, oraz inne związki.

**Otrzymywanie.** Chlor nie daje się tak łatwo otrzymać jak tlen. Jest zaledwie kilka chlorków, jak chlorek złota i platyny, które tracą chlor przy ogrzewaniu, ale te są za drogie, lub za trudne do otrzymania, by nadawały się do użytku laboratoryjnego. Stosujemy przeto metody podobne do tych, któremi posługujemy się przy otrzymywaniu wodoru (por. str. 112). Możemy (1) rozłożyć jakiś chlorek prądem elektrycznym, podobnie jak gdy w celu otrzymania wodoru elektrolizowaliśmy rozcieńczony kwas (str. 111). Albo (2) możemy wziąć jakiś niedrogi chlorek, np. chlorowodór (HCl) i przy pomocy pewnej prostej substancji, zdolnej do łączenia się z drugim składnikiem — w przypadku chlorowodoru tlenem — uwolnić chlor. Albo wreszcie (3) — i tu mamy najbardziej dogodną metodę laboratoryjną, możemy użyć reakcji bardziej złożonej.

**Elektroliza chlorków.** Chlorowodór i chlorki metali, w wodzie rozpuszczalne, ulegają całkowitemu rozkładowi podczas przepuszczania przez ich wodne roz-

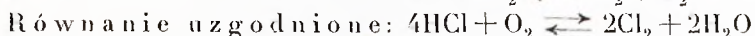
twory prądu elektrycznego i dają na dodatniej elektrodzie chlor (patrz str. 111). Ponieważ chlor jest w wodzie rozpuszczalny, bańki gazu nie pojawiają się tak długo, póki ciecz w okolicy elektrody nie nasyci się gazem:  $\text{Cl}_2 (\text{rozp.}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2 (\text{gaz})$ . Postać przyrządu (ryc. 103) zapobiega zmieszaniu się obu produktów elektrolizy. Obecność chloru na dodatnim końcu cieczy można wykazać stosowną reakcją rozpoznawczą (str. 218).

Techniczny chlor otrzymuje się obecnie głównie tą metodą, przyczem źródłem pierwiastka są chlorek sodowy lub potasowy. Stosowany w tym celu przyrząd i praktyczne szczegóły procesu, zostały już opisane przy omawianiu wyrobu wodorotlenku sodowego (str. 208).



Ryc. 103. Otrzymywanie chloru przez elektrolizę.

**Otrzymywanie chloru z tlenu i chlorowodoru.** Gdy ogrzejemy mieszaninę gazową chlorowodoru i tlenu, reagują one ze sobą bardzo wolno, dając wodę i chlor. Reakcja ta ulega silnemu przyspieszeniu w zetknięciu z chlorkiem miedziowym. Kawalki pumeksu, napełnione roztworem tego katalizatora (p. str. 84), umieszcza się w rurze (ryc. 104) i przepuszcza się następnie mieszaninę gazową nad ogrzany pumeksem. Wówczas drugim końcem rury wychodzi para wodna, chlor i około 20% niezmiennego tlenu i chlorowodoru.



Dłuższe ogrzewanie nie polepsza wydajności reakcji. Opisana tu metoda tworzy podstawę technicznego procesu Deacona.

Powodem, że tylko 80% gazów ulega przemianie jest fakt, że reakcja jest odwracalna. Jeśli bowiem wprowadzimy do rury czysty chlor i parę wodną (czytać równanie wstecz) utworzy się 20% chlorowodoru i tlenu. Nie utworzy się zaś więcej, niż 20%, gdyż produkty te są ustawicznie



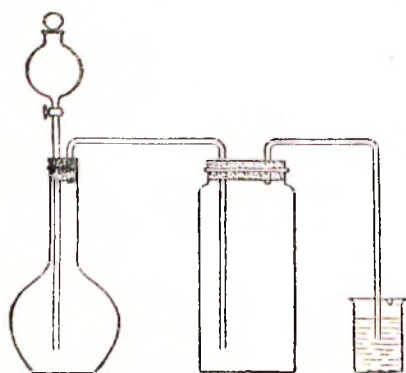
Ryc. 104. Przyrząd, objaśniający proces Deacona.

zużywane na wytwarzanie pary wodnej i chloru. Gdyby jeden z produktów można było oddzielić (str. 201) od drugiego, by zapobiec reakcji wstecznej, można by wydajność podnieść do 100%. Wszystkie jednak cztery substancje są gazami (w gorącej rurze) i mieszają się doskonale ze sobą.



Wyniki przytoczone tutaj są ważne, gdyż okazują, że w warunkach doświadczenia tlen jest aktywniejszy od chloru w stosunku do wodoru. Ścisły stosunek czterech gazów, obecnych podczas równowagi, zależy od temperatury, w której doświadczenie się wykonywa. Przy technicznym zastosowaniu metody Deacona, temperatura wynosi blisko 345°.

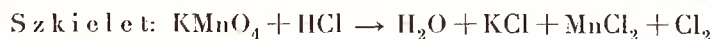
**Otrzymywanie chloru z kwasu solnego i czynnika utleniającego.** W praktyce laboratoryjnej najłatwiej chlor otrzymać, umieszczając w kolbie (ryc. 105) krystaliczny nadmanganian potasu ( $\text{KMnO}_4$ ) i dodając następnie kropla po kropli stężonego kwasu solnego, zmieszane-



Ryc. 105. Laboratoryjne otrzymywanie chloru.

go przedtem z równą ilością wody. Ponieważ gaz łatwo rozpuszcza się w wodzie, więc najlepiej zbierać go w słojach, wypierając z nich powietrze. Po napełnieniu jednego słoja zatyka się go i podstawia słoje świeży. By zapobiec uchodzeniu bardzo drażniącego gazu na pokój, zanurza się rurkę od słoja, w którym gaz się zbiera, do roztworu wodorotlenku sodowego, pochłaniającego gaz z łatwością.

Istotną cechą tej reakcji jest łączenie się tlenu z nadmanganianu potasowego z wodorem kwasu solnego na wodę. Potas i mangan wiążą tyle chloru, ile potrzeba do utworzenia chlorków  $\text{KCl}$  i  $\text{MnCl}_2$ . Reszta chloru uwalnia się.



By zamienić wszystek tlen z  $\text{KMnO}_4$  na wodę, potrzeba  $8\text{HCl}$ . Tworzenie się  $\text{KCl}$  i  $\text{MnCl}_2$  zużywa 3 z 8 atomów chloru pochodzących z  $8\text{HCl}$ , wobec czego 5Cl pozostaje wolnych. Ponieważ chlor otrzymuje się jako  $\text{Cl}_2$ , należy wszystkie ilości podwoić



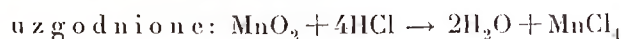
Reakcja ta jest utlenieniem chlorowodoru nadmanganianem potasu. Nadmanganian potasu, który dostarcza tlenu, zwie się środkiem utleniającym. Ponieważ nadmanganian potasu stracił tlen, został przeto sam zredukowany. Przy każdym utlenianiu jedna substancja utlenia się, a druga się redukuje.

Proces Deacona jest również utlenianiem chlorowodoru (wolnym tlenem). Tlen redukuje się na wodę. Tlen coprawda nie został wprowadzony do chlorowodoru jako do całości, usunięcie jednak wodoru ze związku z chlorem jest pierwszym krokiem, poprzedzającym akt połączenia się tlenu z samym chlorem, co jest już istotnym utlenieniem.

**Inne sposoby utleniania chlorowodoru.** Wiele innych związków tlenu z metalami reaguje z chlorowodorem, dając wolny chlor. Należą tutaj dwutlenek

ołowiu  $\text{PbO}_2$ , dwuchromian potasu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  i dwutlenek manganu  $\text{MnO}_2$ . Szczególnie ostatni, jako tani służy pospolicie do wytwarzania chloru. Reaguje on jednak, jako substancja prawie nierozpuszczalna, znacznie wolniej niż nadmanganian potasu, który jest łatwo rozpuszczalny. Stąd otrzymanie silnego strumienia chloru wymaga wielkich ilości materiałów i ogrzewania.

**Dwutlenek manganu i chlorowódor.** Działanie dwutlenku manganu na chlorowódor jest z wielu względów pouczające. Jest *ogólną regułą*, której liczne zastosowania poznamy, że przy *reakcji kwasu z tlenkiem metalu*, pojawiają się stałe dwa skutki, a mianowicie: (1) *Tlen tlenku metalicznego łączy się z wodorem kwasu na wodę* i (2) *metal tlenku łączy się z rodnikiem kwasowym kwasu* (por. str. 206). Powinniśmy tu zatem otrzymać równanie szkieletowe:  $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Do utworzenia wody z  $\text{O}_2$  potrzeba  $4\text{HCl}$ , co prowadzi do  $2\text{H}_2\text{O}$ . Stąd wynika równanie



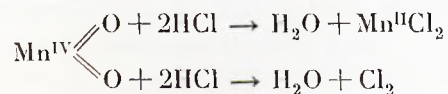
Taką jest niewątpliwie pierwsza faza reakcji. Produktami istotnie otrzymywanymi są jednak woda, chlorek manganawy i chlor. Chlor zawdzięczamy faktowi, że czterotlenek jest nietrwały. W niskich temperaturach rozkłada się on na trójchlorek manganu ( $\text{MnCl}_3$ ) i chlor. Przy ogrzaniu,  $\text{MnCl}_3$  rozpada się dalej na  $\text{MnCl}_2$  i chlor. Całkowity przebieg reakcji można przedstawić w jednym równaniu następująco:



Reakcja (1) należy do typu bardzo rozpowszechnionego w chemii. Jest ona bardziej złożoną, niż nawet podwójna wymiana (str. 206) i nie można jak przy ostatniej przewidzieć zgóry jej wyniku. Gdybyśmy użyli tlenku manganawego, mielibyśmy podwójną wymianę:



lecz nie otrzymalibyśmy chloru. Najprościej może będzie opisać różnicę między obiema reakcjami ze stanowiska wartościowości manganu. W  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2^{\text{II}}$  mangan jest czterowartościowy. Oznacza to, że jego ciężar atomowy okazuje się zdolnym do wiązania czterech ciężarów atomowych pierwiastka jednowartościowego. Cztery wartościowości tlenu ( $2\text{O}^{\text{II}}$ ) mogą sprawić to samo. W reakcji (1) tlen spełnia to, wiążąc  $4\text{H}$ , lecz  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  może wiązać trwale tylko  $2\text{Cl}^{\text{I}}$ , a resztę  $2\text{Cl}$  zostawia w stanie wolnym. Innymi słowy wartościowość ciężaru atomowego manganu zmienia się w trakcie reakcji. Z drugiej strony w reakcji (2) mangan jest od początku ( $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}$ ) dwuwartościowy, a zatem zdolny do związania ilości chloru ( $2\text{Cl}^{\text{I}}$ ) równoważnej  $\text{O}^{\text{II}}$ . Działania takie jak dwutlenku manganu w (1) należą do grupy utleniań. Utlenionym tu zostaje chlorowódor lub raczej jego połowa. Uwydatnić to można jaśniej w następującym schemacie:



Górna połowa przedstawia podwójną wymianę, dolna zaś utlenienie połowa tlenu związanego w dwutlenku. To samo wyjaśnienie stosuje się do reakcji dwutlenku ołowiu z kwasem solnym.

W praktyce używamy często w miejsce kwasu solnego materiałów, służących do jego otrzymania, t. j. soli kuchennej i stężonego kwasu siarkowego (str. 199) obok dwutlenku manganu. W tych okolicznościach, reakcja przedstawia się w sposób bardziej złożony, lecz jest poprostu kombinacją dwu reakcyj chemicznych i da się przedstawić w równaniu:



**Ostatnie reakcje z punktu widzenia kinetyczno-cząsteczkowego.** Przy otrzymywaniu chloru dwutlenkiem manganu, gaz wytwarza się dość wolno. Stan rzeczy jest taki, że umieściliśmy razem ziarnisty dwutlenek manganu i wodę, zawierającą rozpuszczony chlorowódor. Dwutlenek bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie, wobec czego efektywna jego ilość obecna w roztworze, jest niezmiernie mała, musi się on bowiem wprzód rozpuścić, zanim może spotkać się z kwasem:  $\text{MnO}_2$  (stały)  $\rightleftharpoons$   $\text{MnO}_2$  (rozp.). Im większe będzie rozdrobnienie, a tem samem powierzchnia tlenku, tem szybciej cząsteczki  $\text{MnO}_2$ , które weszły w reakcję, będą zastąpione przez nowe. Z drugiej strony należy pamiętać, że kwas, zawierający zrazu jedną cząsteczkę chlorowodoru na pięć cząsteczek wody, w miarę zużycia się chlorowodoru stawać się będzie coraz uboższy w substancję czynną.

Celem przyspieszenia reakcji ogrzewamy mieszaninę na łaźni wodnej do temperatury około 90°. Przy otrzymywaniu tlenu, ogrzewaliśmy wolnym płomieniem bunsenowskim, póki w temp. około 300°, nie otrzymaliśmy dostatecznie silnego strumienia gazu. Żelazo i siarkę (str. 16) ogrzewało się prawie do czerwonego żaru. Tutaj zaś warunki nie pozwalają na mocniejsze ogrzewanie. Wodny roztwór chlorowodoru nie może być ogrzany powyżej 110°, maksymalnego punktu wrzenia (str. 204). Lecz nawet do 110° nie można ogrzać, gdyż już poniżej tego punktu stężony kwas solny oddaje wiele chlorowodoru wolnego. Nie zważając na to, zanieczyścilibyśmy nasz chlor, a równocześnie utracili część jednej z substancyj wyjściowych, od której reakcja zależy. Rozumna praca chemiczna wymaga zawsze starannego rozważenia faktów fizycznych, w jej zakres wchodzących.

Z drugiej strony widzieliśmy, że przy użyciu nadmanganianu potasu (str. 214) wywiązuje się chlor energicznie. Nadmanganian potasu bowiem dość dobrze rozpuszcza się na zimno (6,5 cz. w 100 wody przy 15°), a ze wzrostem temperatury rozpuszczalność jego raptownie wzrasta. Pozatem nadmanganian potasu jest bardziej aktywnym środkiem utleniającym, niż przy tych samych stężeniach dwutlenek manganu, a przeto gwałtowniej atakuje kwas solny.

**Własności fizyczne.** Chlor odróżnia się od innych gazów, z którymi spotkał się, barwą zielonawo żółtą, od której otrzymał swą nazwę (greckie,  $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$  — blado-zielony). Posiada on bardzo przykrą woń i w wysokim stopniu drażni

blony śluzowe nosa i krtani. Wdychanie par alkoholu lub amoniaku łagodzi to podrażnienie.

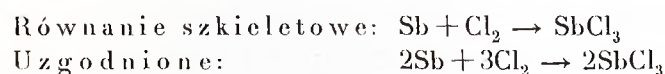
Gęstość . . . . . ( $H_2=1$ ) 35,79	Punkt wrz. . . . . — 33,6°
Ciężar . . . . . 22,4 l 72,13 g	Punkt top. . . . . — 102°
Rozp. w wodzie (20°) 215 obj. w 100	Prężność pary (ciecz) 0° 3,66 atm.
Temp. kryt. . . . . +146	Prężność pary (ciecz) 20° 6,62 atm.

Litr powietrza waży 1,293 g, chlor (c. 1 l. 3,22 g) jest przeto dwa i pół razy cięższy. Pod względem rozpuszczalności w wodzie stoi pośrodku między gazami mało rozpuszczalnymi, jak tlen i wodór, a łatwo rozpuszczalnymi. Roztwór zwię się *wodą chlorową*. W praktyce najlepiej gromadzić gaz nad wodą gorącą lub stężonym roztworem soli kuchennej.

Po raz pierwszy skroplił go Northmore (1806). Jego temperatura krytyczna jest dość wysoka tak, że w zwykłych temperaturach można go skroplić już przy użyciu samego ciśnienia. Tworzy żółtą ciecz, która zamknięta w stalowych cylindrach, jest dziś przedmiotem handlu. Przy oziębieniu poniżej — 102°, krzepnie chlor na blade żółte ciało stałe.

**Własności chemiczne.** Chlor jest pierwiastkiem prawie tak aktywnym, jak tlen (por. str. 214), łączy się z większością tych samych pierwiastków, z którymi łączy się tlen. Powstające związki dwuskładnikowe zwa się chlorkami.

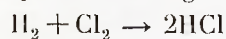
**Łączy się z metalami.** Wszystkie znane metale, z wyjątkiem złota i platyny, łączą się łatwo z chlorem. Gdy sproszkowany antymon (zimny), lub opilki żelaza (ogrzone) wsypywać będziemy do chloru, te łączą się z nim, a ogrzone do czerwoności cząstki chlorków,  $SbCl_3$  lub  $FeCl_3$ , opadają na dno naczynia. Listki miedzi (pozłotka fałszywa) lub ogrzana folja miedziana palą się w gazie, dając dym, złożony ze stałych cząstek chlorku miedziowego  $CuCl_2$ .



Sód pali się w chlorze jasnym płomieniem, dając chlorek sodowy. Fakt, że błyszczący metal i trująca, drażniąca substancja, jak chlor, dają przy łączeniu się taki niewinny gospodarczy artykuł, jakim jest sól kuchenna, dowodzi bardzo dobrze niezwykłej natury przemian chemicznych.

Chlor, starannie uwolniony od wilgoci, nie łączy się z metalami, jak miedź lub żelazo. Woda występuje więc jako niezbędny czynnik kontaktowy w tych i w wielu innych reakcjach chemicznych. Dlatego chlor, starannie osuszony, skroplony przy użyciu ciśnienia, może być i jest magazynowany w cylindrach stalowych (p. odeynowanie).

**Łączy się z wodorem.** Strumień palącego się wodoru, wpuszczony do słoja z chlorem, pali się dalej, dając chlorowodor  $HCl$ , o którego obecności świadczy mgła, wytwarzająca się przy zetknięciu gazu z wilgotnym powietrzem:





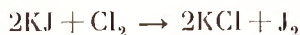
Wodór i chlor zmieszane, nie łączą się z sobą na zimno i w ciemności. Lecz światło słoneczne, lub światło palącego się magnezu zapoczątkowuje łączenie się, które przebiega następnie z wybuchem. Zanurzenie w mieszaninie płonącego luczywa zachowuje się oczywiście tak samo.

Działanie światła jest tu całkiem inne, niż przy rozkładzie chlorku srebra (str. 24). W ostatnim bowiem wypadku światło zużywa się na podtrzymywanie reakcji, która zatrzymuje się z chwilą usunięcia światła; reakcja nie jest samorzutną i zużywa energję. Łączenie się wodoru z chlorem jest reakcją samorzutną, a do jej zapoczątkowania (str. 81) potrzebna jest tylko minimalna ilość światła. Działanie światła jest tu kataliczne.

**Działanie na związki, zawierające wodór.** Z powodu swej aktywności względem wodoru, chlor usuwa wodór z wielu związków. Gdy np. zanurzymy do chloru zapaloną świecę woskową, pali się ona dalej, choć słabiej. Z płomienia unosi się gęsty czarny dym, złożony z cząstek wolnego węgla. Chuchnięcie do słoja, w którym odbywało się palenie świecy, wywołuje mgłę skutkiem obecności chlorowodoru. W ten sposób stwierdzić można obecność węgla i wodoru w wosku świecy. Dowiadujemy się zarazem, że chlor posiada niewielką stosunkowo dążność do łączenia się z węglem. Kilka kropeł ciepłej terpentyny  $C_{10}H_{16}$ , na skrawku bibuły do sączenia, zapala się w chlorze, dając chlorowodór i całą chmurę sadzy (delikatnie rozdrobnionego węgla).



**Pierwiastki rugowane przez chlor.** Działanie chloru na terpentynę jest rugowaniem węgla przez chlor. Tej samej natury jest działanie chloru na jodek potasu suchy, lub w roztworze.



Wilgotny jod ma barwę ciemno brunatną. Ślady chloru, uwalniające ślady jodu, nie dają widocznej reakcji. Jeśli jest jednak obecne nieco skrobi, wówczas nawet ślady jodu dają ciemno niebieskie zabarwienie. Reakcji tej używa się jako reakcji rozpoznawczej do stwierdzenia obecności, czyli wykrycia chloru, wolnego jodu, oraz skrobi (str. 4). Do wykrycia chloru służą wąskie paski bibuły napojone zawiesiną skrobiową (skrobia gotowana z wielką ilością wody i ostudzona), do której dodano kilka kropeł jodku potasowego. Związany jod, jak np. w jodku potasowym, na skrobię nie działa. Również związany chlor, jak w chlorku sodowym, nie działa na papierki skrobiowe — potrzebny jest tu wolny chlor.

**Działanie na wodę.** Widzieliśmy, że chlor zawładnął wodorem w terpentynie. Dowiedzieliśmy się także, że łączy się on z wodorem pary wodnej, odwracając proces Deacona w ilości 20%. Działa on również na zimną wodę,

w której jest rozpuszczony, lecz znowu w sposób niezupełny. Powstają kwas solny i *kwas podchlorawy* HOCl:



W wodzie chlorowej do połowy nasyconej przy 10° — t. zn. w wodzie zawierającej blisko taką samą objętość chloru gazowego (p. str. 217) — około jedna trzecia chloru zamienia się w owe kwasy. A zatem woda chlorowa (roztwór) jest mieszaniną, zawierającą rozpuszczony chlor i dwa kwasy. Kwas podchlorawy posiada szczególniejsze znaczenie, gdyż jest substancją bardzo aktywną, o potężnych własnościach utleniających, która bieli barwniki, rozkładając je.

Reakcja chloru z wodą ustaje, gdy jedna trzecia ulegnie przemianom, gdyż oba kwasy reagują z sobą, odtwarzając chlor i wodę (czytać równanie wstecz). Reakcja jest więc odwracalna. Gdy na roztwór, działa światło słoneczne, kwas podchlorawy rozkłada się, tlen się uwalnia i uchodzi:



Ponieważ w ten sposób usuwa się kwas podchlorawy, od którego zależy reakcja z chlorowodorem w kierunku odwrotnym, reakcja na prawo postępuje przy ustawicznym naswietlaniu stopniowo aż do końca. Stąd wodny roztwór chloru należy trzymać w ciemności, gdyż w przeciwnym razie pozostanie z niego po pewnym czasie tylko rozcieńczony roztwór chlorowodoru.

Czytelnik powinien zwrócić tu uwagę na przesunięcie równowagi, w tym wypadku chemicznej, przez zniweczenie jednej z przeciwnych sobie dążeń (str. 139). Skutkiem zniszczenia kwasu podchlorawego, jedna z dążeń, mianowicie ta która powoduje reakcję odwrotną, staje się nieczynną. Nie pomaga to bezpośrednio reakcji przebiegającej na prawo, lecz skoro w przebiegu swym nie doznaje ona obecnie przeszkody, dochodzi dzięki temu do końca.

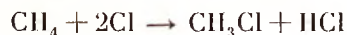
Tak zwane bielące działanie »chloru« polega prawie wyłącznie na utlenieniu substancji barwnych kwasem podchlorawym. Chlor i barwnik w tkaninie, chociaż nawet nie najzupełniej suche, nie okazują żadnej tendencji do reagowania z sobą. Okazać to można, zebrawszy nieco chloru do zamkniętego słoja, na dnie którego znajduje się stężony kwas siarkowy. Kawałek zabarwionego perkalu, przyczepionego do spodu korka, zatykającego słoja, zawieszamy w gazie (ryc. 130). Po upływie dwudziestu czterech godzin nie widać jeszcze, by jakaś reakcja zaszła. Gdy natomiast szmatkę uprzednio zwilżymy, wybielenie następuje prawie momentalnie. Stąd działanie bielące omawiamy przy własnościach kwasu podchlorawego.

Tak zwany »tlen in statu nascendi«. Utleniające działanie wody chlorowej, przypisują zwyczajnie tlenowi »in statu nascendi« t. zw. tlenowi, znajdującemu się w stanie powstawania. Przypuszczano, że chlor rezerwuje sobie wodór wody, nie łącząc się z nim w istocie, i w ten sposób zostawia tlen w stanie, jakby rozłączania się z wodorem, w którym to stanie jest on, jak mniemano, bardziej czynnym niż wolny tlen! Lecz cała ta spekulacja powstała, zanim dowiedziano się, że w wodzie chlorowej istnieje kwas podchlorawy. Czysty roztwór tego kwasu utlenia tak samo, jak woda chlorowa. Dziś zatem, gdy mamy wybierać między substancją, której obecność i pełna zdolność do wykonania właściwych jej działań jest nam wiadoma, a fikcyjną nicokreśloną substancją, naukowa metoda wymaga, byśmy

przypisali owe skutki raczej wiadomej substancji. W związku z tem poprawną nazwą dla reakcji tlenu »in statu nascendi« jest zatem reakcja kwasu podchlorawego.

W każdym bądź razie czas już, by zarówno wyraz jak wyobrażenie o tlenie »in statu nascendi« zostało z nauki wycelminowane. Taka materja jest fikcyjną, nie została bowiem nigdy wyosobniona, ani też ilościowo zbadana. Gdyby to była allotropowa odmiana tlenu, musiałaby mieć własności i stopień aktywności, które możnaby określić ilościowo. Lecz uczynić tego nie można, gdyż nie zawsze posiada ona ten sam stopień aktywności. Jeśli bowiem wszystkie środki utleniające działają utleniająco zapomocą tlenu »in statu nascendi« jest dość dziwnem, że ozon utlenia indygo natychmiast, podczas gdy woda utleniona nie utlenia go wogóle, albo, że kwas chlorowy  $\text{HClO}_3$  utlenia chlorowódor nagle, natomiast kwas nadechlorowy  $\text{HClO}_4$  tego nie czyni (o wyjaśnieniu utleniania działaniem środków utleniających p. Rozdz. XXI). Jeśli sądzimy, że w przypadkach, w których mimo nieobecności pierwiastków wolnych, związki zawierające je, reagują z sobą, musimy przyjąć te pierwiastki za istniejące w stanie »nascens«, powinniśmy dla konsekwencji wyjaśniać działanie kwasu siarkowego na chlorek sodowy reakcją między chlorem i wodorem istniejącymi »in statu nascendi«. Wszelka podwójna wymiana wymagalaby wówczas tego samego sposobu wyjaśniania. W końcu ponieważ wszelkiemu utlenianiu towarzyszy redukcja, przyjmując więc istnienie tlenu »nascens« musielibyśmy dla konsekwencji przyjąć także istnienie wodoru »in statu nascendi«, t. zn. twór bliźniaczy. Pojęcie nie wytrzymuje ściślejszej krytyki.

**Działanie przez podstawienie.** Gdy działania takie jak chloru na terpentynę — t. zn. na związek, zawierający węgiel i wodór — przebiegają przy odpowiednim doborze warunków umiarkowanie, wówczas nie dochodzi do zupełnego rozkładu. Wystarczy w tym celu użycie niższej temperatury. Gdy np. metan  $\text{CH}_4$  (gaz błotny) główny składnik gazu ziemnego, zmieszać z chlorem i wystawić na światło słoneczne, zachodzi reakcja umiarkowanej; pierwsze jej stadium polega na usunięciu jednostki ciężarowej wodoru i podstawieniu na to miejsce chloru według następującego równania



Proces może odbywać się dalej przez podstawienie chlorem jednostek wodoru jedna po drugiej, aż wkońcu utworzy się czterochlorek węgla  $\text{CCl}_4$ .

*Podstawianie* przypomina rugowanie (str. 106) o tyle, że pierwiastek reaguje ze związkiem i że pierwiastek zajmuje miejsce jednej jakiejś jednostki w związku. W poprzedniej np. reakcji, jednostka chloru zajmuje miejsce jednostki wodoru. Ostatni jednak nie uwalnia się, lecz łączy się z drugą jednostką chloru. Działanie przypomina podwójną wymianę z tą różnicą, że jedna ze substancyj nie jest związkiem, lecz pierwiastkiem dwuatomowym. Użyta nazwa ma na celu skierowanie uwagi na związek i na fakt, że jedna jednostka została w nim inną *p o d s t a w i o n a*. Pojęcie podstawienia jest jednym z uprzywilejowanych w chemji związków węgla.

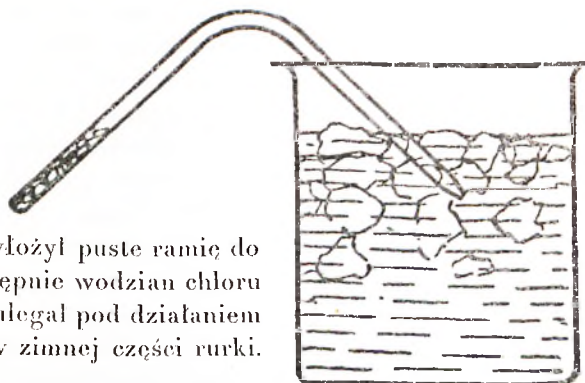
**Łączy się z niemetalami.** Fosfor pali się w chlorze dość słabym płomieniem, wytwarzając zrazu trójchlorek fosforu  $\text{PCl}_3$ , ciecz (p. wrz.  $74^\circ$ ). Przy użyciu nadmiaru chloru, trójchlorek w miarę oziębienia łączy się z chlorem na stały pięciochlorek  $\text{PCl}_5$  (p. str. 168). Wolniej od fosforu łączy się przy ogrzaniu siarka, dając jednochlorek siarki  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , ciecz używaną do wulkanizacji kau-



czuku. Chlor nie łączy się bezpośrednio z węglem, azotanem oraz tlenem, chociaż związki z temi pierwiastkami otrzymać można bezpośrednio. Z pierwiastkami grupy helu chlor nie daje wcale związków.

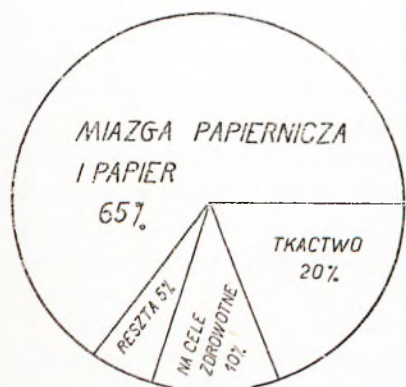
Łączy się ze związkami. Chlor łączy się z wieloma związkami. I tak np. tlenek węgla CO, po zmieszaniu z chlorem i wystawieniu na światło słoneczne daje krople lotnej cieczy (p.wrz. 8,2°), znanej jako *fosgen*  $\text{COCl}_2$ .

Gdy oziębimy wodę chlorową lodem, krystalizuje związek, *wodzian* chloru  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Faraday (1823) umieścił tę substancję w zamkniętym ramieniu rurki, zatopił koniec otwarty i włożył pustą ramię do zimnej wody (ryc. 106). Gdy następnie wodzian chloru lekko ogrzewał, chlor uchodził i ulegał pod działaniem własnego ciśnienia skropleniu w zimnej części rurki.



Ryc. 106. Przyrząd Faraday'a do skraplania chloru.

**Stosunki chemiczne pierwiastka<sup>1)</sup>.** W chlorkach ciężar atomowy chloru jest równoważny ciężarowi atomowemu wodoru lub sodu. Chlor jest więc pierwiastkiem *jednowartościowym* (str. 120). Nie okazuje on nigdy wartościowości wyższej z wyjątkiem związków tlenowych (p. Rozdz. XXII). Tlenki chloru reagują z wodą dając kwasy, wobec czego zaliczamy pierwiastek ten do *niemetali* (str. 144). Jak to się okaże przy rozważaniu kilku innych stosunków chemicznych chloru (p. rozdz. XX) należy on do *grupy niemetali*, zwanych *halogenami* czyli *chlorowcami*.



Ryc. 107. Rozdział ciekłego chloru w przemyśle.

**Użytki z chloru.** Wielkie ilości chloru zużywa się do sporządzania materiałów bielących (np. w przemyśle papierniczym) i środków odkażających (p. ryc. 107). Przy odkażaniu bakterje chorobotwórcze i gnilne ulegają działaniu chloru lub kwasu podechlorawego, powstałego z chloru i wody i natychmiast giną.

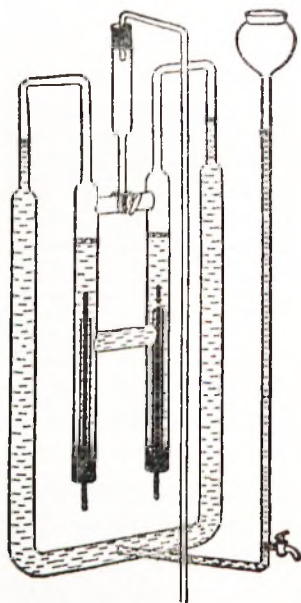
<sup>1)</sup> Zgodnie z rozróżnieniem, które musimy przeprowadzić (str. 19) między pierwiastkiem jako odmianą materji w *połączeniu*, a substancją pierwiastkową czyli wolną postacią pierwiastka i dla uniknięcia powstającego stąd zwykle pomieszania, będziemy podawali stale pod nagłówkiem *własności chemiczne*, jedynie zachowanie się *substancji* pierwiastkowej. Natomiast charakterystykę, która odróżnia *związki* pierwiastka, jako grupę, od związków innych pierwiastków, lub uwydatnia pokrewieństwo między grupą związków tego pierwiastka a grupami innymi, zamieszczać będziemy w osobnym ustępie p. t. »Stosunki chemiczne«.



Chlor jest substancją posiadającą wielkie znaczenie techniczne ze względu na wyrób pewnych materiałów wybuchowych i barwników. Co do użycia chloru i jego związków w wojnie gazowej patrz rozdz. XLIV.

**Chlorki.** Chlorki opisywać będziemy indywidualnie przy odpowiednich pierwiastkach. Większość chlorków metali łatwo rozpuszcza się w wodzie. Główne

wyjątki stanowią chlorek srebra  $\text{AgCl}$ , chlorek rtęciawy (kalomel)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , chlorek miedziawy  $\text{CuCl}_2$  i chlorek ołowiany  $\text{PbCl}_2$ . Ostatni z nich zajmuje pod względem rozpuszczalności miejsce pośrednie. Rozpuszcza się on cokolwiek w zimnej wodzie, w znacznych jednak ilościach w wodzie wrzącej (p. tablicę rozpuszczalności na wewnętrznej okładce książki). Na różne sposoby otrzymywania chlorków wskazaliśmy w tym rozdziale i w poprzednim.

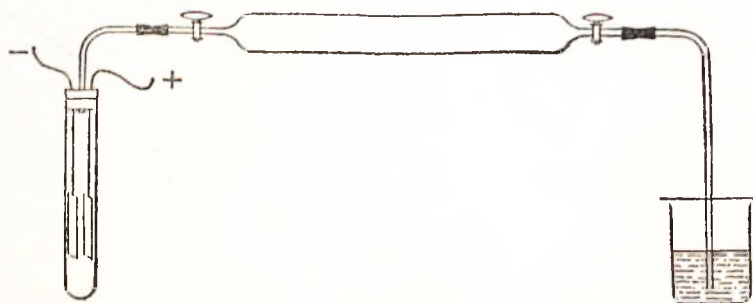


Ryc. 108.  
Przyrząd Brownlee'a.

**Skład chlorowodoru.** Obecnie skoro już zaznajomiliśmy Cię z własnościami chloru, jak również wodoru, możemy powrócić do zagadnienia stosunków ciężarowych i stosunków objętościowych, w których te pierwiastki łączą się z sobą, oraz stosunku, w jakim objętości składników pozostają do objętości powstającego chlorowodoru.

Stosunek ciężarowy wodoru do chloru w chlorowodorze jest 1 : 35,18. Biorąc jako ciężar atomowy wodoru 1,008, żeby uzgodnić ciężar atomowy chloru z  $0 = 16$ , wzorcową skalą ciężarów atomowych, otrzymamy stosunek 1,008 : 35,46.

Stosunek objętościowy, w którym oba pierwiastki się łączą i stosunek tych objętości do objętości chlorowodoru można okazać łatwo kilkoma sposobami.



Ryc. 109. Oznaczenie objętościowego składu chlorowodoru.

Gdy elektrolizujemy stężony kwas solny w przyrządzie, przedstawionym na ryc. 71, znajdujemy, że chlor rozpuszcza się w znacznych ilościach w cieczy i nie łatwo jest oznaczyć prawdziwą jego objętość. Przyrząd (Brown-

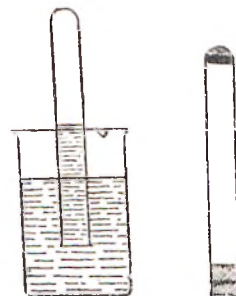
lee'a) na ryc. 108 usuwa tę trudność, umożliwiając nasycenie cieczy chlorem przed odczytaniem objętości gazów. Stwierdzić wówczas można, że objętości obu gazów są równe.

Dla okazania tego samego faktu może być użyty także prostszy przyrząd (ryc. 109). Gazy, wytworzone przez elektrolizę stężonego kwasu solnego w probówce, przechodzą przez prostą rurkę, usuwając z niej powietrze, a następnie bańkami przez roztwór wodorotlenku sodowego. Cały przyrząd należy nakryć czarną tkaniną, by wykluczyć światło, a wszystkie czynności wykonywać w świetle rozprószonym.



Ryc. 110.  
Pochłanianie chloru z mieszaniny  $H_2-Cl_2$ , roztworem jodku potasowego.

Po upływie około 15 minut chlor przestaje się rozpuszczać w cieczy probówki i gazy poczynają uchodzić w naturalnym stosunku. W przeciągu więcej niż pół godziny gazy wypełniają rurkę całkowicie. Wówczas zamykamy kurki, zanurzamy rurkę do wysokiego słoju ryc. 110, zawierającego jodek potasu (KJ) w roztworze i otwieramy kurek dolny.



Ryc. 111. Rozkład chlorowodoru sodem.

Jodek potasu reaguje z chlorem (str. 218) dając chlorek potasu i wolny jod, przyczem ciecz podnosi się, póki nie wypełni rury do połowy. Badanie gazu pozostałego okazuje, że jest to czysty wodór.

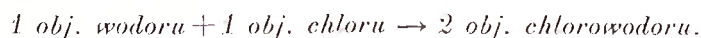
Stosunek objętości chlorowodoru do objętości obu składników możemy wykryć przy użyciu odmiennego przyrządu (ryc. 111). Napelniamy probówkę z grubego szkła suchym chlorowodorem i zamykamy szczelnie korkiem gumowym. Wprowadzamy nieco rtęci sodowej (roztwór sodu w rtęci) i natychmiast zatykamy znów korkiem. Gdy zawartość probówki wytrząśniemy przez jedną lub dwie minuty, sól łączy się z chlorem, a wodór uwalnia się i pozostaje. Zanurzamy następnie szyjkę probówki w słoju z rtęcią i usuwamy kurek. Rtęć podnosi się i wypełnia połowę probówki.

Możemy również celem upewnienia się co do stosunku między objętościami składników i objętością produktu, spowodować połączenie się gazów a następnie zbadać, czy nastąpiła jaka zmiana objętości. Napelniamy grubościenną rurkę (ryc. 112) mieszaniną gazów, otrzymaną elektrolicznie. Po zanurzeniu jednego końca rurki do rtęci i otwarciu dolnego kurka widzimy, że ani gaz nie wychodzi na zewnątrz, ani rtęć nie wchodzi do środka. Wywoławszy wybuch mieszaniny przez naświetlenie palącym się magnezem, powtarzamy tę samą próbę co poprzednio z tym samym wynikiem. Ciśnienie pozostało zatem równe ciśnieniu atmosferycznemu. Połączenie nie spowodowało tedy wcale zmiany objętości.



Ryc. 112.

**Wniosek.** Wodór zajmuje połowę objętości chlorowodoru, a objętość chloru równa się obj. wodoru. A zatem



Wynik ten jest dalszą ilustracją prawa Gay-Lussaca (str. 133).

**Potwierdzenie wzorów  $\text{Cl}_2$  i  $\text{H}_2$ .** Według prawa Avogadry, w równych objętościach gazów są równe liczby cząsteczek. Gdy wodór łączy się z chlorem, jedna objętość każdego z tych gazów daje dwie objętości chlorowodoru. Wyobraźmy sobie, że doświadczenie wykonaliśmy z bardzo małymi objętościami, zawierającymi po jednym tysiącu cząsteczek.

Wodór		Chlor		Chlorowodór	
1000 cząst.	+	1000 cząst.	→	1000 cząst.	1000 cząst.

Z powyższego schematu wynika, że 2000 cząsteczek chlorowodoru powstało w 1000 cząst. wodoru i 1000 cząst. chloru. Teraz, każda cząsteczka chlorowodoru zawiera przynajmniej jeden atom wodoru tak, że 1000 cząsteczek wodoru musiało dać conajmniej 2000 atomów wodoru t. j. po jednym dla każdej cząsteczki związku. Wynika stąd, że każda cząsteczka wodoru zawiera przynajmniej dwa atomy. To samo jest słuszne dla chloru. Nie mamy jednak podstawy do przypuszczenia, że jest więcej niż dwa atomy w każdej cząsteczce; niema substancji, któraby zawierała mniej niż 1,008 g wodoru lub 35,46 g chloru w swej jednostce wagowej (str. 158). W ten sposób uzyskaliśmy potwierdzenie wniosku dawniej osiągniętego (str. 165), a mianowicie, że wzory wolnych gazów są  $\text{H}_2$   $\text{Cl}_2$  i że pojedyncze atomy tych pierwiastków występują tylko w połączeniach (jak  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  i t. d.).

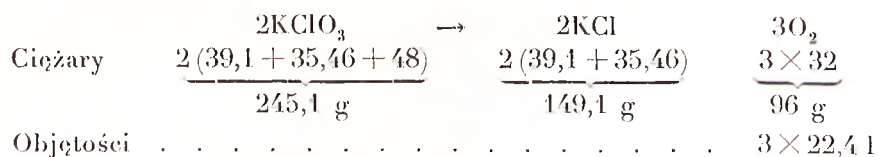
#### OBLICZENIA.

Najlepiej zapoznać się z interpretacją równań cząsteczkowych przez wykonywanie prostych obliczeń, często w chemji stosowanych.

**Ciężary.** Gdy ma być rozwiązane zagadnienie dotyczące *ciężaru* materiałów, użytych lub wytworzonych, należy napisać równanie cząsteczkowe, a pod wzorami podpisać ciężary. Sposób obliczenia został już opisany (str. 64-66).

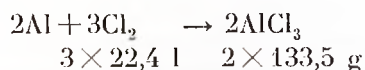
**Ciężary i objętości.** Gdy chodzi o rozwiązanie zagadnienia, wprowadzającego *ciężary i objętości*, należy napisać równanie cząsteczkowe, a poniżej zarówno ciężary, jak objętości. Pamiętać trzeba jednak, że brane są tu w rachubę tylko objętości substancyj w stanie gazowym.

**Przykład.** Jaką objętość tlenu otrzymać można z 60 g chloranu potasu? Równanie cząsteczkowe ułożone, jak wyżej podano (str. 64-66), wraz z całkowitą jego interpretacją, przedstawia się następująco:



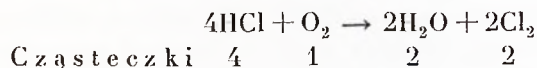
Zwraca się uwagę, że pod chloranem i chlorkiem potasowym nie podano objętości. Powód leży w tem, że ich objętości w stanie gazowym nie mają praktycznego zastosowania, są to bowiem substancje, które podczas tej reakcji, topią się wprawdzie, lecz nie zamieniają się w parę. Stosownie też do tego, w zagadnieniu mowa jest o ciężarze chloranu potasowego, oraz o objętości tlenu. Odczytując równanie dowiadujemy się z niego, że 245,1 g chloranu potasu daje 67,2 litra tlenu w 0° i 760 mm; pytanie zaś jest: jaką objętość da 60 g? Z proporcji  $245,1 \text{ g} : 60 \text{ g} = 67,2 \text{ l} : x \text{ l}$  wynika, że  $x = 16,45 \text{ l}$ . Gdyby wyszczególniona była inna temperatura i ciśnienie, wówczas należałoby według znanej reguły wprowadzić do równania lub do odpowiedzi, objętość, przeliczoną stosownie do danych warunków.

Oszczędza się czasu nie pisząc, jak wyżej całej interpretacji, lecz tylko żądane części. Gdy np. jest pytanie: jaka objętość chloru jest potrzebna do otrzymania 25 g chlorku glinowego, możemy, jeśli chcemy, pominąć wszystkie dane z wyjątkiem objętości chloru i ciężaru chlorku glinowego, a zatem:



Potrzebna objętość chloru wynosi  $25 \times 3 \times 22,4 : (2 \times 133,5)$  litra.

**Względne objętości.** Gdy pytanie dotyczy tylko *względnych objętości*, wówczas najprościej będzie użyć cząsteczkowej interpretacji równania. Przykład: jakie objętości względne chlorowodoru i tlenu potrzebne są w procesie Deacona (p. str. 213)? Równanie cząsteczkowe jest



Ponieważ jednakowe liczby cząsteczek zajmują jednakowe objętości, stosunek 4 cząsteczek chlorowodoru na 1 cząsteczkę tlenu odpowiada stosunkowi objętości 4 : 1. Podobnie, skoro każde 4 cząsteczki chlorowodoru dają 2 cząsteczki chloru, przeto stosunek objętościowy tych substancyj wynosi 4 : 2 czyli 2 : 1.

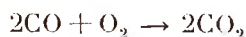
Jeśli pytanie dotyczy wody, która w zwykłej temperaturze nie jest gazem, musi być ono bardziej ściśle określone, a mianowicie: jakie są względne objętości pary wodnej i chloru w produkcji, otrzymywanym jak zwykle przez reakcję przy 345°? Są one 2 : 2, czyli 1 : 1. Jakie są względne objętości wody i chloru, gdy produkty oziębiły się do temperatury pokojowej? Woda przestała



być gazem tak, że nie zajmuje w stosunku do chloru prawie wcale objętości<sup>1)</sup>.

Jaka jest całkowita zmiana objętości w poprzedniej reakcji powyżej 100°. Liczba cząsteczek zmienia się z 5 cząsteczek na 4. Objętość zmienia się w tym samym stosunku. Lecz w 0° objętość zmienia się: z 5 obj. na 2 obj., gdyż woda nieznacznie tylko przyczynia się do zwiększenia objętości produktów.

Gdy znamy wzory cząsteczkowe substancyj, biorących udział w reakcji, możemy podać równanie i *stosunki objętościowe, nie uciekając się do pomiaru*. Naprzykład: jaka zmiana objętości nastąpi, gdy mieszaninę tlenku węgla i tlenu spalimy i ochłodzimy produkty reakcji znowu do temperatury pokojowej? Wzory cząsteczkowe są CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Równanie przedstawiające reakcję, po należytem uzgodnieniu, musi przyjąć postać:



Każde trzy cząsteczki dają więc dwie, a przeto z trzech objętości powstaną dwie, jeśli ciśnienie i temperatura będą na początku i końcu reakcji te same.

Jeśli przypomnimy sobie, że wszystkie lotne związki węgla z wodorem spalają się z utworzeniem wody i bezwodnika węglowego, łatwo podać równanie cząsteczkowe dla każdego takiego spalania i określić zgóry objętości wszystkich substancyj. W przypadku wody, równanie podaje objętość jej jedynie jako pary.

*Względne gęstości gazów.* Znając wzory cząsteczkowe substancyj gazowych, co potrzebne jest nam do wielu celów, można uniknąć obciążenia pamięci datami, odnoszącymi się do *gęstości względnych gazów*. Czy chlorowódór (HCl) jest cięższy czy lżejszy od dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>)? Wzory przedstawiają ciężary równych objętości (22,4 l), a mianowicie 36,468 g wzgl. 44,00 g, wobec tego pierwszy gaz jest nieco lżejszy. Pamiętając, że M. V. powietrza waży 28,955 g (str. 156), możemy w taki sam sposób porównać ciężar jakiegokolwiek gazu z ciężarem powietrza. Jakie są względne ciężary acetylenu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) i dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>) w porównaniu z powietrzem? M. V. zawiera ciężar wzorcowy gazu, zatem 26,016 g acetylenu, 64,06 g dwutlenku siarki i 28,955 g powietrza. Wynika stąd, że acetylen jest nieco lżejszy od powietrza, a dwutlenek siarki przeszło dwa razy cięższy.

*Ćwiczenia.* 1. Jakie byłyby wyniki elektrolizy wodnych roztworów (a) chloru potasu (b) chlorku miedziowego.

2. W jaki sposób możnaby rozdzielić chlor i parę wodną w procesie Deacona?

<sup>1)</sup> Oczywiście, że można tu dać w razie potrzeby odpowiedź dokładną. Wymagana jest jednak do tego znajomość ciężaru produktu i jego gęstość. Otóż 2H<sub>2</sub>O przedstawiają 2 × 18 g wody. C. wł. wody wynosi 1. Utworzona woda zajmuje więc 36 cm<sup>3</sup>. Objętość 2Cl<sub>2</sub> wynosi 2 × 22,4 l czyli 44,8 l w 0°. Stosunek objętościowy wody do chloru jest więc 36 : 44800. Z reguły jednak pomijamy objętości cieczy i ciał stałych, przyjmując ją jako równą zeru w porównaniu z objętościami gazów, występujących w tej samej reakcji.

3. Podać równania, przedstawiające reakcje z kwasem solnym: (a) dwutlenku ołowiu, (b) dwuchromianu potasowego. Metale dają tu  $PbCl_2$ ,  $KCl$  i  $CrCl_3$ .
4. Jakie ciśnienie panuje w bombie skroplonego chloru przy  $20^\circ$ .
5. Ułożyć równania dla łączenia się chloru z: (a) miedzią; (b) sodem; (c) żelazem; (d) fosforem; (e) siarką.
6. Strumień gazu świetlnego, wprowadzony do chloru, pali się dalej. Powstaje jednak przytem chmura sadzy, a przy chuchnięciu do słoja mgła. Co stąd możnaby wnioskować o składnikach gazu świetlnego?
7. Naco wskazuje fakt, że wzór chlorku siarki pisze się  $S_2Cl_2$ , a nie  $SCl_2$ ?
8. Ułożyć równanie dla reakcji sodu z chlorowodorem (str. 223). Dlaczego z ostatnim nie reaguje rtęć (por. str. 117)?
9. Jakie fakty doprowadziły nas w rozdziale XI do wniosku, że ciężar cząsteczkowy chloru jest 70,92, gdy równocześnie jego ciężar atomowy jest 35,46?
10. Jakie są gęstości względne (str. 95) tlenu i chloru (b) wodoru i chlorowodoru; (c) wodoru i powietrza; (d) metanu  $CH_4$  i powietrza?
11. Jaka objętość chlorowodoru w  $0^\circ$  i 760 mm otrzyma się przy reakcji 65 g chlorku sodowego i użytego w nadmiarze kwasu siarkowego (str. 200)?
12. Ile cynku potrzeba do otrzymania 100 l wodoru w  $10^\circ$  i 750 mm, przez wyrugowanie z kwasu solnego (str. 110)?
13. Jakie są objętości względne substancyj wyjściowych i produktów reakcji: (a) pary terpentyny z chlorem; (b) tlenu z dwusiarczkiem węgla (produktami:  $SO_2$  i  $CO_2$ )?
14. Jakie są względne objętości produktów rozkładu: (a) tlenku rtęciowego; (b) tlenku chloru  $Cl_2O$  (produktami chlor i tlen)?
15. Jakie są objętości względne lotnych substancyj, występujących w reakcji pary wodnej z żelazem (str. 108)?
16. Opierając się na stosunkach objętościowych przy łączeniu się wodoru z tlenem na wodę, dowieść że każda cząsteczka tlenu składa się conajmniej z dwu atomów (por. str. 167).
17. Obliczyć ciężar chloru, rozpuszczonego w 100  $cm^3$  wody przy  $20^\circ$  (str. 217).
18. Jaka objętość tlenu w  $10^\circ$  i 750 mm otrzymać można przez ogrzewanie 50 g chloranu potasowego?
19. Jaka objętość tlenu w  $20^\circ$  i 760 mm potrzebna jest, by zamienić 16 g żelaza w odwodnioną rdzę  $Fe_2O_3$ ?
20. Wypisać równania cząsteczkowe dla reakcji metanu z chlorem, dającej  $CH_3Cl$ , i dla spalania fosforu (pary) w tlenie (str. 151, 169). Wyprowadzić stosunki objętościowe substancyj początkowych i produktów reakcji, przy różnych dla każdej z obu reakcyj temperaturach.
21. Napisać równania cząsteczkowe dla reakcyj acetyleny z tlenem (str. 226) i pary alkoholu (p. wrz.  $78^\circ$ ) z tlenem. Wyprowadzić stosunki objętościowe substancyj początkowych i produktów w  $0^\circ$  i w  $100^\circ$  dla obydwu reakcyj.
22. Ciężar cząsteczkowy cyjanu jest 52,02. Jaka jest jego gęstość w stosunku do powietrza i jaki jest ciężar 1 l tego gazu w  $0^\circ$  i 760 mm? Zawiera

on 46,08% węgla i 53,92% azotu. Jaki jest wzór cyjanu (str. 61, 166)? Przy wybuchu z tlenem tworzy on bezwodnik węglowy i wolny azot. Jaki jest stosunek objętościowy materiałów przed i po reakcji (str. 225)?

23. Jakie są względne ciężary równych objętości siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i jodowodoru ( $\text{HI}$ ) w porównaniu z powietrzem (str. 226)?

24. Jaką objętość chloru otrzyma się działaniem w nadmiarze  $\text{KMnO}_4$  na 100 g 20% kwasu solnego? Nie obliczać najpierw ciężaru.

25. Jaką objętość chloru w  $15^\circ$  i 770 mm otrzyma się przy reakcji w nadmiarze  $\text{MnO}_2$  na  $100 \text{ cm}^3$  6N kwasu solnego?

26. Ile g dwuchromianu potasowego  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trzeba dodać do stężonego kwasu solnego w nadmiarze, żeby otrzymać 22.4 l chloru w  $0^\circ$  i 760 mm?

27. Przez porównanie poprzednich równań, określić, jaki będzie stosunek objętości chloru, otrzymanych przy reakcjach w nadmiarze  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  i  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  z równymi ilościami stężonego kwasu solnego.

28. Przyjmując wydajność 80%, obliczyć, jaką objętość chloru w  $5^\circ$  i 780 mm otrzyma się przy użyciu 100 g chlorowodoru z równoważną ilością tlenu.

29. Obmyślić metodę dla wykazania, że wzór wodzianu chlor jest  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

## ROZDZIAŁ XV.

### ENERGJA I PRZEMIANA CHEMICZNA.

Często zarówno przy opisie przemian chemicznych, jak i fizycznych była wzmianka o wywiązywaniu się lub pochłanianiu ciepła. W kilku przypadkach użyto prądu elektrycznego do wywołania przemiany chemicznej. Obecnie musimy zebrać te rozsiiane fakty i ugrupować do przyszłego użytku.

*Zjawiska fizyczne, towarzyszące przemianom chemicznym.* Gdy żelazo łączy się z siarką (str. 16), gdy spala się w tlenie albo, gdy miedź spala się w chlorze, wywiązuje się przytem wiele ciepła. Z drugiej strony rozkład tlenku rtęciowego, jak wykazano (str. 16), trwa tak długo, póki dostarcza się ciepła i ustaje, skoro tylko źródło ciepła zostanie odjęte. Tu widocznie ciepło zostaje zużyte w ciągu trwania przemiany i przemiana ta ograniczona jest ilością dostarczonego ciepła. *Wytwarzanie lub pochłanianie ciepła* może być zatem cechą charakterystyczną przemiany chemicznej.

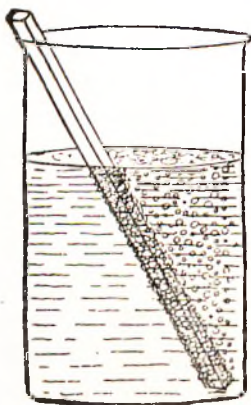
Podczas palenia się żelaza lub magnezu w tlenie albo reakcji chloru z miedzią lub terpentyną powstaje nadto światło. Naodwrot, chlorek srebra (str. 24), który daje się dowolnie długo utrzymywać bez rozkładu w ciemności, po wystawieniu na światło słoneczne zabarwia się szybko najpierw na niebiesko, potem na bronzowo, wydzielając równocześnie chlor; pozostaje wkońcu samo srebro w postaci delikatnego proszku. W podobny sposób zmieniają się na świetle bromek i jodek srebra w kliszach fotograficznych, filmach i na papierach, przy równoczesnem uwolnieniu bromu lub jodu. Wynikałoby stąd, że w związku z przemianą chemiczną *światło może być wytwarzane lub zużywane.*

Widzieliśmy wyżej (str. 213), że prąd *elektryczny* może być zastosowany do rozkładu kwasu solnego i innych chlorków i że baterja lub inne źródło prądu muszą być czynne, gdyż inaczej przemiana chemiczna ustaje. Podobnie, jeśli zanurzymy dwa druty od baterji lub dynama do roztworu azotanu srebra  $\text{AgNO}_3$ , zauważymy natychmiastowe wytwarzanie się powłoki srebra na drucie ujemnym. Gdy roztwór jest należycie sporządzony, a *prąd elektryczny* przepływać będzie dostatecznie długo, wszystek związek zostanie rozłożony



i wszystko srebro wydzielone. Zbytecznie dodawać, że to wyzwala srebro ze związku i uwolnienie metalu na elektrodzie trwa tak długo, póki płynie prąd elektryczny i że proces ten zużywa energję elektryczną. Bardzo wiele substancyj można tą drogą rozłożyć.

Nie obcym jest także proces odwrotny do poprzedniego. Gdy umieścimy łaskę cynku w rozcieńczonym kwasie siarkowym zauważymy, że wodór się wydziela (ryc. 113), cynk przechodzi do roztworu, jako siarczan cynku (str. 109) i wywiązuje się znaczna ilość ciepła. Obecność drobnych ilości innych metali w cynku katalizuje ten proces. Jeśli się użyje cynku w postaci delikatnego proszku o wielkiej powierzchni, temperatura cieczy podwyższa się samorzutnie i dochodzi nawet do wrzenia. Reakcja na tej drodze wytwarza zatem ciepło. Jeśli jednak tę samą sztabkę cynku połączymy z drutem miedzianym, a następnie zanurzymy do kwasu równocześnie z blaszką platynową, również do drutu przytwierdzoną (ryc. 114), wówczas galwanometr połączony



Ryc. 113. Działanie kwasu siarkowego na cynk. Wywiązywanie się energii cieplnej.

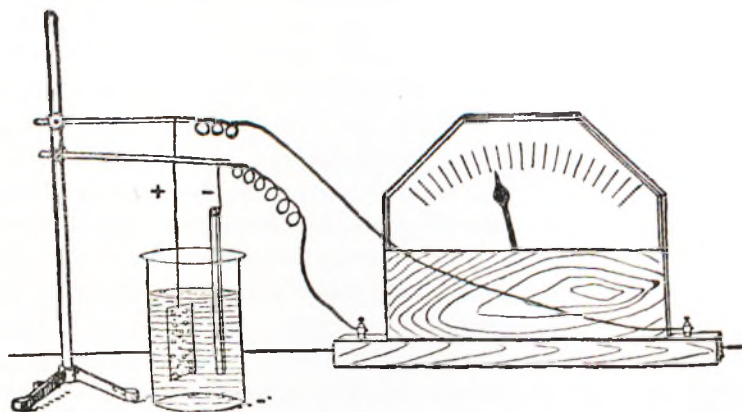
z drutami, wykazuje odrazu krążenie prądu elektrycznego w obwodzie. Reakcja chemiczna odbywa się ściśle tak samo, jak poprzednio. Cała różnica jest w tem, że gaz wydziela się na powierzchni platyny. Łatwo jest jednak wykazać, że platyna nie reaguje z rozcieńczonym kwasem i że w tym wypadku nie ulega wcale zmianie; służy ona tu poprostu jako przewodnik elektryczności. W miejsce ciepła wydzielonego poprzednio, otrzymujemy zatem prąd elektryczny. Urządzenie obecne jest w istocie swęj ogniwe elektrycznem, gdyż właśnie ogniwo elektryczne jest to układ, w którym reakcja chemiczna w miejsce ciepła, jakie wydzielalaby w innym przypadku, dostarcza elektryczności. W ten sposób, *energja elektryczna może być zużywana lub wytwarzana w związku ze zmianą chemiczną.*

Nawet *gwałtowne rozcieranie* w móżdżerzu, może w przypadku pewnych substancyj wywołać znaczny rozkład w ciągu niewielu minut. W ten sposób można rozłożyć chlorek srebra na chlor i srebro, podobnie jak przy użyciu światła. Środkiem który to sprawia jest tu *energja mechaniczna* i część jej z użyciem przytem na wytworzenie przemiany, reszta zaś pojawia się jako ciepło. Naodwrot, wytwarzanie energii mechanicznej, jako wynik przemiany chemicznej widzimy w zachowaniu się materiałów wybuchowych i w pracy naszych mięśni. W ten sposób *energja mechaniczna może być zużyta lub wyprodukowana w przemianach chemicznych.*

Sumując nasze doświadczenia, możemy stwierdzić, że nigdy przemiana chemiczna nie zachodzi, żeby nie towarzyszyły jej takie zjawiska jak wytwarzanie lub zużycie ciepła, światła, energii elektrycznej, lub w pewnych wypadkach energii mechanicznej. I musimy zauważyć, że *zjawiska te są istotną częścią przemian chemicznych* i są równie ważne jak wytwarzanie się nowych substancyj, w tym samym czasie. Musimy przeto obie strony brać pod uwagę.

**Klasyfikacja zjawisk towarzyszących reakcjom chemicznym i energja.** Zagadnienie klasyfikacji (t.j. umieszczenie w stosownej kategorii) rzeczy takich jak ciepło, światło i elektryczność budziło zawsze wiele uwagi. We wszystkich zmianach składu chemicznego, jeden z tych naturalnych akompaniatorów jest wytwarzany lub pochłaniany niekiedy we wielkich ilościach, lecz w żadnym przypadku nie zauważono jakiegokolwiek zmiany ciężaru<sup>1)</sup>. Istnieje jednak wiele rzeczy rzeczywistych, mimo, że nie podlegają one grawitacji. W obecnym przypadku rozumiemy następująco:

Cegła w ruchu jest czemś różnem od cegły w spoczynku. Pierwsza może dokonać pewnych rzeczy, których druga nie może. Idąc dalej możemy przeprowadzić pewne odróżnienie w naszych umysłach. Cegła może być pozbawiona ruchu i znowu nim obdarzona. Dochodzimy w ten sposób do idei ruchu, jako pojęcia oddzielnego. Podobnie też spostrzegamy, że kawałek żelaza zachowuje się inaczej, gdy jest gorący, a inaczej, gdy jest zimny, inaczej, gdy



Ryc. 114. Działanie kwasu siarkowego na cynk, wytwarzanie energii elektrycznej.

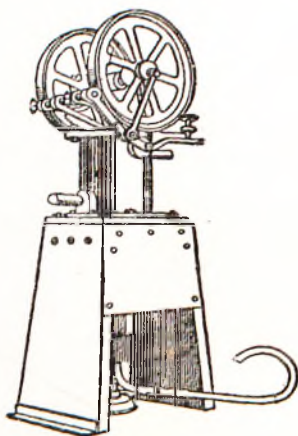
przewodzi prąd elektryczny, a inaczej znów, gdy nie przewodzi. Zaczynamy przeto pojmować cegłę lub żelazo jako coś, co posiada pewną ilość i rodzaj materji niezmiennej a zarazem takie rzeczy jak ruch, ciepło, lub elektryczność, które mogą być do pierwszej dodane lub od niej odjęte. W ten sposób dojdziemy do opisywania naszych spostrzeżeń, przy użyciu dwu kategorii, z których pierwsza obejmuje różne rodzaje *materji*, a druga różne rzeczy, których zespolenie się z materją wydaje się nam nieuniknione, a często rzuca się w oczy. Drugą z tych kategorii zwiemy *energją* o różnych postaciach.

**Praktyczne znaczenie energii w chemji.** Pochłanianie lub uwalnianie energii, towarzyszące przemianie chemicznej materji bywa często tą ważniejszą z dwóch, stroną procesu chemicznego. Wszak nie palimy węgla celem wytwarzania bezwodnika węglowego. Chętnie wyzbywamy się przez komin produktu materiał-

<sup>1)</sup> Elektrycy posiadają masę, lecz jest ona całkiem nieznaczna w porównaniu z masą materiałów tu rozważanych.

nego. To, czego tu potrzebujemy, jest ciepło. Nie nato kupujemy benzynę do samochodu, by otrzymywać różne gazy do wyrzucania ich przez wydmuch. W istocie placimy za energję mechaniczną. To samo jest z paleniem gazu świetlnego lub magnezu, gdy potrzebujemy światła, albo ze spożywaniem pokarmów, które ma na celu, głównie zdobycie energii do podtrzymywania naszej aktywności. Nie nato prąd elektryczny przepuszczamy w ciągu całych godzin, by otrzymać pewne związki (dwutlenek ołowiu up.) lecz by nagromadzić energję, do przyszłego użytku. Conajmniej połowa z odbywających się w przemyśle i życiu przemian chemicznych, jakie wytwarzamy, ma na celu jedynie zmiany energii, z niemi związane. Lecz wytwarzanie energii drogą przemian chemicznych posiada obok praktycznej doniosłości także znaczenie naukowe, jak to zobaczymy w ustępie o energii i chemicznej aktywności.

**Zmienność postaci energii. Zachowanie energii.** Na pierwsze wejście wydaje się, że między różnymi postaciami energii niema żadnego związku. Lecz stosunek między niemi da się odnaleźć. Jeśli ciepło płomienia bunsenowskiego



Ryc. 115.  
Motor powietrzny.

lub słońca doprowadzimy do motoru powietrznego (ryc. 115), motor zostaje wprawiony w ruch. Gdy motor połączymy z dynamomaszyną, wytwarza się elektryczność. Gdy zaś prąd z dynamo przepływa przez żarówkę, powstaje światło i ciepło. Naodwrot, gdy zwolnimy ruch motoru, przy pomocy hamulca, pojawi się ciepło. Gdy dalej, prąd elektryczny przepływa przez dynamo, rotor jego poczyna się obracać i powstaje ruch. Lecz najbardziej znamienne są fakty, które obecnie przytoczymy. Stwierdzono, że motor powietrzny pochłania więcej ciepła, gdy obraca się i wykonuje pracę, niż wtedy gdy nie pracuje. Okazało się, że gdy motor wydaje pracę, pewna ilość ciepła znika i ciepło to zamienia się w istocie w pracę. Podobnie dynamo zużywa pracę tylko wówczas, gdy jego bieguny tak połączamy, by elektryczność mogła się wytwarzać. Dowodzi tego chociażby

znaczny wysiłek, jakiego wymaga wówczas obracanie rotora, oraz łatwość, z jaką można go obracać, gdy obwód jest otwarty. Tak też i przewodnik, np. włókno w żarówce, póki nie stawi prądowi należytego oporu i nie zużyje dostatecznej ilości energii elektrycznej, póty nie da ani światła, ani ciepła. Wkońcu, ruch nie da ciepła, póki się nie założy hamulca. Wówczas podtrzymanie ruchu bez zmiany, wymaga wysiłku. Doświadczenia powyższe prowadzą nas do wniosku, że mamy tu szereg rzeczy tego samego zasadniczo rodzaju, ponieważ każda z nich może być wytworzona kosztem którejkolwiek innej. Uzyskaliśmy zatem pojęcie rzeczy, której postaciami są ciepło, światło elektryczne i ruch i nadajemy jej nazwę *energji*: *energja jest to praca oraz to wszystko, co z pracy może powstawać i w pracę się przemieniać.*

Ścisłejsze badania wskazują, że jednakowe ilości energii elektrycznej lub



mechanicznej wytwarzają zawsze jednakowe ilości ciepła. Nie zauważono nigdy jakiegokolwiek straty przy przemianach energii tak samo, jak przy przemianach materji. Stąd J. R. Mayer (1842), Colding (1843) i Helmholtz (1847) doszli, niezależnie do wniosku, że *w ograniczonym układzie nie zauważono nigdy ani zysku, ani straty energii*. To krótkie stwierdzenie wyników wielu doświadczeń zwie się *prawem zachowania energii*.

Istotne ilości różnych rodzajów energii, które można otrzymać z określonej ilości energii jednego rodzaju. Wszystko o czem była wyżej mowa wystąpi jaśniej, jeśli damy kilka liczbowych przykładów: kilogram wody, spadając (w próżni) z wysokości 428 m pod działaniem siły ciężkości, posiada 428 kilogramów energii mechanicznej (kinetycznej). Przy zatrzymaniu, energia ruchu zamieni się w ciepło i podwyższy temperaturę wody o 1° C. Odpowiada temu ilość ciepła równa 1000 kaloryj; przyczem średnią ilość ciepła, jakiej potrzeba do ogrzania 1 grama wody o jeden stopień w granicach od 0° do 100° określamy nazwą jednej kalorii.

Kilogram jakiegos innego spadającego materiału dałby tę samą ilość ciepła, choć oczywiście, gdyby jego ciepło właściwe było mniejsze niż wody, temperatura, do którejby się ogrzał, byłaby wyższa i na odwrót.

Siłą działającą tu jest przyciąganie ziemskie, o określonym natężeniu. W jednostkach bezwzględnych wyrażając: energia, jakiej nabywa 1 g spadając z wysokości 1 cm zdolna jest do wykonania 981 ergów pracy. A zatem 1000 gramów, spadając z 428 m (42800 cm), wytwarza  $1000 \times 42800 \times 981 = 42.000.000.000$  ergów energii.

Ponieważ erg jest małą jednostką, używamy często jako jednostki joula (= 10.000.000 ergów). Powyższa ilość energii równa się więc 4200 joulów.

Każde ciało o tej samej masie, poruszające się z tą samą szybkością końcową, bez względu w jaki sposób zostało w ruch wprowadzone, posiadać będzie tę samą energję i wytworzy również 1000 kaloryj.

W naszym przypadku końcowa szybkość wynosi 9164 cm na sekundę. Energia ruchu ( $\frac{1}{2} m v^2$ ) jednego kilograma materji, poruszającego się z tą szybkością wynosi  $\frac{1}{2} \times 1000 \times (9164)^2 = 4200$  joulów, jak poprzednio. Gdyby źródłem energii mechanicznej był motor powietrzny (lub inna maszyna) o dzielności 1 konia parowego, wówczas, ponieważ dzielność jednego konia odpowiada 746 joulów na sekundę, otrzymalibyśmy 4200 joulów energii w przeciągu  $5\frac{1}{3}$  sekundy.

Gdyby cała energia ruchu została zamienioną w energję prądu elektrycznego, zamiast w ciepło, otrzymany prąd wystarczyłby do żarzenia 50 wattowej żarówki w ciągu 84 sekund (= 1,4 minuty). Żarówka taka wymaga bowiem doprowadzenia 50 joulów na sekundę, a przeto zużywa w 84 sek.  $84 \times 50 = 4200$  joulów energii. Ponieważ maszyna o dzielności 1 konia wytwarza powyższą ilość energii w  $5\frac{1}{3}$  sekundy, maszyna taka mogłaby, gdyby nie było innych strat energii, zasilać naraz blisko 15 żarówek 50 wattowych.

Wkońcu, gdybyśmy użyli 4200 joulów energii elektrycznej do rozkładu azotanu srebra w zwykłym wodnym roztworze, uzyskalibyśmy  $6\frac{2}{3}$  grama srebra w stanie metalicznym.

**Zastosowanie pojęcia energii w chemji.** Na pierwsze wejrzenie wydaje się, jakoby twierdzenie o zachowaniu energii nie miało w chemji zastosowania. Wydaje się, jakoby np. ciepło i elektryczność wytwarzały się i zużywały w procesach chemicznych w sposób tajemniczy. Śledząc za pochodzeniem światła w żarówce znajdujemy prąd elektryczny, idąc dalej wstecz, energję mechaniczną, wreszcie ciepło dostarczone maszynie. Lecz jaka postać energii dała początek ciepłu, wywiązywanemu przy spalaniu węgla pod kotłem, lub przy łączeniu się żelaza z siarką w naszym przykładzie (str. 16)? Ponieważ nie



dostrzegamy w pierwotnych materiałach ani elektryczności, ani światła, ani ciepła, ani też ruchu, a mimo to pragniemy stworzyć układ logicznie zwarty, zmuszeni jesteśmy wyobrazić sobie, że żelazo i siarka, węgiel i powietrze zawierają inną postać energii, która nazywamy *energją chemiczną lub wewnętrzną*. Podobnie, gdy ciepło zużywa się na rozkład tlenku rtęciowego lub światło na rozkład chlorku srebra, utrzymujemy, że energia gromadzi się w produktach rozkładu pod postacią energii wewnętrznej.

**Materia i energia jako pojęcia i definicja ich nowoczesna.** Poprzednie ustępy o energii nawiązują zagadnienie stosunku energii do materji. Stosunek ten można wyświecić jedynie w drodze nieco bardziej mozolnej dyskusji naszych podstawowych pojęć.

Jedyną rzeczywistą wiedzą, jaką posiadamy niejako z pierwszej ręki, jest wiedza, o naszych stanach świadomości. Wszystkie inne, dotyczące np. tego, w jaki sposób tłumaczymy i opisujemy nasze doświadczenia jest, że tak powiemy konstrukcją naszych głów. I tak np., uświadamiamy sobie pewne rzeczy, które zwiemy wrażeniami zmysłowymi i próbujemy skonstruować sposób wzajemnego ich ustosunkowania i opisu. Powszechnie przyjętym zwyczajem jest mówić o wrażeniach zmysłowych, jakby były one wytworem czegoś, znajdującego się nazewnątrz naszych umysłów, i w ten sposób poczynamy budować świat zewnętrzny. W trakcie tej czynności spotykamy pewne rzeczy, które zdają się nie zajmować jakiegś określonej przestrzeni, które przechodzą z przedmiotu na przedmiot i nie posiadają ciężaru. Jedną z nich działa na nasze oko, lub np. na porcję chlorku srebra, lecz jest nieuchwytna dotykiem, a przez szkło przenika prawie tak samo łatwo jak przez próżnię. Po rozważeniu naszego doświadczenia z tym rodzajem rzeczy, widzimy się zmuszeni przyjąć istnienie energii.

Inne rzeczy, które spotykamy, działają na zmysł dotyku i zdają się posiadać cechy zlokalizowane, w sposób bardziej określony, nie wyłączając ciężaru. Wzięcie ich w rachubę wymaga innego pojęcia i ustanawiamy przeto kategorię materji.

W ten sposób, usiłujemy opisywać nasze wrażenia zmysłowe z pomocą owych dwóch konstrukcji tak samo jak geometria analityczna opisuje położenie punktu z pomocą dwu współrzędnych. Energia i materia są zatem wytworami myśli, a nie pierwotnie obiektywnymi rzeczywistościami. W chemji jednak mówimy o nich zawsze obiektywnie. Historyczny porządek w jakim te dwa pojęcia zostały nazwane i określone, był odwrotny od wyżej podanego. Jeszcze przed nastaniem 19 wieku nie brakło prób stworzenia pojęcia, zaspokajającego potrzebę, odczuwaną przez myślicieli. Cofając się wstecz nie dalej jak do okresu flogistonu możemy łatwo zauważyć pewne podobieństwo między pojęciem flogistonu a pojęciem energii. Idea, że ciepło jest nieważkie, ma początek znacznie wcześniejszy i świadczy również o istnieniu wysiłków ku znalezieniu drugiego, zasadniczego pojęcia, różnego od materji.

Wiele rozpowszechnionych definicji energii wykazuje znaczne zamieszanie myślowe. Często się np. mówi, że energia jest tem, «co powoduje zmiany materji». Określenie to nie łatwo uzgodnić ze zwykłym doświadczeniem w chemji. Prawda, że zachodzi przemiana, gdy zastosujemy do tlenku rtęciowego ciepło. Lecz w przypadku żelaza i siarki łączenie się tych dwu substancyj jest warunkiem, poprzedzającym wydzielanie się ciepła. Równie często zdarza się, że przemiana materji powoduje wystąpienie energii, jak i odwrotnie. Materia i energia znajdują się na tej samej płaszczyźnie. Są one pojęciami, używanymi łącznie przy opisywaniu tego, co spostrzegamy. Żadne z nich nie jest pochodnem w stosunku do drugiego. W geometrii także nie uważamy jednej ze współrzędnych, za pochodną drugiej, lub zależną od drugiej.

Teoria potencjału chemicznego i czynników energii stara się przypisać dążność materji do zmiany (fizycznej lub chemicznej), stanom energii z materją zespolonej. Jest ona zatem przypadkowo tak skonstruowana, że stoi na gruncie definicji dopiero, co podanej.

Definicja, że materia jest podłożem energii jest oczywiście niemniej trudną do pogodzenia z przedstawionym wyżej sposobem wyprowadzenia tych dwu pojęć. Trudno np. w geometrii nazwać jedną oś współrzędnych nośnikiem drugiej.

Wrodzone pragnienie redukcji różnych naszych kategorii, do możliwie najmniejszej liczby, można zauważyć również w historii naszego zagadnienia. Starożytni szukali zjednoczenia obu pojęć, traktując światło i ciepło jako nieważkie postaci materji. Obecnie zaś dochodzi się do poglądu, że wystarcza jedno pojęcie energii i że materję jako złożoną z zespolów protonów czyli dodatnich jednostek elektryczności i elektronów czyli jednostek elektryczności ujemnych można umieścić w tej samej kategorii, co energję.

**Rozważania w związku z energją wewnętrzną: energja swobodna.** Z powyższego wynika, że dla otrzymania jednolitości, zmuszeni jesteśmy pojmować wszystkie nasze materiały jako zbiorniki zarówno energii, jak materji, i oba te składniki uważać za jednakowo rzeczywiste i ważne. W myśl tego musimy kawałek substancji znanej jako »żelazo« traktować jako zespół, zawierający określoną ilość żelaza-materji i określoną ilość energii wewnętrznej. Siareczek żelaza znowu zawiera siarkę-materję, żelazo-materję i energję wewnętrzną. A zatem przez substancję rozumiemy osobny gatunek materji, prostej lub związku, wraz z odpowiednią dozą energii wewnętrznej. W trakcie przemiany chemicznej, jak łączenie się żelaza z siarką, wewnętrzna energja również się zmienia.

Energja użyteczna całkowita jaką można uzyskać kosztem reakcji chemicznej, przebiegającej w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem i zamienić (np. w drodze energii elektrycznej) w pracę, zwie się *energją swobodną* reakcji. Należy jednak podkreślić, że energja swobodna, mierzona pracą wykonaną, naogół nie jest równoważna ilości ciepła, wywiązanego podczas naturalnego przebiegu przemiany. Często ilości te są prawie równoważne sobie, nigdy jednak całkowicie. Często zaś ilości ich różnią się między sobą bardzo znacznie. Gdy energja swobodna, zdalna do zamiany w pracę, przewyższa ciepło reakcji, jak to się często zdarza, różnica zostaje pobrana z ciepła otoczenia w czasie przebiegu reakcji, skutkiem czego naczynia i przedmioty, stykające się z ciałami reagującymi, stają się chłodniejsze. Chlorek fosforowy np. rozkłada się samorzutnie na dwa gazy, fosforjak i chlorowódor, a węglan amonowy oddaje amonjak gazowy i w obu tych przypadkach ciepło zostaje pochłonięte. Przy obu tych reakcjach uzyskać można pracę, chociaż o ile chodzi o ciepło, nietylko ta postać energii nie wydziela się, lecz nawet pewna jej ilość ulega pochłonięciu. Naodwrot, gdy ciepło reakcji jest większe, niż równoważnik cieplny energii swobodnej, wówczas obok energii, która może być użyta do wykonania pracy (np. przez użycie reakcji jako źródła elektryczności) równocześnie pewna ilość ciepła, która nie może być zamieniona w pracę, zostaje oddana otoczeniu. Okazuje się zatem, że substancje, z którymi mamy do czynienia, są nietylko zbiornikami energii, lecz nadto gdy reagują z sobą stają się maszynami do zamiany energii, którą bądź pobierają z otoczenia, bądź też mu ją oddają.

Z powyższej dyskusji wynika jasny, że reakcje chemiczne charakteryzują się nietylko przemianą materji, lecz obok tego *zawsze zmianą ilości energii układu. Zmiana ta polega na wytwarzaniu energii wewnętrznej z jakiejś innej postaci energii, lub na przeobrażeniu energii wewnętrznej w inną postać energii.*

**Przemiany egzotermiczne i endotermiczne.** Energja uwolniona przy reakcji chemicznej objawia się najczęściej pod postacią ciepła. Reakcje, którym jak

łączenie się żelaza z siarką (str. 16), towarzyszy wywiązywanie się ciepła, zwa się reakcjami *egzotermicznymi*. Te zaś reakcje, które przebiegają z pochłanianiem ciepła, jak rozkład tlenku rtęciowego (str. 16), obejmujemy nazwą reakcyj *endotermicznych*.

Zaznaczyć tu trzeba, że wytwarzanie, lub pochłanianie ciepła nie jest wyłączną cechą reakcyj chemicznych! Również wszystkim przemianom fizycznym towarzyszy uwalnianie się, lub zużycie energii. Np. podczas parowania wody ciepło zostaje pochłonięte, a podczas krzepnięcia cieczy, często zaś, już przy zmieszaniu ich z innymi cieciami, ciepło zostaje uwolnione.

**Energja i aktywność chemiczna.** Gdy energja swobodna reakcji jest wielka, wówczas o ile inne warunki są jednakowe, reakcja przebiega szybko; innymi słowy, znaczny ułamek substancyj reagujących ulega przemianie w jednostce czasu. Te zaś reakcje, które zachodzą z małą zmianą energii wewnętrznej, przebiegają wolno. W ten sposób szybkość reakcji chemicznej, oraz odpowiadająca tej reakcji ilość energii użytecznej, są ściśle z sobą związane. Z drugiej strony zwykliśmy uważać substancje, które reagują z sobą gwałtownie jak np. siarka z żelazem i uwalniają przy tem wiele energii za »chemicznie aktywne« czyli posiadające wielkie »powinowactwo chemiczne« do siebie. A zatem *względną chemiczną* aktywność, czyli *powinowactwo* możemy ocenić:

1. *Sledząc szybkość reakcji* (p. szybkość reakcyj chemicznych).
2. W wielu przypadkach drogą *pomiaru ilości ciepła wydzielonego* podczas reakcji.
3. Przez *miar sily elektromotorycznej ogniwa tak urzadzonych, by dana reakcja wytwarzala w niem prąd elektryczny* (p. elektrochemja).

Szereg aktywności metali podany na str. 117 najlepiej otrzymać tą trzecią metodą.

Oczywiście, chemiczna aktywność czyli powinowactwo substancji nie będzie jednakowa względem wszystkich innych. Żelazo np. łączy się gwałtowniej z chlorem, niż siarką, a biorąc jednakowe ilości żelaza, otrzymamy znacznie więcej ciepła w pierwszym przypadku niż w drugim. Ze srebrem, sodem i wielu innymi substancjami, żelazo wogóle się nie łączy. Jednym z zadań chemika jest przeprowadzać tego rodzaju porównania. Osiągnięte w ten sposób wyniki przedstawiają własności chemiczne specyficzne substancyj. Rozumnie się, najbardziej aktywnymi substancjami, będą naogół substancje, zawierające najwięcej energii wewnętrznej.

Należy jednak zachować ostrożność przy dokonywaniu porównań powyższymi metodami. Musimy tu przede wszystkim zauważyć, że na szybkość danej reakcji mogą w wysokim stopniu wpływać warunki (p. np. kataliza), a przeto potrzebną jest wielka przezorność, gdy chcemy na zasadzie obserwowanych różnic w szybkościach poszczególnych reakcyj, wnioskować o względnych aktywnościach substancyj. Pomiaru cieplne są również często zwodnicze. Wynika to z faktu, że reakcja może być zdolna do wykonania pracy, mimo że przebiega z pochłonięciem energii cieplnej. I tak np. amonjak w 1000° i pod



ciśnieniem jednej atmosfery rozpada się samorzutnie i praktycznie całkowicie na azot i wodór, chociaż podczas tego, reakcja pochłania ciepło z otoczenia. W ten sposób, jakkolwiek większość reakcji chemicznych, łatwo zachodzących, ciepło uwalnia, to jednak w wysokich temperaturach mogą się tworzyć związki, przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków ze sobą, z pochłonięciem ciepła. Muszą być brane w rachubę także reakcje odwracalne (str. 000). W takich reakcjach jedna z zachodzących przemian chemicznych pochłania tyle ciepła, ile druga go wywiązuje, a jednak obie posiadają w danych warunkach określoną szybkość, jak wynika z faktu, że przecieź określony punkt równowagi zostaje osiągnięty. Jak później zobaczymy (Rozdział XVI) muszą być wzięte pod uwagę obok powinowactwa substancji reagujących również ich względne stężenia.

*Naogół najbardziej godną zaufania jest elektryczna metoda pomiaru energii użytecznej (swobodnej) i zarazem istotnego powinowactwa.*

**Przyczyna chemicznej aktywności czyli powinowactwa.** Czytelnik niewątpliwie zechce dowiedzieć się, jaka jest przyczyna dążności substancji do reagowania z sobą. Dlaczego siarka i żelazo łączą się na siarczek żelazawy, podczas gdy inne pary pierwiastków, wzięte dowolnie, jak się okazuje często, nie działają na siebie w żadnych warunkach? Ostatecznej odpowiedzi nie można naturalnie dać na to pytanie. W miarę jednak, jak poznamy lepiej fakty, odnoszące się do chemicznej aktywności czyli powinowactwa, osiągnąć możemy szczebel, fazę wyjaśnienia logicznego (p. str. 25), kiedy wiedza opierając się na tych faktach, przynosi ich klasyfikację i dostarcza nam nowej i użytecznej hipotezy, rozpatrującej materję w różnych jej postaciach (żelazo, siarkę i t. d.) i energję w nich zawartą. Krótką dyskusję tej hipotezy podamy w rozdziale późniejszym.

Słowo »powinowactwo« i »przyciąganie« stosuje się często, jak gdyby zawierały one same w sobie jakieś wyjaśnienie chemicznej aktywności. Widzieliśmy jednak, że wyjaśnienie w nauce (str. 25) sprowadza się do opisu szczegółów danego procesu przy pomocy bądź znanych faktów, bądź też fikcyjnego, lecz możliwego i skutecznego mechanizmu. Tymczasem powyższe terminy są jedynie wyrazami i nie odpowiadają żadnemu z warunków, wymaganych do wyjaśnienia. Są one nazwami »dążności do ulegania reakcji chemicznej« i to jest wszystko.

Wszystkie rzeczowniki, jak tablica lub książka są ogólnemi nazwami na wiele mniej lub więcej różnych osobników. Niektórych specjalnych rzeczowników używa się w chemji. Naprzykład *powinowactwo* określa dążność do ulegania chemicznej reakcji, co wyróżnia tę dążność od spójności, która jest nazwą dążności do łączenia się fizycznego. *Kataliza* jest nazwą dla pewnego rodzaju przemian chemicznych, w których muszą być obecne pewne specyficzne substancje i wpływać na inne substancje przez zetknięcie się z nimi, same nie ulegając żadnej zmianie. *Dysocjacja* znowu zwie się ten rodzaj przemiany chemicznej, który polega na rozkładzie (zwykle) ze wzrostem temperatury i ponownem łączeniu się, gdy temperatura opada. Żadna jednak z tych nazw — dana przez się nie jest wyjaśnieniem. Nie wyjaśnia spotkania dwóch pociągów, nazwanie tego zderzeniem.

Oczywiście, jeśli mamy pewne rzetelne wyjaśnienie dla wszystkich innych znanych przypadków danej kategorii, każdy nowo napotkany przykład korzysta odrazu z tego wy-



jaśnienia. Tak jest np. z dysocjacja, gdzie teoria kinetyczna i prawo działania mas opisują szczegóły wszystkich należących tu zjawisk. Nazwa nasuwa oczywiście wówczas całą teorię, jeśli taka teoria istnieje. Lecz dla powinowactwa, czyli dążności do reagowania chemicznego brak jeszcze takiej całkowicie rozwiniętej teorii logicznej.

Co do samych wyrazów nie lepszego nie można o nich powiedzieć, niż to, że zostały one dość niefortunnie dobrane. Powinowactwo sprowadza na myśl pokrewieństwo, sympatję, miłość. Przypuszczenie jednak, że tego rodzaju ludzkie uczucia kierują zachowaniem się żelaza i siarki jest zbyt dzikie i niedorzeczne, by mogło na co się przydać. Przyciąganie wskazywałoby na jakąś więź materialną, która ciągnie substancje ku sobie; nie umiemy bowiem wyobrazić sobie działania na odległość bez pomocy ośrodka, przenoszącego to działanie. Nie mamy jednak żadnego dowodu istnienia urządzenia, któreby wchodząc bezzwłocznie w działanie, zdolne było do wciągnięcia materiałów w reakcję chemiczną. Trudniej jak widzimy, zredukować ideę do postaci wyobraźalnej, niż obejść się bez niej.

Jeśli jeszcze skłonni jesteśmy wierzyć, że omawiane wyrazy znaczą coś więcej, niż nazwy grup zjawisk i dają jakieś wyjaśnienie, wystarczy tylko rozwijać tę ideę dalej, aż doprowadzi do absurdu. Stosując podobnie grube analogie, można przypuszczać, że pierwiastki kierują się węchem, jak psy, lub wzrokiem, jak ptaki, albo wreszcie czuciem, jak ryby i tak dalej ad infinitum, zapominając, że sam fakt jest znacznie prostszy, niż jego wyjaśnienie. Powinowactwo jest poprostu fantastyczną nazwą rzeczy realnej.

**»Przyczyna« w nauce.** Słowo »przyczyna« znajdowało się w nagłówku poprzedniego ustępu, a jednak jak widzieliśmy żadnej przyczyny nie znaleziono. Jest to niezmienną regułą w zjawiskach fizycznych lub chemicznych. Nie znamy żadnych przyczyn w znaczeniu, w jakim słowo to zazwyczaj bywa używane.

Słowo przyczyna ma tylko jedno określone znaczenie w nauce. Gdy znajdziemy, że do otrzymania dobrego prochu strzelniczego potrzebne jest gruntowne zmieszanie trzech materiałów, mówimy, że dokładne zmieszanie jest przyczyną, że proch strzelniczy jest w wysokim stopniu wybuchowy. Rozumiemy przez to poprostu, że ściśle wymieszanie jest nieodzownym poprzednikiem wyniku. *Przyczyna jest to warunek lub zdarzenie, które zawsze poprzedza inny warunek lub zdarzenie.*

Często niewłaściwie używa się słowa »przyczyna«. Prawo ciężenia nie jest przyczyną zachowania się ciał spadających. Jest ono poprostu streszczeniem faktów, dotyczących spadania ciał i powstało znacznie później, niż pierwsze ciała spadły. Powinowactwo czyli dążność do chemicznego reagowania jest fikcyjnym poprzednikiem reakcji chemicznych. Takie przyczyny, o ile je wogóle chcemy nazywać przyczynami, powstają drogą wyposażenia rzeczy w poprzedniki, których wydają się one pozbawione, żeby jednocześnie zadowolić nasz zmysł symetrii. Okolicznościowo są one pożyteczne. Lecz im mniej w nauce stosujemy fikcyj, tem mniejsze niebezpieczeństwo, że student weźmie fikcje za fakty, lub ulegnie nawet złudzeniu, że nauka, zajmuje się raczej tworzeniem nieuzasadnionych przypuszczeń, niż stwierdzaniem faktów.

**Termochemja.** Reakcja chemiczna, jak widzieliśmy (str. 229), może przebiegać z wydzielaniem lub pochłonięciem ciepła. Reakcje, jak utlenianie w rozdziale VI, w których ciepło się wytwarza, zwa się reakcjami *egzotermicznymi*. Reakcje zaś, które jak rozkład tlenku rtęciowego (str. 16) lub nadtlenu barowego (str. 71), pochłaniają ciepło i odbywają się tak długo, póki ciepło jest

dostarczane, zwa się *endotermicznymi*. Ponieważ aktywności czyli powinowactwa dwóch substancyj (powiedzmy dwu metali) można często zmierzyć (str. 236), obserwując ilości ciepła, jaką każda z nich uwalnia, łącząc się z substancją trzecią (np. tlenem), pouczającym będzie rozważyć obecnie kilka zasadniczych faktów z termochemji.

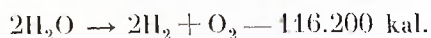
Badając reakcje pod względem termicznym, należy je wykonywać w jakimś małym naczyniu, które mogłoby być umieszczone wewnątrz innego, zawierającego wodę. Cały przyrząd zwie się *kalorymetrem*. Wydzielone ciepło podwyższa temperaturę wody. Gdy wchodzi w grę gazy, wówczas wewnętrzne naczynie tworzy puszka platynowa. Średnia ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 g wody o 1 stopień między 0° i 100°, zwie się *kaloryją*. Istotna zmienność ciepła właściwego wody w powyższych granicach temperatur jest mała (p. ryc. 80) i może być w obecnym dyskusji pominięta. A zatem ogrzanie 250 g wody o 1° przedstawia 250 kaloryj, a ogrzanie 20 g wody o 5° odpowiada 100 kaloryjom.

Podczas gdy w fizyce jednostką ilości jest gram, w chemji jednostką, którą obieramy, jest oczywiście ta, jaką przedstawia wzór substancji. Np. ciepło spalania węgla oznacza ciepło, wytwarzane przy połączeniu się dwunastu gramów węgla (drzewnego) z 32 gramami tlenu, zdolne do ogrzania 96900 gramów wody o jeden stopień. Wyraża się to tak:



Innymi słowy tą ilością ciepła możnaby ogrzać prawie 1 kg wody od 0° aż niemal do punktu wrzenia.

Gdy reakcja jest jedną z tych, które pochłaniają ciepło, zaznaczamy to, kładąc przed liczbą kaloryj znak minus. I tak np. równanie termochemiczne dla dysocjacji pary wodnej na wodór i tlen piszemy następująco:

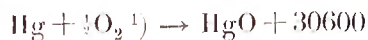


Doświadczenie poucza, że zawsze te same ilości danych substancyj chemicznych, podlegające tej samej reakcji chemicznej, w tych samych warunkach wydzielają lub pochłaniają, zależnie czy reakcja jest egzo- czy endotermiczna, te same ilości ciepła.

Szybkość, z jaką dana reakcja się odbywa, nie ma wpływu na całkowitą ilość ciepła, zużywanego lub wydzielanego. Z pierwszego wejrzenia nie widać, że rdzewienie wywiązuje ciepło, lecz czuły termometr okaże, że stos rdzewiejących gwoździ posiada temperaturę nieco od otoczenia wyższą. Jak widzieliśmy (str. 83) złe przewodniki, np. tłuste szmaty lub źle wysuszone siano, skłonne są do samozapalenia się, dzięki powoli gromadzącemu się ciepłu utleniania; tę samą przyczynę ma również ciepło naszego ciała.

W przypadku reakcyj odwracalnych, zgodnie z niezmiennem doświadczeniem (wyrażonem w prawie zachowania energii), ilość ciepła, jaka się wydzielila, wystarcza ściśle do wykonania reakcji w kierunku odwrotnym. Dostarczone ciepło zostaje zużyte poprostu na przywrócenie zapasu energii chemicznej,

właściwej układowi początkowemu. Połączenie się np. chemicznych jednostek ciężarowych rtęci i tlenu (str. 69) wytwarza 30600 kal:



a rozkład jednego ciężaru wzorcowego tlenku rtęciowego (str. 16) wymaga tej samej ilości ciepła dla odzyskania wolnej rtęci i tlenu z właściwymi im ilościami energii wewnętrznej.

Praktyka okazała, że nie wszystkie reakcje chemiczne dadzą się odwrócić przy użyciu źródeł ciepła, jakimi rozporządza pracownia. Ilość ciepła, równoważną wydzieloną przez jakąkolwiek, na małą skalę zachodzącą reakcję, jest bardzo łatwo wytworzyć, lecz poza tem trzeba czegoś więcej. Ciepło musi być dostarczone w określonej temperaturze, inaczej jest ono całkiem nieczynne. Naprzykład ciepło, wytwarzane przy łączeniu się wapnia i tlenu, mieści się w dogodnych dla pomiaru granicach:

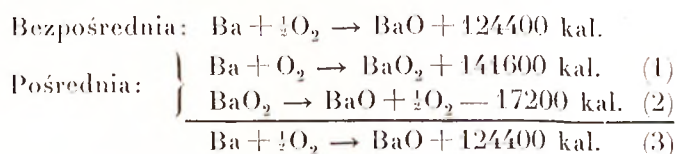


i dostarczenie tlenkowi wapniowemu (wapnu palonemu) tej ilości (lub choćby nawet ilości nieporównanie większych) ciepła nie przedstawia większych trudności. Lecz sposób ten jest zgoła bezskuteczny dla rozkładu (str. 16) produktu. Widocznie nie rozporządzamy dostatecznie do tego celu wysokimi temperaturami (p. czynniki energii).

W związku z tem można zauważyć, że temperatury, potrzebne do wywołania umiarkowanie szybkiego rozkładu, wahają się w szerokich granicach. Niektóre substancje dadzą się utrzymać tylko poniżej 0° i rozkładają się, gdy pozwolimy im się ogrzać. Inne jak tlenki złota i platyny rozkładają się przy lekkim ogrzaniu (str. 117). Liczne, jak tlenek wapnia, nie ulegają rozkładowi nawet w temperaturze łuku elektrycznego. Gdy energję stosujemy w postaci elektryczności (str. 112) zamiast ciepła, zadanie jest bezporównania łatwiejsze do wykonania z pomocą środków, znajdujących się pospolicie w naszym rozporządzeniu. Niema substancji, o ile tylko ulega ona działaniu prądu elektrycznego, któraby nie dała się rozłożyć prądem o sile elektromotorycznej 10 wolt lub mniejszej. To jest w części powodem, że procesy elektryczne tak bardzo rozpowszechniły się w przemyśle chemicznym.

Jedną z najważniejszych zasad termochemji jest *prawo stałości sum cieplnych*. Jeśli jeden układ substancyj można przeobrazić w inny układ na kilku różnych drogach, przyczem droga obejmować może kilka różnych etapów, wówczas algebraiczne sumy ciepła wydzielonego lub pochłanianego na różnych drogach są jednakowe. Tlenek baru np. można otrzymać albo bezpośrednio ze swych składników chemicznych, wziętych w odpowiednim stosunku, albo też drogą pośrednią, sporządzając nadtlenuk (str. 71), a potem wypędzając z niego połowę zawartości tlenu. Ilości ciepła, występujące na obu drogach są następujące:

<sup>1)</sup> Termochemiczne równania pisze się często w ten sposób, żeby uniknąć podwajania ilości ciepła wydzielanego lub pochłanianego przy tworzeniu się (lub rozkładzie) jednego ciężaru wzorcowego związku.



Gdy się doda algebraicznie równania (1) i (2) i wykreśli wyrazy, które są wspólne obu stronom równania końcowego, staje się odrazu widocznym fakt, że droga bezpośrednia jest ściśle równoważna drodze pośredniej, a nadwyżka ciepła wydzielonego wynosi 124400 kaloryj jak poprzednio. Gdyby w takich przypadkach, jak poprzedni, suma ciepła nie była jednakowa, wynikałoby stąd, że stosując różne sposoby otrzymywania, moglibyśmy otrzymywać różne próbki tej samej substancji, różniące się zawartością energii chemicznej. To jednakże nigdy się nie udało.

Ilości ciepła, uwolnionego w dwóch przemianach chemicznych, są często-kroć miarą względnej zawartości użytecznej energii chemicznej układów przed przemianą i po niej, i jako takie stanowią często miarę względnej chemicznej aktywności dwu szeregów substancyj. Porównanie można spokojnie przeprowadzić w takich przypadkach, gdy warunki, w których obie reakcje zachodzą, są ściśle jednakowe. Pierwotnie przypuszczano, że ciepło wydzielane jest zawsze proporcjonalne do chemicznej aktywności substancyj, lecz twierdzenie to nie jest ogólnie słuszne z przyczyny, którą już podaliśmy (str. 235, 236).

Ponownie zauważamy, że wydzielanie lub pochłanianie określonych ilości ciepła nie jest jeszcze samo przez się znamieniem reakcji chemicznej. Te same zjawiska towarzyszą również wszystkim zmianom fizycznym. Woda np. podczas parowania pochłania ciepło, a skraplanie pary i krystalizacja cieczy przechłodzonej ciepło uwalniają. Znaczenie zmian cieplnych, towarzyszących procesowi rozpuszczania, było już omawiane w jednym z rozdziałów wcześniejszych (str. 184).

*Ćwiczenia.* 1. W jakiej postaci energję, większość miast dostarcza i sprzedaje?

2. Ile kaloryj trzeba do ogrzania 550 g substancji o ciepłe właściwem 0,5 od 15° do 37°?

3. Spalenie 1 g siarki na dwutlenek siarki wywiązuje 2220 kaloryj. Jakie jest ciepło spalania siarki? Napisać równanie termochemiczne.

4. Wymienić, ile można, reakcyj wydzielających ciepło. Wymienić również reakcje, w których pochłania się ciepło. Przy odpowiedzi na to zadanie zużytkować swe doświadczenie laboratoryjne i napisać dla każdej reakcji równanie.

5. Wymienić reakcje chemiczne, w których wywiązuje się, lub pochłania światło.

6. Wymienić pewną liczbę reakcyj, w których energja elektryczna zużywa się lub wytwarza.

7. Wymienić reakcje, zużywające lub wytwarzające energję mechaniczną.

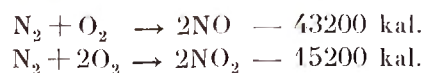
8. Czego należałoby oczekiwać, czy że rozkład związków tlenu będzie na-



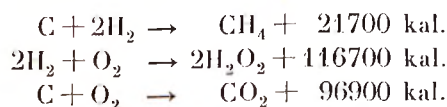
ogół egzo — czy też endotermiczny? Odpowiedzieć na to samo pytanie co do związków azotu. Uzasadnić swe odpowiedzi (str. 80).

9. Z danych w Rozdz. XXXII obliczyć ciepło spalania 1 gramocząsteczki acetyleny  $C_2H_2$ .

10. Stosując prawo zachowania energii do dwu następujących równań, obliczyć ciepło, jakie się wywiąże, gdy 60 g tlenku azotu NO utlenione zostanie na dwutlenek azotu  $NO_2$ .



11. W ten sam sposób obliczyć ciepło spalania metanu  $CH_4$  na  $CO_2 + H_2O$  (str. 226) z następujących danych:



12. Wzięto dwa małe kawałeczki sodu. Jeden rzuceno na miseczkę z wodą, drugi na wilgotną bibułę do sączenia (nakryć kloszem). Wyjaśnić różnicę wyników. Omówić je w szczególności ze stanowiska zmian energii.

13. Jakie jest ostateczne źródło energii elektrycznej, wytwarzanej przy wodospadach Niagary? Prześledzić przeobrażanie energii krok za krokiem wstecz aż do jej źródła.

14. Ciepła tworzenia się kilku chlorków metali z pierwiastków, wyrażone w kalorjach na równoważnik gramowy, są następujące:

Chlorki . . . . .	KCl	NaCl	$\frac{1}{2}CaCl_2$	$\frac{1}{2}MgCl_2$	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	HCl	AuCl
Ciepło tworzenia się	104300	97900	85000	75600	43700	22000	5800

Przedyskutować powyższe liczby w związku z tablicą na 117.

## ROZDZIAŁ XVI.

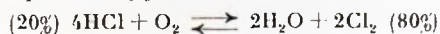
### RÓWNOWAGA CHEMICZNA.

Rozdział ten mimo niepokojąco wyglądającego tytułu, nie wprowadza nic nowego. Ma on na celu zebranie i należyte uporządkowanie pewnej liczby rozszianych faktów i idei, z którymi zetknęliśmy się w różnych okolicznościach. Z tego powodu będzie jednak tem bardziej pożądane, żeby czytelnik odświeżył w swej pamięci owe fakty i ideje przez powtórne przeczytanie stron, do których znajdzie odnośniki.

**Reakcje odwracalne.** Przy omawianiu procesu Deacon'a (str. 213) stwierdzono, że reakcja  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$  ustaje, mimo że znaczne ilości obydwu substancyj reagujących (20% w  $345^\circ$ ) pozostają jeszcze bez zmiany. Trudno przypuścić, by niezużyte tu jeszcze materiały były mniej zdolne do reakcji, niż te ich części, które już weszły w reakcję. Rozwiązanie tej zagadki leży w fakcie, że produkty reagują z sobą, odtwarzając substancje wyjściowe (przeczytać równanie wstecz). W ten sposób dwie reakcje, z których jedna niweczy pracę drugiej, przebiegają równocześnie obok siebie. Następstwem tego jest, że żadna z obu reakcji nie może dobiec do końca. Jak należało też oczekiwać, doświadczenie potwierdza, że nie ma różnicy, czy wyjdziemy z czystego chloru i pary wodnej, czy z chlorowodoru i tlenu: stosunek ilościowy czterech substancyj znaleziony w rurze w  $345^\circ$  po dostatecznie długim przeciągu czasu jest w obu przypadkach jednakowy. Na faktach, jak ostatni oprzeć można ogólne twierdzenie, że *reakcja chemiczna musi pozostać mniej lub więcej niezupełna, jeżeli w tych samych warunkach zachodzi w znaczniejszym stopniu także reakcja odwrotna*. W równaniach przedstawiających reakcje odwracalne używa się dwu strzałek, skierowanych w przeciwnie strony:



Łatwo zauważyć, że przedstawianie reakcyj odwracalnych równaniami wprowadza odstępstwo od pierwotnego znaczenia równania. Okazuje się bowiem, że w  $345^\circ$  20% substancyj znajduje się w postaci pierwotnej jako HCl i  $\text{O}_2$ , a 80% weszło w reakcję i utworzyło  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cl}_2$



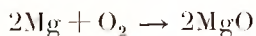
Innymi słowy ilości materji po obu stronach równania nie są równe. Każda strona wzięta oddzielnie, przedstawia jednak poprawnie stosunki, w jakich reakcje zachodzą. A zatem równanie reakcji odwracalnej, przedstawia ilościowo przemianę, jaka odbyłaby się, gdybyśmy dopuścili do tego, żeby każda z dwu przeciwnych reakcyj, równaniem objętych, dobiegła oddzielnie do końca.

Należy obecnie rozpatrzyć i przestudjować uważnie prócz podanego już przykładu, następujące niżej podane, a do poprzedniego bardzo zbliżone. Bez tego trudno będzie zrozumieć, opartą na tych przykładach dyskusję, zawartą w tym ustępie i w następnych. (1) Zachowanie się pary wodnej w punkcie wrzenia i przy 2000°; (2) obniżenie prężności pary cieczy przez niełatwą substancję rozpuszczoną; (3) działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na sól kuchenną; (4) reakcja chloru z wodą; (5) dysocjacja pięciochloru fosforu na na trójtłorek fosforu i chlor.

W wielu ważnych reakcjach odwracalnych, stężenia substancyj reagujących po jednej stronie równania, są w warunkach równowagi znacznie większe, niż stężenia substancyj po drugiej stronie. Chociaż reakcja jest odwracalna, przebiega ona w jednym kierunku znacznie dalej, niż w drugim. Fakt ten daje się bardzo dogodnie uwydatnić, przez odpowiednie pogrubienie jednej ze strzałek, wyrażających odwracalność. Np.:



**Reakcje, które dobiegają do końca.** Wiele reakcyj chemicznych nie należy do grupy reakcyj odwracalnych niezupełnych, lecz przebiega nieprzerwanie aż do wyczerpania jednego lub wszystkich pierwotnych substancyj. Reakcją tego typu jest rozkład chloranu potasu przy ogrzewaniu (str. 72). W znanych warunkach chlorek potasu nie łączy się z powrotem na chloran potasu. Tak samo równoważne ilości magnezu i tlenu łączą się całkowicie na tlenek magnezu:



a produkt nie rozkłada się nawet w białym żarze, jaki wytwarza gwałtowna reakcja łączenia się. Mamy jednak wiele dowodów, prowadzących do wniosku, że zasadniczo wszystkie reakcje są odwracalne, chociaż nawet warunki, w jakich możnaby odwracalność istotnie zademonstrować, nie dały się w pewnych przypadkach doświadczalnie zrealizować. Weźmy wyżej cytowany przypadek tlenku magnezu. Znamy wiele innych tlenków, których sto lat temu nie umiano bezpośrednio rozłożyć na składniki chemiczne. Tlenek miedziowy (str. 34) np. zaczyna oddawać tlen po ogrzaniu do temperatury bliskiej 1000°, a w piecu elektrycznym ulega całkowitej dysocjacji. Łączenie się wodoru z tlenem z utworzeniem wody jest zupełne w zwykłych warunkach, lecz w 2000° stwierdzono częściową dysocjację (str. 142), a przy użyciu energii elektrycznej (elektroliza), można osiągnąć całkowite odwrócenie reakcji w temperaturze pokojowej. Choć zatem tlenku magnezu nie

można rozłożyć bezpośrednio przez ogrzewanie, stosując temperatury, którymi dziś rozporządzamy (co do jego rozkładu przez elektrolizę p. Rozdz. XLII), nie mamy jeszcze oczywiście dostatecznej podstawy do twierdzenia, że reakcja wyżej napisana jest w istocie swej nieodwracalna.

W późniejszych rozdziałach okażemy, że wiele innych reakcyj pozornie zupełnych, jak strącanie chlorku srebra, działanie kwasu na zasadę, rugowanie metalem wodoru z kwasów, są z a s a d n i e z o reakcjami prawdziwie odwracalnemi.

**Wyjaśnienie reakcji odwracalnej ze stanowiska cząsteczkowego.** Przypuśćmy, że wychodzimy z materiałów, przedstawionych po jednej tylko stronie równania reakcji odwracalnej np. z chlorowodoru i tlenu równania na str. 243. Cząsteczki tych materiałów będą podczas swych ruchów spotykać się często ze sobą. Pewien ułamek tych spotkań doprowadzi do reakcji chemicznej. W najwcześniejszych stadjach niewiele będzie cząsteczek nowych gatunków (powiedzmy wody i chloru), lecz liczba ich będzie wzrastała w miarę postępu reakcji. Pociągnie to za sobą dwa następstwa. Po pierwsze, zmniejszać się będzie ilość substancyj wyjściowych (w danym wypadku chlorowodoru i tlenu), spotkania między ich cząsteczkami stawać się będą coraz rzadsze, a szybkość reakcji z lewej strony na prawą coraz mniejsza. Po drugie, wzrost liczby cząsteczek produktów reakcji spowoduje częstsze między nimi spotkania, a przeto częstsze zachodzenie reakcji chemicznej, innemi słowy wzrost szybkości reakcji odwrotnej. Reakcja naprzód posuwająca się zaczyna się z szybkością maksymalną i szybkość jej stopniowo maleje; reakcja odwrotna zaczyna się z szybkością równą zero, poczem szybkość jej wzrasta. Wkońcu obie szybkości muszą się stać sobie równe i w tym momencie muszą ustać wszelkie dostrzegalne zmiany.

Najbardziej bezpośrednim wnioskiem, płynącym z powyższego sposobu traktowania rzeczy, jest ten, że pozorny zastój w reakcji nie wskazuje jeszcze na zatrzymanie się obydwu przemian chemicznych. Obie przemiany muszą się odbywać nieustannie, skutkiem ciągłego spotykania się odpowiednich cząsteczek. Ponieważ jednak obie przemiany zachodzą z r ó w n e m i s z y b k o ś c i a m i, nie powoduje to zmiany w masie, wziętej jako całość. W istocie stan końcowy jest stanem równowagi, stanem zrównoważonej aktywności, a nie spoczynku. Stąd przemiany chemiczne odwracalne prowadzą do pozornego zastój u reakcji, zwanego r ó w n o w a g ą c h e m i e z n ą.

**Charakterystyczne cechy równowagi chemicznej.** Dzięki szczegółowej dyskusji stosunków między cieczą i parą (str. 139, 140), roztworem nasyconym i substancją nierozpuszczoną (str. 191-193), zapoznaliśmy się już bliżej z terminem równowagi i jego znaczeniem. W istocie możemy zastosować do dyskusji wszelkiego rodzaju zjawisk odwracalnych, szereg idei, tam omówionych, dotyczących się wymiany cząsteczek.

W szczególności zauważyć może czytelnik, że *trzy charakterystyczne ce-*



chy stanu równowagi, rozwinięte i wyjaśnione w przypadku równowagi fizycznej między cieczą i jej parą (str. 139), stosują się również do typowego wypadku równowagi chemicznej, jakim jest równowaga w omawianym przez nas procesie Deacona. Otóż:

1. Są dwie przeciwne sobie dążności, które się wkońcu wzajemnie równoważą. Tutaj są niemi dążność chlorowodoru i tlenu do wytwarzania pary wodnej i chloru, oraz dążność pary wodnej i chloru do wytwarzania chlorowodoru i tlenu. Innemi słowy jest *pozorna aktywność* reakcji postępującej naprzód i *pozorna aktywność*<sup>1)</sup> reakcji wstecznej.

2. Podczas równowagi dwie przeciwne sobie dążności czyli aktywności są nadal w pełnym działaniu, lecz w skutkach swych wzajemnie się niweczą.

3. (To jest główny rys równowagi chemicznej, tak samo i fizycznej). Układ jest czuły na wszelką zmianę warunków (temperatura, ciśnienie lub stężenie) tak, że nawet mała ich zmiana wywołuje odpowiednią zmianę stanu układu, a sprawia to przez uprzywilejowanie lub uposledzenie jednej z dwóch, przeciwnych sobie tendencji czyli aktywności. Tego rodzaju zmiana zwie się *przesunięciem równowagi*, ponieważ układ przyjmuje nowe położenie równowagi z nowymi stosunkami ilościowymi obu szeregów substancyj, odpowiednio do zmienionych warunków. I tak np. w rozważanym obecnie przypadku, zmiana z 345°, przy 80% materiału, przemienionego w chlor i parę wodną, na 384°, wywołuje zmniejszenie powyższego stosunku do 75%. Na równowagę wpływają również zmiany stężenia, jak to niebawem okażemy.

Z poprzedzających faktów wynika zatem, że klucz do zrozumienia chemicznej aktywności, jej wielkości, zmian, a zwłaszcza praktycznych skutków, musi leżeć w poznaniu wpływu, jaki ma na aktywność zmiana warunków. Stąd znajomość oddziaływania warunków na zjawiska chemiczne, stanowi dla chemika bardzo wielkie znaczenie praktyczne.

»Warunkami«, które należy rozważyć, są znane nam — temperatura i stężenie, a w przypadku gazu jeszcze ciśnienie cząstkowe. »Aktywność« reakcji mierzy się dokładnie szybkością, z jaką reakcja zachodzi. I jeśli przeczytamy ponownie poprzedni ustęp zauważymy, że jest tam wszędzie mowa o szybkości raczej, niż o dążności czyli aktywności.

Wreszcie wpływowi temperatury i innych warunków ulega aktywność, a przeto i szybkość także w tych reakcjach, które przebiegają całkowicie i są praktycznie nieodwracalne (p. str. 244). Stąd, o ile naszych twierdzeń nie zacieśniamy wyraźnie do reakcyj odwracalnych i do stanów równowagi, stosują się one do wszystkich przemian chemicznych.

**Wpływ stężenia.** Nasamprzód przyjmijmy, że temperatura jest stała i ograniczymy się do rozważenia wpływu, jaki wywiera stężenie na reakcje chemiczne.

<sup>1)</sup> Stosujemy tu, jak widzimy, wyrażenie »aktywność pozorna« zamiast aktywności. W tej samej reakcji zmienia się ona zależnie od warunków. *Aktywność istotna* czyli *powinowactwo* jest to aktywność reakcji bezwzględna, niezależna od warunków. Wartość jej można wyznaczyć tylko przez wyeliminowanie wpływu warunków, co jest rzeczą dla obecnych rozważań, zanadto oderwaną. Aktywność pozorna jest rzeczą praktyczną, którą obserwujemy

Jak widzieliśmy (str. 245) szybkość przemiany chemicznej określa się częstością, z jaką cząsteczki substancyj reagujących spotykają się ze sobą. A znowu częstość spotkań w obrębie danego zbioru cząsteczek, pociągająca za sobą określoną reakcję chemiczną, zależy oczywiście całkowicie od stopnia, w jakim cząsteczki są dokola siebie tłoczone. Większe ilości jednego z materiałów, jeśli są rozsiane w odpowiednio większej przestrzeni, nie przyczynią się bynajmniej do zwiększenia szybkości reakcji chemicznej. A więc nie zwiększenie samej tylko ilości substancji reagującej, lecz dopiero zwiększenie *stężenia jej cząsteczek* powoduje wzrost szybkości reakcji chemicznych. Wielka ilość np. 0,1 normalnego kwasu solnego wytwarzać będzie z kawałkiem cynku wodór nie szybciej, niż jakakolwiek inna ilość tego roztworu, mniejsza. Natomiast użycie kwasu solnego *normalnego*, natychmiast zwiększy szybkość reakcji. Taksamo i żelazo pali się w tlenie (100%) szybciej niż w powietrzu (20% tlenu).

Podobnie w reakcji chlorowodoru z tlenem, jeśli weźmiemy mieszaninę, odpowiadającą stanowi równowagi, i wprowadzimy do tej samej przestrzeni dodatkową ilość tlenu, ułatwimy tworzenie się pary wodnej i chloru, przez zwiększenie możliwości spotkania cząsteczek chlorowodoru i tlenu. Przez to nie wpłyniemy jednak bezpośrednio (p. str. 94) na liczbę spotkań cząsteczek chloru i pary wodnej, wynikiem których jest reakcja odwrotna. Zawartość chloru (i pary wodnej), powstającego z danej ilości chlorowodoru, będzie zatem *wzrastać*, póki nie zostanie osiągnięty nowy układ równowagi. Wprowadzenie nadmiaru chlorowodoru miałyby ściśle ten sam skutek.

*Ilustracja doświadczalna.* Dobrą ilustrację powyższych wywodów stanowi reakcja, zbadana pod względem wpływu różnych stężeń, dokładnie przez Gladston'a (1855). Przy zmieszaniu wodnych roztworów chlorku żelazowego i siarkocyjanku amonowego, powstaje ciecz, zawierająca rozpuszczalny krwistoczerwony siarkocyjanek żelazowy. Rodnikami złożonymi są  $(\text{NH}_4)$  i  $(\text{NCS})$ , a reakcja polega na podwójnej wymianie:



Reakcja jest odwracalna, a mieszanina jest jednorodna, t. zn. osad nie powstaje. Zmieszajmy obie wymienione wyżej sole w bardzo rozcieńczonych roztworach, dając np. po 20 cm<sup>3</sup> N/10 roztworów tych soli na kilka litrów wody. Otrzymany, bladoczerwony roztwór, dzielimy na 4 części. Jedną część zachowujemy dla porównania, do drugiej dodajemy nieco stężonego roztworu chlorku żelazowego, do trzeciej siarkocyjanku amonowego, do czwartej wreszcie kilka kropel stężonego roztworu chlorku amonowego. Zauważymy wówczas w drugiej i trzeciej porcji wzmocnienie barwy czerwonej skutkiem wytworzenia się większej ilości siarkocyjanku żelazowego, w czwartej natomiast porcji prawie zupełne zniknięcie barwy, gdyż chlorek amonowy sprzyja reakcji odwrotnej.

*Uwaga.* Czytelnik musi się wystrzegać myśli, że reakcja odwracalna jest to reakcja, która dochodzi do końca, a potem biegnie z powrotem aż do pewnego punktu. Taki pogląd byłby w sprzeczności z faktami i zasadami energetyki, a przytem niezrozumiałym ze stanowiska kinetyczno-cząsteczkowego.

Ta błędna idea przyjmuje, jak się zdaje, że reakcja chemiczna posiada pewien moment. Gdyby tak było istotnie, reakcja przebiegałaby najpierw do końca, a następnie biegnąc z powrotem uzyskalaby ten sam moment i wróciłaby do punktu początkowego (substancje wyjściowe). Nie byłoby bowiem więcej racji dla zatrzymania się reakcji w pewnym pośrednim położeniu na drodze powrotnej, niż na drodze naprzód wiodącej. W istocie, wtedy reakcja jak wahadło (które posiada moment) przebiegałaby tam i zpowrotem i nigdy nie doszłaby do spoczynku, względnie do stanu zrównoważonych aktywności. Wahadło, wychylone z położenia pionowego i puszczone, nie posiada zrazu szybkości, potem nabywa jej stopniowo coraz więcej, a w końcu przechodzi z największą swą szybkością przez położenie pionowe. Reakcja chemiczna zachowuje się całkiem przeciwnie. Zaczyna się właśnie z szybkością maksymalną (stężenie cząsteczek jest na początku największe) potem stopniowo coraz bardziej zwalnia, aż wreszcie wszelka dalsza zmiana ustaje i osiągnięty zostaje stan równowagi, częściowo skutkiem ubytku cząsteczek wyjściowych, częściowo zaś skutkiem wzrostu szybkości reakcji odwrotnej. Tak się ta kwestja przedstawia ze stanowiska cząsteczkowego. Ze stanowiska energetyki, reakcja zrazu zachodzi, ponieważ energia wolna układu ulega zmniejszeniu. W położeniu równowagi, energia układu osiąga swoje minimum. Wyjście reakcji poza położenie równowagi w jakimkolwiek kierunku, wymagałoby zwiększenia energii układu przy pomocy jakiegoś zewnętrznego źródła energii.

Co się tyczy faktów, układ ulegający reakcji odwracalnej, zmienia swój skład w miarę zbliżania się do równowagi, lecz po osiągnięciu tego stanu nie wykazuje już dalszych zmian, jakie nasuwałaby analogja z wahadłem. Biorąc przykład konkretny, gdyby opisana wyżej reakcja między chlorkiem żelazowym i siarkoocyjankiem amonu przebiegła najpierw do końca, a następnie dopiero wróciła do położenia równowagi, musiałaby mieszanina stać się najpierw ciemno-czerwona, a potem wrócić do barwy jaśniejszej, lecz nie podobnego nigdy nie zauważono.

**Prawo stężeń cząsteczkowych.** Ogólna zasada, o której będzie mowa w tym ustępie i w następnych zwie się *prawem stężeń cząsteczkowych*. Można ją wypowiedzieć w następujący sposób: *w każdej reakcji chemicznej pozorna aktywność, a zatem szybkość reakcji, jest proporcjonalna do stężenia cząsteczkowego każdej z reagujących substancyj*. Stosuje się to prawo bez względu na to, czy reakcja odwrotna zachodzi w znacznym stopniu, czy nieznacznym.

Oczywiście, ponieważ przy porównywaniu różnych reakcyj, *istotne powinowactwa* są różne, przeto i szybkości mimo równych stężeń cząsteczkowych muszą być różne. U tej samej reakcji zmiana *temperatury* (p. str. 257) wywoła zmianę jej szybkości.

Zazwyczaj zamiast »stężenie cząsteczkowe« mówi się »masa czynna«. Jest ono stanowczo błędne, gdyż jak widzieliśmy, szybkość reakcji zależy nie od masy substancji, lecz od jej ilości w danej objętości. Fizyk, któryby mówił o masie, mając na myśli gęstość (ilość w danej objętości), zeszedłby odrazu całkowicie ze stanowiska naukowego. Lecz w chemji nie uważa się za niewłaściwe używać wyrazu masa tam, gdzie chodzi o pojęcie zbliżone do gęstości. Pewne sposoby wyrażania się używane są w chemji w stopniu mniej odpowiednim, niż w jakiegokolwiek innej nauce (str. 203).

Ścisłejsze wyrażenie prawa *stężeń cząsteczkowych* opiewa tak: *szybkość danej reakcji chemicznej jest proporcjonalna do pierwszej lub pewnej wyższej potęgi stężenia cząsteczkowego każdej ze substancyj reagujących, przyczem wykładnik potęgowy dla każdej substancji, określa*

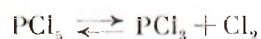


się liczbą cząsteczek, jakiej potrzeba, aby przy spotkaniu zaszła reakcja. Gdy reakcja jako całość, odbywa się drogą częściowych reakcyj następujących, wówczas najwolniejsza z reakcyj częściowych określa przebieg czasowy reakcji całkowitej.

Sformułowanie zależności między stężeniem cząsteczkowym, a szybkością reakcji. Powyższe zasady wystąpią jaśniej, gdy nadamy im ściślejszą postać. Ograniczmy się narazie do układów jednorodnych.

Stężenie cząsteczkowe każdej substancji wyrażamy liczbą (całą lub ułamkową) moli (gramocząsteczek str. 156) substancji, zawartą w jednym litrze całej mieszaniny. Ciężary gramocząsteczkowe wszystkich substancyj zawierają te same liczby cząsteczek (str. 153). Stąd liczba moli w 1 litrze określa stężenie każdej substancji także co do liczby cząsteczek, zawartych w 1 litrze, przyczem liczbę cząsteczek, zawartą w 1 molu i w objętości 1 litra, przyjmujemy za jednostkę stężenia.

Jako przykład można tu rozważyć dysocjację pary pięciochlorku fosforu na trójchlorek i chlor (str. 168).



Prawo stwierdza, że w każdej mieszaninie tych trzech substancyj, szybkość reakcji idącej naprzód, czyli reakcji rozkładu, jest proporcjonalna do stężenia cząsteczek  $\text{PCl}_5$ . Jest ona zatem równa stężeniu cząsteczek  $\text{PCl}_5$ , które możemy oznaczyć przez  $[\text{PCl}_5]$ , pomnożonemu przez pewną stałą, którą oznaczamy przez  $K_1$ . Wyrażając zależność matematycznie, jeśli  $S_1$  oznacza szybkość rozkładu wtedy:

$$S_1 = K_1 [\text{PCl}_5]$$

Według tego samego prawa, szybkość reakcji odwrotnej, czyli łączenia się, jest proporcjonalna do stężenia cząsteczek  $\text{PCl}_3$ , a zarazem stężenia cząsteczek  $\text{Cl}_2$ . Równa się więc iloczynowi ze stężenia  $\text{PCl}_3$  t. j.  $[\text{PCl}_3]$ , stężenia  $\text{Cl}_2$  t. j.  $[\text{Cl}_2]$  i innej stałej, którą niech będzie  $K_2$ . Jeśli  $S_2$  oznacza szybkość łączenia się, mamy znowu

$$S_2 = K_2 [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]$$

Każda reakcja zwalnia swą szybkość ze zmniejszeniem stężenia substancyj reagujących. Stosuje się to do wszystkich reakcyj. Im dalej one postępują, tem mniejsza ich szybkość. Palenie się świecy w zamkniętej przestrzeni, staje się coraz mniej jasne w miarę zużycia tlenu. Wywiązywanie się wodoru w reakcji kwasu z metalem, słabnie w miarę wyczerpywania się kwasu.

**Warunki równowagi chemicznej.** Charakterystyczną cechą układu, znajdującego się w równowadze chemicznej jest to, że szybkości reakcyj, naprzód postępującej i odwrotnej, są sobie równe. Stosując to do dyskutowanego wyżej przypadku dysocjacji pięciochlorku fosforu, mamy w stanie równowagi, gdy  $S_1 = S_2$ , takie równanie:  $K_1 [\text{PCl}_5] = K_2 [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]$

Równanie to można napisać w postaci

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$



Stosunek  $K_1/K_2$  jest naturalnie stały, gdyż  $K_1$  i  $K_2$  są stałe. Stosunek ten, który oznaczamy krótko przez  $K$ , zwie się *stałą równowagi* reakcji odwracalnej.

Stała równowagi jest wielkością bardzo ważną. Wyznaczywszy ją raz przez zbadanie jednej mieszaniny w stanie równowagi, możemy następnie dokładnie wyliczyć, co zajdzie z każdą inną mieszaniną owych trzech substancyj w tej samej temperaturze. Jakkolwiek będziemy zmieniać stężenia cząsteczkowe tych substancyj czy przez zmianę ciśnienia, czy przez dodanie w nadmiarze jednej z nich np. chloru, za każdym razem skład mieszaniny dostosuje się do tych zmian tak, że gdy równowaga znowu ustali się, stosunek

$$\frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

osiągnie znowu wartość  $K$ . W procesach przemysłowych, prowadzonych na wielką skalę, znajomość stałej równowagi reakcji posiada nieocenioną wartość.

**Inna ilustracja.** Weźmy jako drugi przykład reakcję między wodorem i jodem z tworzeniem się jodowodoru,  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ . Jeśli  $[\text{H}_2]$  i  $[\text{J}_2]$  oznaczają stężenie molowe, które można zmieniać,  $K$  stałą, określającą powinowactwo, niezmienną dla każdej reakcji w określonej temperaturze,  $S_1$  szybkość reakcji idącej naprzód, wówczas

$$[\text{H}_2] \times [\text{J}_2] \times K_1 = S_1$$

Podobnie dla reakcji odwrotnej  $2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$

$$[\text{HJ}] \times [\text{HJ}] \times K_2 = [\text{HJ}]^2 \times K_2 = S_2$$

Zaznaczamy, że  $[\text{HJ}]$  wyraża całe stężenie HJ (nie połowę), ponieważ każda tu obecna cząsteczka może odegrać rolę zarówno cząsteczek spotykających, jak spotykanych, zatem zając miejsce pierwsze lub drugie w powyższym równaniu.

Gdy układ osiągnął już równowagę, wówczas ponieważ szybkości są sobie równe:

$$[\text{H}_2] \times [\text{J}_2] \times K_1 = [\text{HJ}]^2 \times K_2$$

czyli

$$\frac{[\text{H}_2] \times [\text{J}_2]}{[\text{HJ}]^2} = \frac{K_2}{K_1} = \text{stałej} = K$$

W słowach oznacza to, że jeśli zmienimy ilość jodowodoru, umieszczonego w tem samym naczyniu, lub jeśli użyjemy wodoru i jodu w ilościach nie równoważnych sobie, liczbowe wartości każdego ze stężeń ( $[\text{H}_2]$  i t. d.) będą w stanie równowagi naturalnie różne, lecz iloczyn stężeń wodoru i jodu, podzielony przez stężenie jodowodoru, będzie posiadał przy niezmiennej temperaturze zawsze tę samą liczbową wartość *stałej równowagi*.

Jeśli na przykład w danym przypadku wartość stałej wynosi  $1/4$ , wówczas szybkości obydwu reakcyj, gdyby każda z nich odbywała się w oddzielnych naczyniach nieodwracalnie i przy niezmiennie utrzymywanych stężeniach równych jedności, pozostawałaby w stosunku  $K_2:K_1$ , czyli 1:4. Wynika stąd, że pomiar stężeń istniejących w układzie w chwili, gdy osiągnął on równowagę, pozwala obliczyć wartość tego stosunku. Innymi słowy daje nam to środki oznaczania stosunku powinowactw, przeciwnych sobie reakcyj.

Opierając się na danych, otrzymanych dla jodowodoru w temp.  $445^{\circ}$ , przy równoważnych ilościach obu pierwiastków, wiemy, że w stanie równowagi 80% każdego ze składników znajduje się w postaci  $\text{HI}$ , a 20% w postaci niezmienionej  $\text{H}_2 + \text{J}_2$ . Na każde 100 cząsteczek mieszwiny wypada zatem 80 cząsteczek  $\text{HI}$ , 10  $\text{H}_2$  i 10  $\text{J}_2$ . Przyjmując, że całkowite stężenie cząsteczkowe układu wynosi jedność, otrzymamy  $K = 0,1^2 \div 0,8^2 = \frac{1}{64}$ . Wyrażając słowami, łączenie się wodoru z jodem zachodziłoby 64 razy szybciej, niż dysocjacja jodowodoru, gdyby każda z reakcyj mogła się odbyć nieodwracalnie i w identycznych warunkach.

Z punktu widzenia kinetycznego można powiedzieć, że spotkania wodoru z jodem prowadzą o wiele częściej do reakcji chemicznej, niż spotkania cząsteczek  $\text{HI}$ .

Przypadek z jodowodorem jest stosunkowo prosty, ponieważ reakcja przebiega bez zmiany objętości (patrz niżej). Rozszerzanie się, jakie zachodzi przy dysocjacji pięciochlorku fosforu (str. 168), wymaga uwzględnienia także objętości. Przypuśćmy, że wzięto 1 mol czystego  $\text{PCl}_5$ ,  $x$  jest ułamkiem mola, który przy osiągnięciu równowagi uległ dysocjacji, a  $\nu$  oznacza objętość całego układu, wówczas  $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{x}{\nu}$ , a  $[\text{PCl}_5] = \frac{1-x}{\nu}$ . Zatem  $K = \frac{x^2}{(1-x)\nu}$ . Otóż np. w  $250^{\circ}$  (i 760 mm) ulega 0,8 całej ilości  $\text{PCl}_5$  dysocjacji. T. zn.  $x = 0,8$ , a  $1 - x = 0,2$ . Zatem  $K = 0,8^2 \div 0,2 \nu = 3,2 \div \nu$ . Żeby otrzymać wartość  $\nu$  zauważmy, że jeden mol w 760 mm i  $0^{\circ}$  zajmuje normalnie 22,4 litra. W  $250^{\circ}$  zajmuje  $22,4 \times (250 + 273) \div 273$  l. Lecz nasza mieszanina gazowa zawiera 1,8 razy więcej cząsteczek z powodu dysocjacji, a przeto jej objętość wynosi  $1,8 \times 22,4 (250 + 273) \div 273 = \nu = 77,2$  l.

W ten sposób dochodzimy, że  $K = 3,2 \div 77,2 = \frac{1}{24}$ . Inaczej mówiąc, łączenie się trójchloru z chlorem zachodziłoby dwadzieścia cztery razy prędzej, niż dysocjacja pięciochloru, gdyby stężenie każdej z trzech substancyj wynosiło jedność i gdyby obie reakcje mogły się odbyć niezależnie od siebie i nieodwracalnie.

**Wpływ zmian objętości na równowagę chemiczną.** Nasze zastosowania teorii równowagi dotyczyć będą głównie substancyj rozpuszczonych, a przeto trzeba będzie często zajmować się wpływem zmian objętości (przez rozcieńczenie lub odwrotnie) na położenie równowagi. Otóż np., rozpuszczanie zmniejsza szanse spotkań między substancjami po obu stronach równania. Wzrost objętości w przypadku pięciochloru fosforu zmniejsza szybkość, z jaką chlor i trójchlor fosforu mogą się łączyć. Ponieważ jednak szybkość dysocjacji zależy tylko od stanu cząsteczek  $\text{PCl}_5$ , nie zaś od ich wzajemnego oddalenia od siebie, reakcja dysocjacji nie ulegnie wogóle zwolnieniu. Stąd stopień dysocjacji wzrasta z rozcieńczeniem. Wogóle zmiana objętości wpływa na równowagę, ilekroć po jednej stronie równania znajduje się cząsteczek więcej, niż po stronie drugiej.

Wyrażając to matematycznie, gdy zmieniamy objętość  $1/n$  razy ( $n$  całkowite lub ułamkowe) stężenie zmienia się  $n$  razy. Równanie równowagi przyjmuje chwilowo postać  $n[\text{PCl}_3] \times n[\text{Cl}_2] \div n[\text{PCl}_5] = K$  czyli  $n[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2] \div [\text{PCl}_5] = K$ . By przywrócić wyrażeniu wartość równą  $K$ , musi dokonać się zmiana w stężeniach  $[\text{PCl}_3]$ ,  $[\text{Cl}_2]$  i  $[\text{PCl}_5]$ . Gdy  $n$  jest  $< 1$  t. zn. objętość wzrasta, nieco  $\text{PCl}_5$  musi przejść w  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$ , aż znowu  $n[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2] \div [\text{PCl}_5] = K$ , jak poprzednio. Oznacza to, że rozcieńczenie zwiększa stopień dysocjacji. Naodwrot zęszczenie zmniejsza go.

Rozwiązanie przykładu liczbowego może ułatwić należyte zrozumienie tego punktu. Jak już widzieliśmy, w  $250^\circ$  i przy ciśnieniu 1 atmosfery pięcioblorek fosforu zdysocjowany jest w 80% na trójblorek fosforu i chlor. Podwyższamy ciśnienie do 2 atmosfer. Jaki będzie stopień dysocjacji, gdy nowa równowaga zostanie osiągnięta?

Zagadnienie to najłatwiej zaatakować z pomocą ciśnień cząstkowych (str. 94). Zrazu substancje nasze są obecne w stosunkach: 20 cząsteczek  $\text{PCl}_5$ , 80 cząsteczek  $\text{PCl}_3$  i 80 cząsteczek  $\text{Cl}_2$ . Na każde 20 + 80 + 80 cząsteczek jest więc obecnych tylko 20 cząsteczek  $\text{PCl}_5$ . Ciśnienie cząstkowe  $\text{PCl}_5$  w mieszaninie wynosi zatem  $20/(20 + 80 + 80) = 1/9$  atmosfery. Jakie jest jego stężenie cząsteczkowe (str. 249)? Wiemy, że 6,06 + 40<sup>23</sup> cząsteczek gazu w  $250^\circ$  i 1 atm. ciśnienia zajmuje  $(22,4 \times 523)/273 = 42,9$  litra. Całkowite stężenie cząsteczkowe w tych warunkach wynosi zatem  $1/42,9$ , a stężenie cząsteczkowe  $\text{PCl}_5$  w mieszaninie pierwotnej  $1/(9 \times 42,9)$ . Podobnie stęż. cząst.  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  są na początku równe  $4/(9 \times 42,9)$ .

Przypuśćmy, że w nowym układzie równowagi, jaki się ustala po podwyższeniu ciśnienia do 2 atmosfer, uległo dysocjacji  $x\%$   $\text{PCl}_5$ . Stosunki są obecnie  $(100 - x)$  cząsteczek  $\text{PCl}_5$ ,  $x$  cząsteczek  $\text{Cl}_2$ ,  $x$  cząsteczek  $\text{PCl}_3$ . Ciśnienie cząstkowe  $\text{PCl}_5$  wyrażone w atmosferach wynosi teraz  $2(100 - x)/(100 + x)$  a stężenie cząsteczkowe  $2(100 - x)/42,9(100 + x)$ . Podobnie stężenie cząsteczkowe  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  stały się równe każde  $2x/42,9(100 + x)$ .

Lecz wyżej dowiedzieliśmy się (str. 259), że stosunek:  $[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]/[\text{PCl}_5]$  jest niezależny od ciśnienia, dopóki temperatura się nie zmienia. Na początku stosunek ten wynosił  $16/(9 \times 42,9)$ . W nowych warunkach równa się on  $2x^2/42,9(10000 - x^2)$ . Do otrzymania  $x$  mamy zatem zależność:  $16/(9 \times 42,9) = 2x^2/42,9(10000 - x^2)$ . Stąd  $34x^2 = 160000$  czyli  $x = 68,6\%$ .

W przypadku jodowodoru i wszystkich innych wypadkach, gdzie liczba cząsteczek, biorących udział w reakcji, naprzód postępującej i reakcji odwrotnej jest taka sama, zmiana objętości układu nie ma wpływu na położenie równowagi. Rozcieńczenie bowiem zmniejsza szanse spotkania się cząsteczek HJ w takim samym stopniu, w jakim utrudnia spotkania między cząsteczkami  $\text{H}_2$  i  $\text{J}_2$ . Naodwrot wzrost wszystkich stężeń przez zmniejszenie objętości, sprzyja obu reakcjom jednakowo. Stąd w  $445^\circ$  wytworzy się wkońcu zawsze 80% HJ, bez względu na całkowitą objętość układu. Matematycznie, jeśli zmniejszymy objętość  $n$  razy ( $n$  całkowite lub ułamkowe), stężenie każdego składnika wzrośnie także  $n$  razy. Stężenia przyjmą wtedy wartości  $n[\text{H}_2]$ ,  $n[\text{J}_2]$  i  $n[\text{HJ}]$  a

$$K = \frac{n^2[\text{H}_2][\text{J}_2]}{n^2[\text{HJ}]^2} = \frac{[\text{H}_2][\text{J}_2]}{[\text{HJ}]^2}$$

#### ODSTĘPSTWA OD PRAWA STĘŻEŃ CZĄSTECZKOWYCH.

W jednym z poprzednich rozdziałów znaleziono, że prawa Boyle'a i Charles'a, ugruntowane na ścisłej teorii kinetyczno cząsteczkowej, nie wyrażają całkowicie dokładnie w każdym wypadku zachowania się gazów przy zmianach ciśnienia i temperatury. Ścisłe pomiary wykazują, że zawsze zachodzą indywidualne odstępstwa. U pewnych gazów (np. wodór, tlen) odstępstwa te



są zwykle bardzo małe, lecz u innych (np. chlor) są one całkiem wyraźne. W tenże sam sposób znajdujemy drogą istotnych prób, że prawo stężeń cząsteczkowych, oparte również na ścisłej teorii kinetyczno-cząsteczkowej, nie wyraża zachowania się jakiegokolwiek reakcji z zupełną dokładnością. W wielu przypadkach zgodność wyników doświadczalnych z prostymi równaniami, wyprowadzonymi z teorii, jest bardzo dobra, lecz w innych rozbieżność między wartościami obliczonymi i obserwowanymi, wybiega daleko poza granice możliwego błędu doświadczalnego i wskazuje, że należy brać w rachubę także inne czynniki poza stężeniami reagujących substancji.

Prawo stężeń cząsteczkowych jest zatem, podobnie jak prawo gazowe, tylko granicznym wypadkiem wyrażenia bardziej złożonego. Głównym czynnikiem, który musiałby wystąpić w tem bardziej złożonym wyrażeniu, byłyby to (znowu jak w przypadku graw gazowych) siły przyciągające między cząsteczkami, modyfikujące liczbę spotkań i następnie możliwych działań między różnymi rodzajami cząsteczek. Hypoteza kinetyczno-cząsteczkowa przyjmuje, że spotkania są czysto przypadkowe, faktem zaś jest, że założenie to w istocie nie ma miejsca, co naturalnie powoduje odstępstwa od prawa stężeń cząsteczkowych, zaznaczające się coraz silniej w miarę wzrostu stężeń reagujących cząsteczek.

W wielu zatem reakcjach, gdzie ów czynnik jest szczególnie wyraźny, szybkość nie jest wprost proporcjonalna do stężenia cząsteczkowego. Innymi słowy, gdy weźmiemy jako wzorzec szybkość danej reakcji, gdzie stężenie jednej substancji  $A$  jest tak małe, że wpływy specyficzne są praktycznie bez znaczenia (jak w przypadku gazu pod niskim ciśnieniem, w temperaturze znacznie powyżej krytycznej, str. 100) i powiększymy stężenie dajmy na to tysiąc razy, do punktu, gdzie te wpływy są wyraźne, szybkość nie wzrośnie ściśle w tym samym stosunku. Pozorne stężenie (czyli aktywność  $a$ ) substancji  $B$  (oczniane z szybkości) będzie zatem całkiem różne od istotnego stężenia  $[A]$ . Jeśli nazwiemy stosunek tych dwu wielkości przez  $f$  otrzymamy wtedy bardzo przydatne wyrażenie  $a = f[A]$ .

Współczynnik  $f$ , który wyraża jak dalece aktywność poszczególnego rodzaju cząsteczek w reakcji przy danem stężeniu odbiega od wartości normalnej zwie się *spółczynnikiem aktywności*. Nie jest on oczywiście stały, lecz zmienia się wraz z stężeniem. Gdy specyficzne siły przyciągające między rodzajami cząsteczek są małe,  $f$  staje się przy wszystkich stężeniach praktycznie równy jedności i prawo stężeń cząsteczkowych stosuje się zadowalająco w swej prostej postaci. Gdy jednak siły przyciągające są znaczne, wartość  $f$  może się bardzo znacznie zmieniać ze stężeniem, a stosowanie prostego prawa stężeń cząsteczkowych może doprowadzić do wniosków całkiem błędnych. Jest to punkt pierwszorzędnej doniosłości i powrócimy do niego w rozdziałach dalszych.

**Układy jednorodne i niejednorodne.** Jakkolwiek reakcje chemiczne wykazują wszystkie stopnie szybkości, w praktyce dochodzimy odrazu do odróżnienia dwu różnych grup. Jedna grupa obejmuje reakcje, które przeważnie zachodzą



prawie momentalnie, w drugiej zaś grupie spotykamy reakcje, których czas trwania wynosi minuty, a nawet godziny. Grupy te zlewają się z sobą, lecz naogół dadzą się zauważyć następujące różnice.

Do pierwszej grupy szybkości należą reakcje wybuchowe, np. mieszaniny wodoru z tlenem i innych mieszanin gazowych i niektóre reakcje zachodzące przy mieszaniu roztworów jak np. strącanie się osadów. Wychodząc ze stanowiska poprzednich wyjaśnień, wnosimy, że *nagle dokonywanie się takich reakcyj powoduje* nie tyle jakieś szczególnie wielkie wewnętrzne powinowactwo, ile raczej *jednorodność mieszaniny reagujących materiałów*. Jest to naturalnie czysto fizyczny, a nie chemiczny powód szybkiej reakcji. W ścisłych mieszaninach każda cząsteczka posiada jednakową łatwość swobodnego spotkania się z każdą inną cząsteczką, a przeto działanie aktywności substancyj nie natrafia na przeszkodę mechaniczną. Stąd pozorna aktywność jest wielka.

Do drugiej grupy reakcyj powolniejszych, należą przypadki takie, jak reakcja kawałka cynku z kwasem solnym, lub dwutlenku manganu z tymże samym kwasem, gdzie wodór wzgl. chlor wywiązują się wolno, a ciało stale zużywa się stopniowo. Tu oczywistą przeszkodą jest fakt, że reagujące substancje nie są ze sobą dokładnie zmieszane. *Przy reakcjach powolnych, układ jest niejednorodny*. Sproszkowanie ciała stałego przed użyciem, spotęguje co prawda szybkość, dzięki wytworzeniu większej powierzchni i lepszemu wzajemnie zetknięcia, nie sprawi jednak, by reakcja weszła do kategorii reakcyj bardzo szybkich. Postęp reakcji zależy tu będzie nie tyle od powinowactwa chemicznego, ile od szczegółów mechanicznych, określonych własnościami fizycznymi.

Przy mieszaninach niejednorodnych potrzebna jest pewna modyfikacja pojęć, rozwiniętych w ustępach poprzednich. Jeśli np. jeden ze składników obecny jest jako ciało stałe w ilości większej, niż może on się rozpuścić w cieczy, w której jedynie reakcja chemiczna zachodzi, wówczas stosownie do definicji roztworu nasyconego (str. 191), stężenie rozpuszczonego materiału będzie w danej temperaturze stałe tak długo, póki zachowana jest fizyczna równowaga między ciałem stałym, a roztworem. Przypadek ten zachodzi szczególnie łatwo, gdy się ma do czynienia z ciałami mało rozpuszczalnymi (tak zwanymi »nierozpuszczalnymi« p. str. 175.

To samo rozumowanie stosuje się do ciał stałych bardzo trudno lotnych. Stężenie pary ciała stałego, obecnego w nadmiarze (mierzone jego ciśnieniem pary), będzie przy niezmienniej temperaturze stałe, a reakcja z otaczającym go gazem odbywać się będzie głównie za pośrednictwem pary.

W obu przypadkach stężenia czynnych części, zarówno mało rozpuszczalnych, jak trudno lotnych ciał, nie ulegają zmianom, — są stałe.

I tak w reakcji.



Stężenia par ( $\text{CaCO}_3$ ) i ( $\text{CaO}$ ) są stałe i znikomo małe, a zmiennem jest jedynie stężenie  $\text{CO}_2$ . Mamy zatem

$$\frac{[\text{CaO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K \text{ czyli } [\text{CO}_2] = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K$$

Ponieważ ( $\text{CaCO}_3$ ), ( $\text{CaO}$ ) i  $K$  są stałe, więc ( $\text{CO}_2$ ) musi być również stałe. Lecz zgodnie z hipotezą Avogadry, ciśnienie gazu jest proporcjonalne do jego stężenia cząsteczkowego. Wynika stąd, że w tej reakcji ciśnienie dwutlenku węgla (*prężność dysocjacji*)

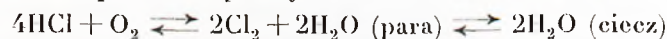
powinno być w danej temperaturze stałe niezależnie od rozmiaru zaszczej dysocjacji. Obserwacja okazuje, że tak jest istotnie. Zachowanie się wodzianów soli jest jak zobaczymy później, zupełnie podobne i dostarcza niezliczonych potwierdzeń powyższego zastosowania prawa stężeń cząsteczkowych.

**Przesunięcie równowagi.** Jednym ze sposobów, które mogą spowodować przesunięcie reakcji odwracalnej w jednym lub drugim kierunku bliżej końca, jest jak widzieliśmy (str. 247), wprowadzenie w nadmiarze jednej ze substancji, biorącej udział w reakcji naprzód postępującej. Ta metoda przesunięcia równowagi nie może być jednak bardzo wydajna, wymaga bowiem z jednej strony, użycia bardzo wielkiego nadmiaru odpowiedniego składnika przy wielkim jego stężeniu. Z drugiej zaś strony, nie przeszkadza reakcji odwrótej, która ustawicznie niweczy pracę reakcję naprzód postępującą. Znacznie wydajniejszy sposób posunięcia takich reakcyj w pożądanym kierunku znaleziono w ograniczeniu, albo praktycznie zupełnem unicestwieniu reakcji odwrótej. Osiągnąć to można najłatwiej, jeśli sprawimy, żeby produkty reakcji postępującej wydzielały się, jako mieszanina niejednorodna. Wszelki środek, któryby np. przy reakcji chlorowodoru z tlenem usuwał parę wodną, skoro tylko ona się utworzy, zahamowałby zupełnie odtwarzanie się substancyj wyjściowych i w ten sposób umożliwiłby dojście do końca reakcji ( $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}_2 + 2\text{Cl}_2$ ).

Stać się to może poprostu w ten sposób, że jeden koniec zatopionej rurki, napełnionej temi substancjami, zostanie po dojściu zawartości rurki do stanu równowagi wysunięty poza łaźnię, utrzymującą całość w  $345^\circ$  (ryc. 116 schematyczna). Przy oziębieniu tego końca, wielka część pary wodnej skropli się tam szybko na wodę, podczas gdy inne substancje pozostaną w stanie gazowym. Innymi słowy stężenie pary wodnej zostanie znacznie zmniejszone. Wtedy faktycznie tylko ślady pary wodnej, jakie daje woda zimna, są zdolne do reakcji z chlorem i wytwarzania chlorowodoru z powrotem. W międzyczasie rozkład ostatniego odbywać się będzie w dalszym ciągu i w ten sposób w końcu prawie wszystka woda wydzieli się na jednym końcu rurki, a chlor prawie czysty wypełniać będzie wnętrze rurki. Tem czysto mechanicznem urządzeniem posługując się, można dość od wydajności 80% do prawie zupełnej.

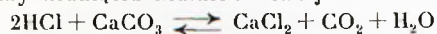


Ryc. 116. Przesunięcie równowagi.



Wprost przeciwny efekt otrzymalibyśmy umieszczając w rurce nieco sproszkowanego marmuru w bańce z cienkiego szkła i rozbijając tę bańkę po ustaleniu się równowagi. Spowodowałoby to bowiem usunięcie całej ilości chlorowodoru<sup>1)</sup>, podczas gdy trzy inne substancje pozostałyby w stanie gazowym.

<sup>1)</sup> Chlorowódór uległby usunięciu skutkiem reakcji z marmurem:



Chlorek wapniowy jest ciałem stałym. Gazowy dwutlenek węgłowy nie reaguje z innymi substancjami, nie przeszkadza zatem tworzeniu się świeżego chlorowodoru.

W ten sposób, zredukowanie stężenia chlorowodoru do wartości równoznacznej z całkowitem jego usunięciem, uniemożliwiłoby mu całkowicie wzięcie udziału w reakcji odwrotnej. Cały chlor zatem przeszedłby wkrótce przez postać HCl. W ten sposób z pomocą opisanego mechanicznego urządzenia reakcja, która pospolicie zachodziłaby tylko w 20%, stałaby się reakcją zupełną:



Stężenie jednego produktu może być często sprowadzone praktycznie do zera. Osiągnięcie tego samego wyniku przez *dodanie* substancji wyjściowej, wymagałoby spotęgowania stężenia tej ostatniej do nieskończoności, co jest niemożliwe.

**Zapobieganie odwracalności.** Ponieważ celem codziennej pracy chemicznej jest zazwyczaj sporządzenie jednej jakiejś substancji, chemicy albo unikają przemian chemicznych, które są wyraźnie odwracalne, albo dobierają warunki tak, jak uczyniono w poprzedzających przykładach, to znaczy starają się nie dopuścić do reakcji odwrotnej. W następstwie tego nader łatwo uchodzi naszej uwagi fakt, że reakcje wykonywane według pewnych wskazówek dla otrzymania pospolitych preparatów są naogół odwracalne. Najpospolitszymi środkami, zapewniającymi zupełny przebieg reakcji odwracalnych, jest takie dobranie warunków, by nastąpiło wydzielenie jednego z produktów w stanie stałym, lub w postaci gazu. Doskonałym przykładem obu takich przypadków jest reakcja chemiczna, używana do otrzymania chlorowodoru działaniem kwasu siarkowego na sól kuchenną. Wyczerpującą dyskusję tej reakcji (str. 201) należy obecnie, w świetle podanych objaśnień, uważnie przestudjować.

Usunięcie się w postaci gazu lub ciała stałego, jednego składnika układu, zaangażowanego w reakcji chemicznej, przytem niezdolność jego do mieszania się z resztą składników układu, bywa najczęściej przyczyną zaniku jednego kierunku reakcji odwracalnej i dominującej przewagi drugiego. Jest to, jak widzieliśmy, wynikiem skombinowania naturalnego zachowania się układu w równowadze chemicznej, oraz własności fizycznych, a w szczególności rozpuszczalności składników układu. Stworzono jednak, dla opisanego tych specjalnych przypadków ogólniejszej zasady, dwie reguły przypisywane Berthollet'owi. Na nie-szczęście trudno je wypowiedzieć tak, by były wolne od dwuznaczności i całkiem poprawne.

Czytamy np. regułę strącania się osadu: gdy pewne grupy materiałów zetkną się z sobą w roztworze, wówczas, o ile przez wymianę rodników może się utworzyć ciało nierozpuszczalne, wymiana ta zajdzie. Faktem jednak jest, że w takich przypadkach wymiana zachodzi zawsze w pewnym stopniu, bez względu czy jakiś produkt jest nierozpuszczalny, czy nie. Nierozpuszczalność jest odpowiedzialna jedynie za zupełniejszy przebieg reakcji. Pospieszne twierdzenia, w rodzaju jak np. »gdy może powstać ciało nierozpuszczalne, to ono się utworzy« są mocno zwodnicze, nawet wtedy, gdyby ścisłe badanie wykazało, że mają one wogóle jakiegokolwiek określone znaczenie.

Przypuszczają one, że nierozpuszczalność jest pewnego rodzaju szczególnie pożądanym stanowiskiem, a osiągnięcie jego jest ambicją pierwiastków.

Wszystkim postaciom tych tak zwanych praw można zarzucić, że zakładają one jako konieczność, iż reakcji naprzód postępującej dopomaga nierozpuszczalność produktu, faktycznie zaś ma się rzecz całkiem przeciwnie. Nierozpuszczalność nie przyczynia się zgoła do powstawania samej substancji nierozpuszczalnej, lecz o ile przyczynia się do czego, to polega to, na zapobieganiu zużycia substancji już powstałej przez utrudnianie reakcji odwrotnej.



Kwestję związku między powinowactwem, a często znacznie większą wydajnością jednego z kierunków niektórych reakcji odwracalnych (str. 115, 202) można obecnie znacznie jaśniej oświetlić: cała możliwość przebiegu jakiegokolwiek reakcji wyraża się funkcją (str. 250) postaci  $e_1 e_2 K = S$ . Jeżeli  $j$  a  $k$  a  $s$   $j$  e  $d$  n  $a$  z e zmiennych, powiedzmy jedno ze stężeń ( $e$ ), jest znikomo małe, iloczyn musi być też mały, bez względu na wartości innych czynników. A zatem powolność reakcji chemicznej okazuje tylko, że iloczyn wszystkich zmiennych jest mały, nie zaś, że czynnik powinowactwa sam przez się jest wielkością małą.

**Historja.** Pojęcia, dyskutowane w tym rozdziale, nie są nowe, choć stosunkowo niedawno weszły w ogólne użycie. Prawo szybkości reakcji, określające regulujący wpływ stężeń substancji (str. 248), zostało ustalone i sformułowane przez Wilhelmy'ego już w 1850. Gladstone 1855 badał ilościowo wpływ stężeń w przypadkach równowagi chemicznej (str. 247). Kinetyczne wyjaśnienie (str. 245) opracował Williamson (1851). W końcu prawa równowagi chemicznej zostały sformułowane wyraźniej i szerzej zastosowane przez dwóch chemików norweskich Guldberg'a i Waage'go (1864-9).

**Wpływ temperatury na szybkość reakcji.** Aktywność wszystkich przemian chemicznych, a przeto także ich *szybkość powiększa się ze wzrostem temperatury*, a zmniejsza się przy jej obniżaniu (p. str. 81). Cynk np. ruguje wodór znacznie szybciej z kwasu solnego gorącego, niż z zimnego. Żelazo gorące rdzewieje znacznie prędzej, niż zimne. Różne reakcje ulegają w różnym stopniu wpływowi temperatury i niema prostej reguły na dokładne określenie tego wpływu. W przybliżeniu jednak podwyższenie temperatury o  $10^{\circ}$  podwaja szybkość każdej reakcji. Ogrzanie o  $100^{\circ}$  powiększa więc szybkość około 1.000 razy. Stąd, gdy dwie substancje nie reagują z sobą w sposób dostrzegalny, chemik wnioskuje, że albo niema między nimi reakcji, albo że jest ale powolna, i rozstrzyga to zaraz przez ogrzewanie mieszaniny.

**Wpływ temperatury na równowagę.** Dwie przeciwne sobie reakcje w przemianie odwracalnej są to reakcje *różne*, a przeto zmiana temperatury wpływa na ich szybkość w różnym stopniu. Stąd wraz ze zmianą temperatury zmienia się stosunek ilościowy substancji wyjściowych i produktów, i równowaga się przesuwa. W procesie Deacona np., podwyższenie temperatury o  $40^{\circ}$  przesuwa równowagę wstecz (str. 246) i zmniejsza wydajność chloru o 5%. W przypadku pięciochloru fosforu (str. 168) przesunięcie zachodzi w odwrotnym kierunku. W  $200^{\circ}$  i 760 mm ciśnienia, 51.5% mieszaniny przypada na pięciochlorek, a 48.5% na trójchlorek i chlor. Przy podwyższeniu temperatury do  $250^{\circ}$  zmniejsza się zawartość pięciochloru na 20%; a w  $300^{\circ}$  znajduje się w mieszaninie zaledwie 3% pięciochloru. Widocznem jest, że podwyższenie temperatury sprzyja rozkładowi pięciochloru, a zatem zwiększa szybkość jego dysocjacji w większym stopniu, niż szybkość łączenia się chloru i trójchloru.

**Prawo Van't Hoff'a.** Użycie prawa umożliwia nam danie odpowiedzi na pytanie, gdy nie pamiętamy faktu, stanowiącego odpowiedź, a nawet wówczas,



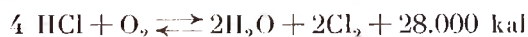
gdyśmy o tem fakcie nigdy nie słyszeli, ani go nie czytali. Prawo i reguła pozwalają wielką masę materiału pamięciowego zastąpić odrobiną rozumowania. Żeby np. odpowiedzieć na pytanie, czy chlorek sodowy posiada zawsze ten sam skład, nie trzeba do tego przeczytać i zapamiętać wszystkie rozliczne badania, jakich w tej materji kiedykolwiek dokonano. Wystarczy odnieść w myśli tę kwestję do prawa stosunków stałych, poczem zaraz odpowiadamy »tak«. Tak samo ostatnio wymienione fakty związane są z pewnem prawem, które daje odpowiedź na wiele praktycznych zagadnień w chemji.

Gdy trójtłorek fosforu i chlor łączą się z sobą na pięciotłorek, ciepło wydziela się. Naodwrot, gdy pięciotłorek fosforu dysocjuje, ciepło zostaje pochłonięte.



Widzieliśmy, że z podwyższeniem temperatury reakcja posuwa się w kierunku zwiększenia rozkładu pięciotłorku. To znaczy, że równowaga przesuwana się w tym kierunku, w którym reakcja pochłania ciepło.

W procesie Deacona reakcja chlorowodoru z tlenem, jak stwierdzono, wydziela ciepło:



a podwyższenie temperatury przesuwana równowagę wstecz, czyli zwiększenie wydajności chloru wymaga obniżenia temperatury.

Reguła jest oczywistą i ma zastosowanie do wszystkich reakcyj odwracalnych. *Przy podwyższeniu temperatury układu, znajdującego się w równowadze, równowaga przesuwana się w kierunku, w którym reakcja pochłania ciepło.* Innemi słowy, podwyższenie temperatury sprzyja reakcji tej grupy materiałów, przy której stoi w równaniu ciepło ze znakiem dodatnim (+). Jeśli zaś przypadkiem występuje w równaniu ciepło ze znakiem ujemnym (np. str. 239), wówczas naturalnie po przeniesieniu na drugą stronę równania, co jest zawsze możliwe, zmieni ono znak na dodatni. Prawo powyższe znane jest pod nazwą *prawa równowagi ruchomej Van't Hoff'a*.

Prawo to ma wartość praktyczną. Niejednokrotnie w fabrykach chemicznych zużyto wiele czasu i pieniędzy, by drogą ulepszeń mechanicznych podwyższyć wydajność pewnej substancji w temperaturze wysokiej, gdy tymczasem uwzględnienie tego prawa okazałoby odrazu, że chodziło tam głównie o obniżenie temperatury. Często będziemy mieli sposobność zwracać się do tego prawa w związku z procesami przemysłowemi.

**Zastosowanie prawa Van't Hoff'a do równowag fizycznych.** Prawo Van't Hoff'a stosuje się naturalnie także do równowag czysto fizycznych. W parowaniu cieczy np. ulega ciepło pochłonięciu, a przeto podwyższenie temperatury spowoduje wzrost ciśnienia pary, temsamem zaś jej stężenia. Szczególny przypadek roztworu nasyconego, można tu nieco obszerniej rozważyć.

Gdy ogrzewamy roztwór nasycony z ciałami stałemi w nadmiarze, rozpuści

się przy wzroście temperatury ciała stałego wówczas więcej, gdy rozpuszczanie odbywa się z pochłonięciem ciepła. Jest to najczęstszy przypadek, gdyż właśnie w większości przypadków rozpuszczalność wzrasta ze wzrostem temperatury. Rozpuszczanie się ciała stałego w cieczy, możemy w przypadkach idealnych (p. str. 187) uważać za proces, równoważny procesowi topnienia, który podobnie jak parowanie, zawsze pochłania ciepło. Taksamo wydzielanie się kryształów z roztworu przesyconego może być uważane za zjawisko analogiczne do krzepnięcia czystej substancji, której punkt krzepnięcia został jednak obniżony poniżej wartości normalnej skutkiem obecności rozpuszczalnika (p. str. 189). Zjawiska obniżenia punktu krzepnięcia i zjawiska rozpuszczalności są zatem identyczne. Gdy oznaczamy obniżenie punktu krzepnięcia wody po dodaniu cukru, notując temperaturę w której lód zaczyna się wydzielać, mierzymy zarazem rozpuszczalność lodu w roztworze o tej samej temperaturze.

Taksamo, gdy oznaczamy rozpuszczalność cukru w wodzie przy  $25^{\circ}$ , określamy zarazem, ile wody trzeba dodać do danej ilości cukru, by obniżyć temperaturę krzepnięcia cukru do  $25^{\circ}$ . Powiedzenie, że cukier topnieje w herbatce, jest równie poprawne jak powiedzenie, że lód topi się w herbatce.

Często jednak podczas procesu rozpuszczania (p. str. 178) zachodzą różnorodne reakcje chemiczne, których efekt cieplny może być znaczny. Gdy np. doda się wody do stężonego kwasu siarkowego, wywiązuje się tyle ciepła, że woda aż wrze. Także w przypadku pewnych soli, rozpuszczanie się ich w wodzie zachodzi z wydzielaniem ciepła i wyciągamy stąd wniosek, że ciepło owych reakcyj chemicznych przewyższa ciepło, pochłonięte w procesie topnienia.

Gdy ogrzewamy roztwór nasycony, zawierający ciało stałe, w nadmiarze wydzielać się będą z roztworu kryształy tego ciała, jeśli proces wydzielania przebiega z pochłonięciem ciepła. Ma to miejsce w przypadku bezwodnego siarczanu sodowego,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i kilku soli wapniowych w wodzie (p. str. 179).

**Prawo Le Chatelier'a.** Wymienione wyżej prawo jest w istocie szczególnym wypadkiem bardziej ogólnego prawa Le Chatelier'a. *Jeśli na układ znajdujący się w równowadze wywarto zostanie jakiś nacisk (np. przez zmianę ciśnienia, temperatury lub stężenia), wówczas zachodzi reakcja, przesuwająca równowagę w tym kierunku, któryby niweczył działanie tego nacisku.* Podwyższenie np. temperatury sprzyja zmianie, która pochłania ciepło — a przez to działa na temperaturę obniżająco. Podwyższenie stężenia cząsteczek wywołuje reakcję, niweczącą (choć częściowo) ten przyrost stężenia. Wzrost ciśnienia powoduje topnienie lodu, gdyż woda przytem powstała, zajmuje mniejszą objętość, i zmiana ta dąży do obniżenia ciśnienia. Lecz większość substancyj nie topi się pod zwiększonym ciśnieniem, gdyż w stanie ciekłym zajmuje zazwyczaj większą objętość i wobec tego topnienie zmierzałoby do podwyższenia ciśnienia.

Należy wystrzegać się stosowania powyższych praw do układów nie będących w równowadze np. do roztworów nienasyconych lub

przesyconych. W takich przypadkach owe prawa nie stosują się. Np. dodatek małej ilości chlorku miedziowego do wody, wywołuje wywiązanie się ciepła. Stąd wniosek, że rozpuszczalność tej soli ze wzrostem temperatury maleje, byłby jednak całkiem fałszywy. Sól ta jest w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalna i jeśli w dalszym ciągu dodawać jej będziemy do roztworu, póki nie ulegnie on nasyceniu, przekonamy się, że ostatnie porcje rozpuszczają się z pochłonięciem ciepła. Jedynie nasycony roztwór jest w równowadze z ciałem stałym, stąd tylko do takiego roztworu stosują się prawa Van't Hoff'a i Le Chatelier'a. Zgodnie z zachowaniem się takiego roztworu znajdujemy też istotnie, że rozpuszczalność chlorku miedziowego wzrasta ze wzrostem temperatury.

Należy zatem dobrze pamiętać o charakterystycznych cechach układów w równowadze (str. 139, 245) celem uniknięcia nieporozumienia.

Zmiana znaku ciepła reakcji skutkiem zmian temperatury lub stężenia nie jest czemś niezwykłym. Np. amonjak i bromowodór poniżej  $320^{\circ}$  łączą się z wydzielaniem ciepła. Powyżej tej temperatury, dysocjacja bromku amonu przebiega z wydzielaniem ciepła (A. Smith), a zatem od tej temperatury počawszy wzwyż, dysocjacja pary bromku amonu staje się tem mniejsza, im temperatury wyższa. (Przy 135 mm ciśnienia 35% w  $330^{\circ}$ , a 20% w  $390^{\circ}$ ). Tego rodzaju zmiany znaku zachodzą często przy rozpuszczaniu (p. ćwiczenie 14 poniżej) i jonizacji (str. 294).

**Streszczenie.** W tym rozdziale odpowiedzieliśmy na trzy pytania.

1. Dlaczego pewne reakcje chemiczne ustają, chociaż są jeszcze dalekie od końca? Odpowiedź: Gdyż są one odwracalne.

2. Czem się objaśnia określony stan równowagi? Odpowiedź: a) Jednakowymi skutkami, przeciwnych sobie działań cząsteczkowych. b) Równymi szybkościami reakcyj przeciwnych.

3. Co powoduje przesunięcie położenia równowagi? Odpowiedź. a) zmiana stężenia jednej, lub więcej substancyj. b) Zmiana temperatury. c) Zmiana ciśnienia.

*Ćwiczenia.* 1. Wyjaśnić całkowity przebieg reakcyj powstawania chlorowodoru i wody przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków. 2. Wyjaśnić całkowitość reakcyj tworzenia chlorku srebra (str. 24).

3. Wyjaśnić dlaczego rozkład sody krystalicznej (str. 145) jest całkowity.

4. Wyjaśnić na zasadzie opisu na str. 70, dlaczego tlenek rtęciowy rozkłada się całkowicie przy ogrzewaniu.

5. Dlaczego magnetyczny tlenek żelaza ulega całkowicie redukcji w strumieniu wodoru (str. 115), a żelazo całkowitemu utlenieniu w strumieniu pary wodnej (str. 107)?

6. Jaki skutek wywarłoby nagle powiększenie objętości układu, zawierającego pięciochlorok fosforu w równowadze z trójchlorkiem i chlorkiem w  $250^{\circ}$ ? Jaki wpływ miałyby zmniejszenie objętości? Co nastąpiłoby po wprowadzeniu do tej samej przestrzeni dodatkowej ilości chloru (str. 247)?

7. Co możnaby wywnioskować z faktu, że: a) rozpuszczalność azotanu po-

tasu i siarczynu sodowego dziesięciowodnego wzrasta ze wzrostem temperatury, a wodorotlenku wapniowego i eteru maleje ze wzrostem temperatury?

8. W jaki praktyczny sposób możnaby zmniejszyć stopień dysocjacji pary fosforu z  $P_1$  na  $P_2$  przy  $1.700^\circ$  (str. 169), nie zmieniając temperatury?

9. W jaki sposób możnaby każdy wodzian całkowicie odwozić?

10. W układzie pięciochloru fosforu, dyskutowanym na str. 251, zmniejszono ciśnienie do pół atmosfery. Jaki będzie stopień dysocjacji, gdy układ dojdzie pod tym ciśnieniem znowu do równowagi?

11. Jakie ciśnienie byłoby potrzebne, by cofnąć dysocjację do 50%?

12. Jaki wpływ wywrze wzrost ciśnienia na następujące równowagi: a)  $2 H_2O \rightleftharpoons 2 H_2 + O_2$  w  $2.000^\circ$ ; b)  $I_2 \rightleftharpoons 2 I$  w  $1.000^\circ$ ; c)  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$  w  $445^\circ$ ; d)  $4 HCl + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O + 2 Cl_2$  w  $345^\circ$ ? Odpowiedź w każdym wypadku uzasadnić.

13. Z następujących danych wykreślić krzywą rozpuszczalność gipsu  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Liczby podają ilość milimoli (tysięczne moła) w 1 litrze.

T <sup>o</sup> C	Rozpuszczalność	T <sup>o</sup> C	Rozpuszczalność
0	12,93	40	15,40
10	14,18	55	14,76
18	14,82	65	14,21
25	15,30	75	13,58
30	15,36	100	11,90
35	15,40	107	11,39

Czy ciepło wydziela się, czy pochłania, gdy wykrystalizujemy nieco gipsu z roztworu, który jest cokolwiek przesycony: a) w  $0^\circ$ ; b) w  $100$ ; c) między  $35^\circ$  i  $40^\circ$ ? Jakie prawo należy tu zastosować? Wyjaśnić wyczerpująco odpowiedź w każdym przypadku.

#### Streszczenie zasad.

Użytecznie będzie streścić w tem miejscu częściowo zasady (ogólne fakty) chemji, wyłożone w poprzednich rozdziałach. Podajemy je niżej pod 24 numerami porządkowemi. Dla pełności odwołano się w Nr. 21 do układu okresowego, w Nr. 22 uwzględniono izomery, a w Nr. 23 regułę faz, jakkolwiek o przedmiotach tych nie było dotąd mowy. Wszystkie zasady wypowiedziane są w miarę możności ściśle w materiale faktycznym, gdyż hipotezy nie są integralną częścią chemji, lecz tylko rusztowaniem pomocniczem, ułatwiającem wzniesienie gmachu nauki. Czytelnik powinien starannie przemyśleć różne punkty, a znaleźć, że wiele z nich da się przy ponownem ich rozpatrzeniu poprawniej ująć. Zaczynamy od faktu najbardziej zasadniczego, bez którego wogóle praca chemiczna nie byłaby możliwa:

1. Każda substancja posiada swój własny zbiór specyficznych własności fizycznych. Dzięki im może być rozpoznawana i w razie potrzeby oddzielona od innych substancyj (str. 3).

2. Substancje są albo proste (pierwiastkowe), zawierające tylko jeden rodzaj materji, albo są związkami i zawierają wtedy więcej niż jeden rodzaj materji (str. 17).

3. We wszystkich przemianach chemicznych (z wyjątkiem »wewnętrznych przekształceń«) zachodzą zmiany w składzie materialnym ciał (str. 206).

4. W reakcjach chemicznych całkowita masa układu nie zmienia się (str. 31).

5. Każda substancja posiada określony skład ciężarowy (str. 33).



6. Stosunki ciężarów i wszystkich związków chemicznych można wyrazić przy pomocy prostych całkowitych wielokrotności stałych liczb, które można nazwać stosunkowymi liczbami połączeniowymi. Każdy pierwiastek posiada jedną taką liczbę. Liczba części ciężarowych pierwiastka, łącząca się z 8 cz. cięż. tlenu, zwie się jego ciężarem równoważnikowym (str. 157).

7. Stosunki objętości, według których zachodzą wszystkie reakcje między substancjami w stanie gazowym, można wyrazić przy pomocy prostych liczb całkowitych (str. 132).

8. Z 6 i 7 wynika, że ciężary równoważnikowe wszystkich substancyj zajmują w stanie gazowym pod tem samym ciśnieniem i w tej samej temperaturze objętości równe, albo pozostają do siebie w stosunku prostych liczb całkowitych.

9. W każdym chemicznym zjawisku zachodzi przeobrażenie energii, skutkiem czego dokonuje się nowy rozdział energii wewnętrznej między powstające substancje, oraz powiększenie lub zmniejszenie energii swobodnej układu (str. 235).

10. W zjawiskach chemicznych niema w istocie ani zysku ani straty energii, lecz tylko przeobrażenie energii w inne postaci.

11. Reakcje, które zachodzą samorzutnie, są to naogół reakcje, w których energia swobodna zamienia się w jakąś inną lub inne postaci energii.

12. Każda substancja posiada swój własny zespół własności chemicznych takich jak:

a) powinowactwo: każda substancja może, lub nie może reagować z takimi to, a takimi pierwiastkami i związkami,

b) względną aktywność w układach w  $(a)$ .

Tu miarą ilościową jest  $\alpha$ ) względna szybkość w jednakowych warunkach (patrz 13, 14, 18);  $\beta$ ) ciepło wywiązane, gdy reakcje porównywane mogą się odbyć w warunkach jednakowych;  $\gamma$ ) względna siła elektromotoryczna ogniwa, gdy reakcja jest tak urządzona, żeby dawała prąd elektryczny (str. 116).

13. Szybkość każdej reakcji wrasta z temperaturą (str. 236).

14. Czynniki katalityczne zwiększają szybkość reakcyj, lub ją zmniejszają, przyczem każdy z nich działa indywidualnie tak pod względem jakościowym, jak ilościowym.

15. Ciężar substancji, zajmujący w stanie gazowym tę samą objętość, co 32 g tlenu przy tej samej temperaturze i ciśnieniu (mianowicie 22.4 litra w  $0^{\circ}$  i 760 mm), przyjmuje się za jednostkowy ciężar chemiczny substancji i zwie się go ciężarem gramo-cząsteczkowym (molekowym) substancji (str. 156).

16. Ciężar pierwiastka, który jest największą wspólną miarą ilości pierwiastka, zawartych w ciężarach gramo-cząsteczkowych (molekowych) jego związków, przedstawia jednostkowy ciężar chemiczny pierwiastka, znany pod nazwą ciężaru atomowego. Ciężar ten ma własność opisaną w 6 (str. 160).

Skład każdej substancji jest wyrażony w ciężarach atomowych jako jednostkach, a sumę ciężarów atomowych mnoży się w razie potrzeby przez liczbę całkowitą tak, by była równa ciężarowi molowemu (str. 166).

17. Liczba ciężarów równoważnikowych wodoru, która się łączy z jednym ciężarem atomowym pierwiastka, lub może być przezń zastąpiona, zwie się wartościowością pierwiastka (str. 120).

18. Szybkość każdej reakcji jest funkcją pierwszej lub pewnej wyższej potęgi ze stężenia molowego każdej reagującej substancji (str. 248).

19. Substancje, ulegające w stałej temperaturze reakcji odwracalnej, osiągają stan równowagi. Końcowe stosunki materiałów są takie, że szybkości (patrz 18) reakcyj przeciwnych są sobie równe (str. 246).

20. Prawo Van't Hof'a i Le Chatelier'a (str. 257, 259).

21. Każdy pierwiastek posiada swój własny zespół stosunków chemicznych (str. 221); np. może istnieć w połączeniu z pewnemi innymi pierwiastkami, posiada określoną wartościowość i może posiadać więcej niż jedną wartościowość; używa pewnych własności swym związkom jako grupie; jest metalem lub niemetalem (str. 144); podobny jest pod pewnymi wzglę-

dami do niektórych innych pierwiastków (np. chlorowce), a od innych znów różni się w sposób mniej lub więcej określony, odpowiednio do miejsca, jakie zajmuje w układzie okresowym.

W złożonych przypadkach można przedstawić stosunki wzajemne między jednostkami pierwiastków w związkach, oraz stosunki jednych związków do drugich (p. 22) wzorami strukturowymi, opartymi na hipotezie o budowie cząsteczkowej.

22. Identyczne składy materji mogą tworzyć więcej niż jeden związek (izomery). Mogą one mieć jednakowy ciężar molowy (izomery optyczne i geometryczne), lub różne ciężary molowe (polimery).

23. W układzie, znajdującym się w równowadze, liczba składników powiększona o dwa, równa się liczbie faz, powiększonej o liczbę stopni swobody (reguła faz).

## ROZDZIAŁ XVII.

### KWASY, ZASADY I SOLE.

Stosowanie substancyj, reagujących w postaci roztworów, jest w chemii tak częste, a powody tego tak przekonywujące, że musimy obecnie dyskusję tego przedmiotu podjąć na nowo.

**Kwasy, zasady i sole.** W jednym z poprzednich rozdziałów (Rozdz. XIII) opisaliśmy własności dwu ważnych pochodnych zwykłej soli NaCl, mianowicie chlorowodoru HCl i wodorotlenku sodowego NaOH. Pierwszy z nich po rozpuszczeniu w wodzie wykazywał zespół własności (str. 205), który jak stwierdzono, jest charakterystyczny dla wszystkich substancyj, zwanych *kwasami*. Stąd wodny jego roztwór otrzymał osobną nazwę *kwasu solnego*. Podobnie okazało się, że druga substancja, wodorotlenek sodowy, po rozpuszczeniu w wodzie, posiada szereg własności, które jak stwierdzono są charakterystyczne dla wszystkich substancyj, zwanych *zasadami*.

Gdy kwas solny i wodorotlenek sodowy reagują z sobą, odtwarza się z powrotem chlorek sodowy NaCl:



Reakcja ta nie jest osobliwością kwasu solnego i wodorotlenku sodowego (p. str. 206). *Kwasy i zasady wogóle* reagują z sobą, dając substancje, które pod pewnemi względami różnią się całkiem od kwasów i zasad, a okazują natomiast uderzające podobieństwo do zwykłej soli. Ze względu właśnie na te podobieństwa, noszą owe substancje nazwę *soli*.

Zanim zbadamy bardziej szczegółowo własności kwasów, zasad i soli w roztworach, przypomnimy nazwy i wzory związków, po kilka przykładów z każdej grupy, które mieliśmy już sposobność wymienić.

#### Niektóre pospolitsze kwasy.

kwas solny . . . . .	HCl	kwas azotowy . . . . .	HNO <sub>3</sub>
kwas siarkowy . . . . .	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kwas podchlorowy . . . . .	HOCl
kwas fosforowy . . . . .	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	kwas octowy . . . . .	HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

**Pospolitsze zasady** (dwie dodatkowe drukiem odmiennym).

wodorotlenek sodowy . . . . .	NaOH	wodorotlenek wapniowy . . . . .	Ca (OH) <sub>2</sub>
wodorotlenek potasowy . . . . .	KOH	wodorotlenek miedziowy . . . . .	Cu (OH) <sub>2</sub>
wodorotlenek amonowy . . . . .	NH <sub>4</sub> OH	wodorotlenek cynkowy . . . . .	Zn (OH) <sub>2</sub>

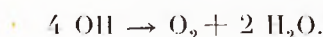
**Pospolitsze sole.**

chlorek sodu . . . . .	NaCl	chlorań potasu . . . . .	KClO <sub>3</sub>
siarczan sodu . . . . .	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	siarczek cynku . . . . .	ZnS
azotan potasu . . . . .	KNO <sub>3</sub>	nadtlenek sodu . . . . .	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
chlorek amonu . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	węglan sodu . . . . .	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
siarczan miedziowy . . . . .	CuSO <sub>4</sub>	siarczan ołowiany . . . . .	PbS.

**Rodniki:** Porównując wymienione wyżej wzory widzimy, że:

1. Każdy kwas zawiera wodór połączony z jednym lub więcej atomami, tworzącymi grupę zwaną *rodnikiem*.
2. Zupełnie te same rodniki, które występują w kwasach w związku z wodorem, np. SO<sub>4</sub> pojawiają się także w solach.
3. Każda zasada zawiera OH (*rodnik wodorotlenowy*) i zazwyczaj jeden atom, lecz niekiedy więcej niż jeden (jak NH<sub>4</sub>), w drugim rodniku.
4. Te same rodniki, które w zasadach połączone są z grupą OH, pojawiają się także w solach.
5. Rodniki mogą być proste jak H, Na i Cl, lub złożone, jak SO<sub>4</sub> i NH<sub>4</sub>.
6. We wszystkich wypadkach, ilości obu rodników, zawarte w związku, muszą mieć *jednakową całkowitą wartościowość* (patrz str. 120). Np. dwuwartościowy rodnik jak Zn, łączy się z dwoma rodnikami jak Cl lub NO<sub>3</sub> lecz z jednym tylko rodnikiem dwuwartościowym, jak np. SO<sub>4</sub>.

**Rodniki dodatnie i ujemne.** Gdy prąd elektryczny przechodzi przez wodny roztwór kwasu solnego (str. 110), kwas ulega rozkładowi: na elektrodzie ujemnej uwalnia się wodór. Ponieważ elektroda ujemna przyciąga cząstki dodatnie, naładowane, zwiemy wodór rodnikiem dodatnim (str. 108). (Zawsze przeciwne ładunki elektryczne przyciągają się, a jednakowe się odpychają). Reszta cząsteczki kwasu, np. Cl, jest przyciągana przez elektrodę dodatnią i zwie się przeto rodnikiem ujemnym. Podobnie gdy elektrolizujemy roztwór zasady, np. wodorotlenku sodowego, uwalnia się na elektrodzie dodatniej zawsze tlen. Pochodzi on z rozkładu rodnika wodorotlenowego OH, który zatem także jest rodnikiem ujemnym:



Reszta cząsteczki wodorotlenku, jak Na, jest przyciągana przez elektrodę dodatnią, a przeto jest rodnikiem dodatnim.

Również każda sól zawiera rodnik dodatni różny od H, w połączeniu z rodnikiem ujemnym, różnym od OH. Nazwa każdej soli wskazuje rodniki, z których się ona składa.

Co do soli w drugiej kolumnie, zawierają one rodniki dodatnie te same, które spotkał się w wykazie zasad jak K, Zn, i Na. Rodniki ujemne ClO<sub>3</sub>,

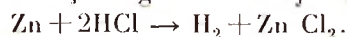


S, O<sub>2</sub> i CO<sub>3</sub> nie występują w wykazie kwasów, który podaliśmy. Lecz istnieją dobrze znane kwasy, im odpowiadające, mianowicie kwas chlorowy HClO<sub>3</sub>, siarkowodor H<sub>2</sub>S, nadtlenek wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kwas węglowy H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

W ogólności tedy wszystkie dodatnie rodniki łączą się z OH, dając zasady, wszystkie ujemne łączą się z wodorem, dając kwasy. Tak samo każdy dodatni rodnik może łączyć się z każdym ujemnym rodnikiem, dając sól. W kilku tylko wyjątkowych przypadkach, związek nie może się utworzyć, gdyż przypuszczalnie w zwykłych warunkach jest nietrwały.

**Własności wspólne kwasom, zasadam i solom w roztworze.** Cztery są takie własności, z którymi i dawniej już spotkaliśmy się.

**1. Rugowanie.** Prosty rodnik, należący do kwasu, zasady lub soli w roztworze, może być wyrugowany przez inny pierwiastek i otrzymany w ten sposób w stanie wolnym. Widzieliśmy już (str. 109), że wodór np. można uwolnić z kwasów działaniem jednego z bardziej aktywnych metali:



Ściśle ten sam typ reakcji zachodzi, gdy wprowadzimy do roztworu soli jakiś metal, stojący w szeregu aktywności, wyżej, niż dodatni rodnik owej soli. Cynk np. rugować będzie miedź z roztworu siarczanu miedziowego, lub jakiejś innej rozpuszczalnej soli miedziowej.



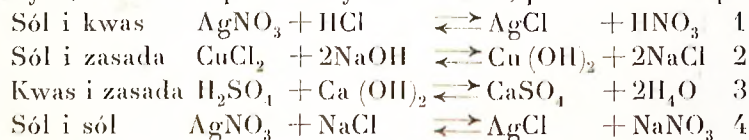
Miedź otrzymuje się tu jako czerwony osad. Zasadę tą stosuje się często przy oczyszczaniu drogich metali, występujących na końcu szeregu aktywności (str. 117). Miedź np. rugować będzie srebro, srebro zaś złoto z roztworów jego soli.

Podobnie prosty rodnik ujemny może być wyrugowany przez aktywniejszy niemetal. Chlor np. ruguje rodnik jodowy z jodku potasowego, uwalniając jod (patrz str. 218).



**2. Podwójna wymiana.** Kilka przykładów tego typu reakcji między kwasami, zasadami i solami w roztworach, już przedyskutowano (str. 201, 206, 209, 247). W rzeczy samej, ilekroć się zmiesza dwa roztwory substancyj, nie mających wspólnego rodnika, zachodzi podwójna wymiana. Każdy zatem kwas, oraz zasada reagować będą z każdą solą innego kwasu lub zasady. Każdy kwas reagować będzie z każdą zasadą. Sole, nie zawierające wspólnego rodnika, będą również reagować ze sobą parami.

Bardzo często przy tych reakcjach pojawia się osad, który jest jednym z utworzonych, trudno rozpuszczalnych w wodzie, produktów. Naprzykład:



Osady przedstawiają bardzo użyteczne dowody obecności lub nieobecności określonych rodników w pewnej nieznannej substancji. Na przykład, biały serowaty osad chlorku srebrowego otrzymuje się nie tylko po dodaniu roztworu azotanu srebra do roztworu kwasu solnego (równanie 1) lub chlorku sodowego (równanie 4), lecz za każdym razem, gdy jakikolwiek roztwór, zawierający rodnik Ag dodamy do jakiegokolwiek roztworu, zawierającego rodnik Cl. Jeśli więc przypuszczamy, że jakiś roztwór zawiera Cl, dodajemy roztworu jakiejś rozpuszczalnej soli srebra. Wynik ujemny świadczy niewątpliwie o nieobecności rodnika, na który próba była robiona. Przy otrzymaniu wyniku dodatniego osad musi być dalej badany, celem stwierdzenia, czy jest to istotnie chlorek, czy też nie.

Jednak nawet wtedy, gdy osad nie pojawia się, przypuszczamy, że pewna reakcja zachodzi. Roztwór otrzymany np. przez zmieszanie roztworów azotanu i chlorku potasowego identyczny jest pod każdym względem z roztworem otrzymanym przez zmieszanie roztworów chlorku sodowego i azotanu potasowego. Pojawienie się osadu nie jest więc istotną cechą wymiany podwójnej. Najważniejszym punktem, który zasługuje tu na uwagę jest ten, że każda substancja obecna w roztworze zachowuje się ściśle tak, jakby była złożona z dwu odrębnych rodników. Możemy zatem uważać podwójną wymianę, jako po prostu wynik tego, że rodniki mają swobodę wymiany swoich partnerów. Normalnie wymiana ta nie jest całkowita. Np. w przykładzie bezpośrednio wyżej wymienionym, mamy reakcję odwracalną:



Którąkolwiek z obydwóch par soli weźmiemy na początku, otrzymamy po zmieszaniu roztworów wynik jednakowy. Podobnie każda inna podwójna wymiana soli jest w teorii odwracalną i daje mieszaninę w stanie równowagi. Ponieważ jednak w wielu mieszaninach jeden z możliwych czterech związków usuwa się od wymiany swych składników, czy to uchodząc z roztworu jako gaz (str. 200), czy też wydzielając się jako osad (str. 201), reakcja w takich przypadkach przebiega praktycznie całkowicie w jednym kierunku.

Należy teraz zwrócić uwagę na inny ważny punkt. Każdy kwas, zasada i sól w roztworze, zachowują się przy podwójnych wymianach nie tylko jakby składały się z dwu odrębnych rodników, lecz zarazem posiadają one, jak można wykazać, dwa niezależne szeregi własności, z których każdy odnosi się do jednego rodnika. Roztwór np. chlorku miedziowego w wodzie wykazuje jeden szereg własności, który odnieść można wprost do rodnika miedziowego; szereg charakterystyczny nie tylko dla chlorku miedziowego, lecz dla wszystkich soli miedziowych w roztworze wodnym. Z tych własności wymienimy dwie tylko: 1) Niebieska barwa roztworu dostatecznie rozcieńczonego wodą i 2) dodatek zasady daje blado niebieski galaretowaty osad wodorotlenku miedziowego (p. równanie 2 wyżej). Tenże sam roztwór objawia drugi szereg własności, który może być odniesiony wprost do rod-

nika chloru, i wspólny jest wszystkim chlorkom. Ograniczymy się znowu do wymienienia dwu tylko takich własności: 1) roztwór ogrzewany z kwasem siarkowym wywiązuje HCl (p. str. 200) i 2) dodatek soli srebra daje osad chlorku srebra.

Własności kwasów (str. 205) są własnościami rodnika wodorowego H. Własności zasad (str. 209) są własnościami rodnika wodotlenowego OH.

Rodnik zatem jest atomem lub grupą atomów, która zachowuje się przy podwójnych wymianach jak odrębna jednostka, oraz używa określonego niezależnego szeregu własności roztworom wszystkich kwasów zasad i soli, w których skład chemiczny wchodzi. Proste rodniki zachowują się jako oddzielne jednostki także przy rugowaniach.

Odrębne rodniki, których istotnie na zasadzie powyższych faktów zniewoleni jesteśmy uznać, tworzą nową grupę materij o stosownych nazwach, (p. Rozdz. XVIII). Np. rodnik wodorowy kwasów jakkolwiek jest postacią wodoru niezwiązanego, różni się całkowicie od gazu, który jest złożony z tego samego pierwiastka. Gaz nie posiada kwaśnego smaku i nie działa na papierki lakmusowe; własności te posiada tylko wolny rodnik. Gaz jest bardzo mało rozpuszczalny w wodzie, podczas gdy rodnik wodorowy istnieje jako odrębna substancja tylko w wodzie. Również substancje o składzie rodników  $\text{NO}_3$  i  $\text{SO}_4$  znane są tylko w roztworach. Główną osobliwością tych substancyj jest to, że nie można sporządzić roztworu, któryby zawierał mniej, niż dwa rodzaje rodników (jeden dodatni, drugi ujemny) obok siebie.

**3. Przewodnictwo.** Roztwory kwasów, zasad i soli w wodzie, są wszystkie przewodnikami elektryczności. Dlatego kwasy zasady i sole zwa się elektrolitami. We wszystkich przypadkach roztwór ulega przy przejściu prądu rozkładowi. Dodatnie i ujemne rodniki, z których rozpuszczona substancja się składa, są przyciągane przez przeciwne elektrody. Tam, uwalniają się one, o ile nie przeszkadzają temu specjalne okoliczności (np. elektroliza chlorku sodowego str. 208). Wszystkie np kwasy dają wodór na biegunie ujemnym, drugi zaś rodnik przechodzi do bieguna dodatniego.

Ze wszystkich własności tym roztworom wspólnych, ta jedna, że są one elektrolitami, jest może najbardziej osobliwa. Jeszcze bardziej zadziwia tu okoliczność, że prócz kwasów, zasad i soli, inne substancje nie ulegają elektrolizie w roztworach wodnych. Jest to wyłącznie własność owych grup ciał.

Zdolność przewodzenia roztworów można badać z grubsza przy pomocy przyrządu na ryc. 117. Elektrody platynowe włącza się wprost w obwód prądu. Żarówka, również włączona, ma zadanie podwójne: 1) Oporem swoim osłabia prąd, 2) jej żarzenie wskazuje, że ciecz jest przewodnikiem, stopień jasności zaś jest przybliżoną miarą zdolności przewodzącej roztworu.

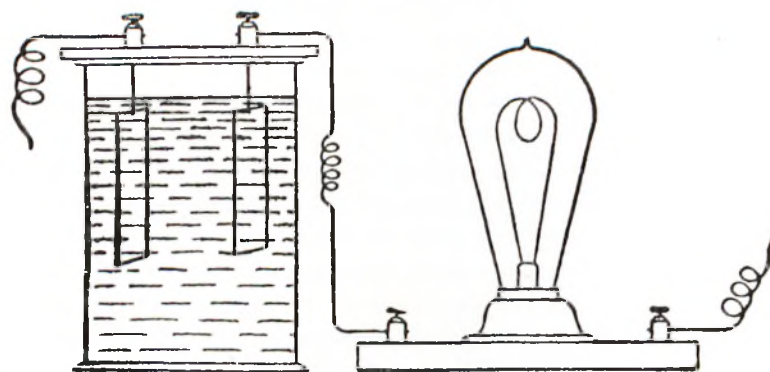
Roztwór cukru w wodzie nie okazuje wcale przewodnictwa i żarówka nie świeci. Roztwory kwasów, zasad i soli dają wyraźne żarzenie się lampki elektrycznej.

Szybko poznamy, że różne roztwory przewodzą w różnym stopniu. Roz-

twory kwasu solnego i azotowego przewodzą dobrze. Tak samo roztwory wodorotlenku sodowego i potasowego. Roztwory soli, praktycznie w s z y s t k i e, są dobrimi przewodnikami.

Natomiast wiele kwasów, jak np. kwas octowy, przewodzi w roztworach wodnych słabo. To samo dotyczy kilku zasad, jak np. wodorotlenek amonowy.

Oczywiście kwasy, zasady i sole, które są bardzo mało rozpuszczalne w wodzie, dają roztwory źle przewodzące. Przy ocenianiu jednak przewodnictwa do celów chemicznych, należy brać pod uwagę także ilość rozpuszczoną.



Ryc. 117. Pokaz przewodnictwa.

Chlorek srebra np. jest jako sól doskonałym przewodnikiem, gdy uwzględnimy niezmiernie małe stężenie roztworu. W rzeczy samej, nasycony roztwór chlorku srebra okazuje nieco wyższe przewodnictwo, niż roztwór chlorku sodowego o tem samym stężeniu.

Substancje, które dają roztwory dobrze przewodzące zwa się *elektrolitami mocnymi*, te zaś, których roztwory źle przewodzą, zwa się *elektrolitami słabymi*.

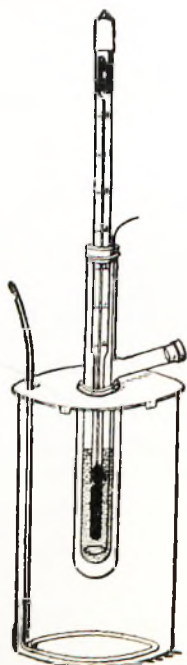
**4. Prężność pary; punkty wrzenia; punkty krzepnięcia.** Widzieliśmy (str. 185-190), że równe liczby cząsteczek różnych substancyj, rozpuszczone w równych ciężarach wody, obniżają normalnie prężność pary, podwyższają punkt wrzenia i obniżają punkt krzepnięcia o wielkości stałe. Jeden ciężar molowy np. cukru (342 g) lub gliceryny (92 g), rozpuszczony w 1000 g wody, podwyższa punkt wrzenia ze  $100^{\circ}$  na  $100,52^{\circ}$ , a punkt krzepnięcia obniża z  $0^{\circ}$  na  $-1,86^{\circ}$ . Stosuje się to jednak tylko do roztworów nieprzewodzących, innymi słowy do roztworów substancyj, które nie są kwasami, zasadami, lub solami. Ciężary molowe substancyj ostatnich trzech grup, rozpuszczone w 1000 g wody, podwyższają punkt wrzenia więcej, niż o  $0,52^{\circ}$  i obniżają punkt krzepnięcia także więcej, niż o  $1,86^{\circ}$ . Mówimy, że dają one nienormalne podwyższenia punktu wrzenia i nienormalne obniżenia punktu krzepnięcia. Obniżenia prężności pary u tych roztworów są również nienormalne.

Roztwór np. 58,46 g chlorku sodowego w 1000 g wody wrze w  $100,97^{\circ}$



i krzepnie w  $-3,42^{\circ}$ . Podwyższenie punktu wrzenia wynosi zatem  $0,97^{\circ}$  zamiast  $0,52^{\circ}$ . Obniżenie punktu krzepnięcia wynosi  $3,42^{\circ}$  zamiast  $1,86^{\circ}$ . Efekt w każdym wypadku jest blisko dwa razy większy od normalnego. W podobny sposób mol chlorku potasowego rozpuszczony w 1000 g wody w  $20^{\circ}$ , obniża ciśnienie pary o 0,554 milimetra, podczas gdy jeden mol manitu (normalny cukier, który daje roztwór nieprzewodzący) rozpuszczony w tej samej ilości wody, obniża prężność pary tylko o 0,313 mm. Znowu efekt jest blisko dwa razy większy.

Jedyny wniosek, jaki możemy wyciągnąć z powyższych wyników jest ten, że w takich roztworach jest obecna liczba cząsteczek rozpuszczonych prawie dwa razy większa od normalnej. Innymi słowy w roztworach elektrolitów nietylko mamy do czynienia z dwoma niezależnymi szeregami własności, odpowiadającymi składnikowym rodnikom, lecz nadto roztwory takie zachowują się istotnie tak, jakby ich rodniki były w znacznym stopniu niepołączone ze sobą. Wydaje się, jakgdyby np. chlorek sodowy w roztworze wodnym był znacznie rozłożony (lub ściślej zdysocjowany) na niezależne rodniki sodu i chloru. Dodatkowy dowód w tym zakresie stanowi zachowanie się elektrolitów typu bardziej złożonego, jak siarczan sodowy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lub chlorek cynku  $\text{ZnCl}_2$ . Obie te substancje dają w roztworach rozcieńczonych zmiany punktu wrzenia i punktu krzepnięcia, które są blisko trzy razy większe od normalnych, okazując, że są mocno zdysocjowane na swe trzy składnikowe rodniki ( $2\text{Na}$  i  $\text{SO}_4$  wzgl.  $\text{Zn}$  i  $2\text{Cl}$ ). Podobnie też substancje, zawierające 4 rodniki, jak chlorek żelazowy  $\text{FeCl}_3$ , dają w roztworach rozcieńczonych efekty, zbliżające się do czterokrotnej wartości normalnej.



Ryc. 118.

Przyrząd do pomiaru obniżenia punktu krzepnięcia.

Wreszcie jeszcze jedno musimy zauważyć. Nadmieniono wyżej, że pewne kwasy, jak kwas octowy i pewne zasady, jak wodorotlenek amonowy są tylko słabymi przewodnikami w roztworach. Też same dwie grupy substancyj dają, jak stwierdzono, tylko bardzo nieznacznie nienormalne zmiany trzech omawianych obecnie własności fizycznych roztworów. Pełne znaczenie tej różnicy w zachowaniu się, okażemy w rozdziale następnym.

**Pomiar punktu krzepnięcia.** Wobec tego, że metoda oznaczenia punktu krzepnięcia jest w praktyce wogóle najdogodniejszym i najdokładniejszym środkiem określenia nienormalnego zachowania się roztworów elektrolitów, podamy w tem miejscu krótki jej opis. Zadanie polega na dokładnym zmierzeniu temperatury, w której marznie odważona uprzednio ilość rozpuszczalnika, a następnie po rozpuszczeniu w nim znanej ilości rozpuszczalnej substancji, na ponownem oznaczeniu punktu krzepnięcia. Bezwzględne wartości tych dwu

punktów nie są potrzebne, lecz jedynie różnica między niemi musi nam być dokładnie wiadoma (por. str. 190). Temperatury krzepnięcia odezycujemy na bardzo czułym termometrze (ryc. 118), liczącym tylko sześć stopni całej skali. Zbiornik u szczytu termometru pozwala w miarę potrzeby dodać lub odjąć trochę rtęci, zawartej w bańce i kapilarze, dzięki czemu termometr może służyć do rozpuszczalników, o znacznie różniących się temperaturach krzepnięcia. W razie użycia wody jako rozpuszczalnika, słój zewnętrzny musi być wypełniony mieszaniną oziębiającą lodu i wody, zawierającą sól kuchenną. W przypadku roztworów benzenowych wystarcza woda z lodem. Dla uniknięcia przechłodzenia, rozpuszczalnik wzgl. roztwór muszą być dobrze mieszane po oziębieniu do punktu, położonego tuż poniżej punktu krzepnięcia.

Przy substancjach, zachowujących się normalnie (np. cukier), otrzymane obniżenie jest proporcjonalne do ciężaru substancji, rozpuszczonej w danej ilości rozpuszczalnika, a zarazem odwrotnie proporcjonalnie do ilości ostatniego, gdy znowu ilość substancji rozpuszczonej jest stała. Gdy więc podwoimy stężenie roztworu, obniżenie punktu krzepnięcia również się podwoi. Dalej, *równe liczby cząsteczek różnych substancyj rozpuszczonych w tej samej ilości rozpuszczalnika dają jednakowe obniżenia* (por. str. 185). Innymi słowy obniżenie proporcjonalne jest do stężenia cząsteczek rozpuszczonych. Obniżenie wywołane jednym molem substancji rozpuszczonej w 1000 g rozpuszczalnika zwie się *stałą cząsteczkową obniżenia* punktu krzepnięcia i posiada dla każdego rozpuszczalnika odmienną wartość. Dla wody wynosi ona  $1,86^{\circ}$ . Łącząc te fakty w jedno wyrażenie, otrzymamy:

$$\text{Obserwowane obniżenie w wodnym roztworze} = 1,86^{\circ} \times \frac{\text{Ciężar substancji}}{\text{Cięż. cząst. subst.}} \times \frac{1000}{\text{Cięż. rozpuszczalnika}}$$

Dla innych rozpuszczalników należy zamiast  $1,86^{\circ}$  podstawić odpowiednie wartości stałej obniżenia.

Powyższe zasady można przedstawić w postaci matematycznej, dogodnej do użytku. Jeśli  $\Delta$  przedstawia obniżenie w danym pomiarze,  $\delta$  obniżenie, wywołane jednym molem w 1000 g rozpuszczalnika,  $W$  ciężar substancji,  $M$  jej ciężar cząsteczkowy, a  $g$  ciężar rozpuszczalnika w gramach, wówczas

$$\Delta = \delta \times \frac{W \times 1000}{M \times g}$$

W przypadku wody,  $\delta$  jak widzieliśmy równa się  $1,86^{\circ}$ . Dla każdego rozpuszczalnika, wartość  $\delta$  musi być oznaczona z pomocą substancji, o znanym ciężarze cząsteczkowym.

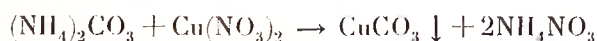
Prawa te opisują fakty ściśle tylko wtedy, gdy roztwory są rozcieńczone. Stosują się one również tylko wówczas, gdy niema chemicznych reakcyj między rozpuszczalnikiem i substancją rozpuszczoną i gdy wymrażane kryształy, składają się z czystego rozpuszczalnika. Nawet wtedy jednak kwasy, zasady i sole rozpuszczone w wodzie, objawiają, jak widzieliśmy, wyraźne nienormalności i muszą być omawiane oddzielnie.

Kwasy, zasady i sole, o ile są rozpuszczalne w takich materiałach jak toluen, benzen, chloroform i dwusiareczek węgla, dają normalne obniżenia w tych

rozpuszczalnikach. Wydaje się przeto, że w wielu rozpuszczalnikach dysocjacja nie zachodzi. W codziennej praktyce spotyka się ją tylko w roztworach wodnych i alkoholowych.

**Uwaga.** W związku z powyższem należy pamiętać, że szczególne własności kwasów, zasad i soli stają się widoczne tylko w roztworze (zwłaszcza w roztworze wodnym). Ich zachowanie się w nieobecności rozpuszczalnika jest często całkiem odmienne. Jeśli np. zmieszamy suchy węglan amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  i częściowo odwodniony, stały azotan miedziowy  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i ogrzejemy, zajdzie gwałtowna reakcja. Reakcja ta nie jest jednak bynajmniej tak prosta, jak wymiana podwójna. Z probówki wylatuje wiele dymu i gazu, a stała pozostałość jest czarna lub czerwonawa, zależnie od stosunku wziętych substancyj. Zawiera ona czarny tlenek miedziowy  $\text{CuO}$ , a niekiedy czerwony tlenek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Wywiązany gaz posiada odcień brunatny od zawartego w nim dwutlenku azotu  $\text{NO}_2$ , dokładna zaś analiza okazałaby, że zawiera on także dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ , azot, podtlenek azotu  $\text{N}_2\text{O}$ , parę wodną  $\text{H}_2\text{O}$  i może inne jeszcze produkty.

Kontrast w przebiegu reakcji, gdy substancje przed zmieszaniami zostaną rozpuszczone w wodzie, jest bardzo wielki. Powstaje wówczas bezwzględnie bledo niebieski osad, szybko opadający, który, jak badanie okazuje, jest węglanem miedziowym. Odparowanie roztworu da nam azotan amonowy.



Reakcja jest zasadniczo podwójną wymianą (choć ścisłe mówiąc, osad nie jest normalnym węglanem miedziowym, lecz solą z a s a d o w ą, p. rozdz. XVIII), o podobnym charakterze, jak wyżej omawiane. Różnica we własnościach między suchym chlorowodorem a kwasem solnym (str. 205), przedstawia inny dobry przykład zasadniczych zmian, wywołanych dodatkiem wody jako rozpuszczalnika. Starannie osuszony chlorowódor nie posiada praktycznie żadnej własności kwasu. Nie działa na lakmus i nie przewodzi prądu elektrycznego. Co prawda reaguje on z metalami bardziej czynnymi (jak Na lub K), przy czem wodór ulega wyparciu i tworzy się chlorek metalu. Być może jednak, że nawet ta własność znikłaby, gdyby się udało usunąć ostatnie ślady wilgoci z reagujących substancyj. Roztwór kwasu siarkowego reaguje z sodem tak gwałtownie, że mieszanina wybucha, lecz czysty kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gdy go bardzo starannie osuszymy, jest tak nieczyny, że sól metaliczny pływa po nim, bez najmniejszego śladu jakiegokolwiek reakcji.

Reguły wyprowadzone w poprzednich ustępach, obejmujące zachowanie się kwasów, zasad i soli w roztworach, przygotowują nam, jak zobaczymy, doskonałe grunt pod następne rozdziały, zwłaszcza że stosunkowo bardzo mało spotykamy substancyj, które nie należałyby do grup, ostatnio omówionych. Pozatem ponieważ oczywiście wolimy przy reakcjach, które przeprowadzamy, czyto na małą skalę w pracowni, czy na wielką w przemyśle chemicznym, mieć o ile można ścisłą kontrolę nad niemi, staramy się przeto większość przemian

chemicznych dokonywać w roztworach. Wówczas bowiem możemy naogół przewidzieć dokładnie przebieg reakcji, dobrać warunki tak, by reakcja naprawdę przebiegła gładko i wydosobnić bez większych trudności te produkty, które pragniemy otrzymać w stanie czystym. W nieobecności rozpuszczalnika natomiast reakcja znacznie łatwiej przebiec może w sposób nieopanowany, nawet wybuchowo, skutkiem czego należyte warunki procesu nie będą zachowane i dostaniemy albo małą wydajność, albo produkt zanieczyszczony.

**Nieelektrolity.** Wodne roztwory pewnych substancji (głównie związki węgla jak np. cukier), nielepiej przewodzą prąd elektryczny, niż woda (p. str. 268). Substancje takie zwiemy, *nieelektrolitami*. Chociaż nawet nieelektrolit zawierać będzie w swej zazwyczaj dosyć złożonej cząsteczce wodór, wodorotlen, lub inne charakterystyczne grupy, roztwór jego nie będzie wykazywał żadnej z charakterystycznych własności kwasów, zasad, lub soli, opisanych wyżej. Np. alkohol  $C_2H_5OH$  nie jest zasadą, nitrogliceryna  $C_2H_5(NO_3)_3$  nie jest solą. Obniżenie prężności pary, podwyższenie punktu wrzenia i obniżenia punktu krzepnięcia roztworów nieprzewodzących, nie są nigdy nienormalnie wielkie. Jeśli są jakieś odstępstwa, leżą one zawsze w innej dziedzinie, a mianowicie otrzymuje się zmiany nienormalnie małe, wskazujące, że substancja jest w wodnym roztworze częściowo zasojowana (p. Rozdz. XX).

Nieelektrolity, rozpuszczone w wodzie, nie okazują wyraźnej zmiany w zachowaniu. Cukier np. reaguje z reguły łatwiej w nieobecności jakiegokolwiek rozpuszczalnika. Większość rozpuszczalników, o ile wogóle wpływa na przemiany chemiczne nieelektrolitów, działa na nie poprostu hamująco. Łączenie się np. jodu z fosforem w nieobecności rozpuszczalnika przebiega samorzutnie z gwałtownem wydzielaniem się ciepła. Natomiast reakcja przebiega o wiele łagodniej mimo, że produkt jest ten sam (trójjodek fosforu), jeśli pierwiastki te rozpuścimy przed zmieszaniem w dwusiarczku węgla. Zmniejszenie stężenia substancji reagujących, wywołało tu normalne zmniejszenie szybkości reakcji (str. 248).

**Ćwiczenia.** 1. Na podstawie jakich doświadczeń możnaby oznaczyć rodniki substancji o następującym składzie:



Są zawsze dwa, a zazwyczaj trzy sposoby oznaczenia rodników; jakie to są sposoby (str. 265-7)?

2. W jaki sposób możnaby stwierdzić, czy dana substancja jest kwasem, zasadą, solą, czy też wreszcie nieelektrolitem?

3. Ułożyć równania, przedstawiające reakcje roztworów chlorku glinowego,  $AlCl_3$  i siarczanu miedziowego  $CuSO_4$  z wodorotlenkiem sodowym (str. 208). Nazwać produkty.

4. Ułożyć równania, przedstawiające reakcje roztworów chlorku cynku  $ZnCl_2$  i chlorku żelazowego  $FeCl_3$  z siarczanem srebra  $Ag_2SO_4$ . Nazwać produkty.



5. Jak działa cynk metaliczny na roztwory chlorku sodowego, azotanu ołowowego  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , siarczanu srebra  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , siarczanu magnezu  $\text{MgSO}_4$ , chlorku rtęciowego  $\text{HgCl}_2$ ?

6. Na podstawie danych rozpuszczalności, wymienionych na wewnętrznej okładce, obmyśleć reakcje rozpoznawcze dla stwierdzenia obecności w danym roztworze następujących rodników: wapniowy, magnezowy, ołowiawy, bromkowy, jodkowy, szczawianowy ( $\text{C}_2\text{O}_4$ ).

7. Jakie obniżenie p. krzep. wody wywoła rozpuszczenie 10 g bromu w 1 kg tego rozpuszczalnika?

8. Jaka jest stała cząsteczkowa obniżenia punktu krzepnięcia rozpuszczalnika, jeśli 5 g jodu rozpuszczone w 500 g tego rozpuszczalnika obniża p. krzep. o  $0,7^\circ$ .

9. 6 g substancji, rozpuszczonych w 200 g wody, daje punkt wrzenia  $102,6^\circ$ . Jaki jest ciężar cząsteczkowy tej substancji (p. str. 189-190)?

10. 1,6 g naftalenu  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  rozpuszczone w 25 g benzenu (p. krzep.  $5,48^\circ$ ), daje roztwór który krzepnie w  $3,03^\circ$ . Po rozpuszczeniu w tej samej ilości benzenu 24,4 g innej substancji, roztwór krzepnie w  $3,52^\circ$ . Jaki jest ciężar cząsteczkowy tej ostatniej substancji?

## ROZDZIAŁ XVIII.

### JONIZACJA.

Z poprzedniego rozdziału dowiedzieliśmy się, że kwasy, zasady i sole wykazują w roztworach wodnych dwa niezależne szeregi własności, z których jeden można odnieść do rodnika dodatniego, a drugi do ujemnego. Widzieliśmy, że przejście prądu elektrycznego przez taki roztwór rozkłada go, przyczem dodatni rodnik pojawia się na elektrodzie ujemnej, a ujemny na dodatniej. Wkońcu znaleźliśmy, że nienormalności co do pewnych własności fizycznych roztworów zdają się wskazywać na to, że rodniki w roztworach istnieją istotnie w znacznym stopniu w stanie niezwiązany.

Na takich faktach oparto hipotezę, która okazała się bardzo pomocną przy wyjaśnieniu szczególnych własności roztworów przewodzących. Zasadnicza idea tej hipotezy, którą po raz pierwszy sformułował szwedzki chemik Arrhenius w 1887 jest obecnie przyjęta jako ustalony fakt. Jednakowoż nasza wiedza w dziedzinie roztworów przewodzących jest jeszcze bardzo niedoskonała i wiele ważnych wniosków płynących z hipotezy Arrheniusa stanowi nadal przedmiot domysłów i sporów.

Wyniki ostatnich badań, — trzeba to otwarcie na początku wyznać — rzuciły całkiem nowe światło na pewne oddawna odczuwane trudności w teorii jonizacji Arrhenius'a i doprowadziły do wniosku, że teoria ta, jak ją pierwotnie rozwinięto w stosunku do najważniejszej grupy roztworów przewodzących (tak zwanych elektrolitów mocnych) wymaga gruntownej przeróbki. Podobny los, przypomnijmy sobie, spotkał w ostatnich latach kilka innych podstawowych zasad chemicznych, np. prawo zachowania masy (str. 31) i prawo stałości stosunków (str. 33). Niemniej, ponieważ niepodobna, by początkujący zrozumiał, dlaczego pewne elementy jakiejś teorii muszą być przeobrażone, zanim się wprzód z tą teorią szczegółowo w sposób możliwie najprostszy nie zapozna, zmuszeni jesteśmy odłożyć rozważenie nowych idei, wniesionych w hipotezę jonizacji, mimo doniosłości wynikających z nich następstw, aż do czasu, gdy będziemy dostatecznie przygotowani do należytego ich zastosowania. Uznajemy potrzebę zwracania uwagi na znamienne rozbieżności między klasyczną teorią, a faktami doświadczalnymi, nielogicznem byłoby jednak zaczynać przy obecnym stanie wiedzy dyskusję jonizacji od wyliczania tych rozbieżności. Byłoby to, to samo, co rozpoczynać rozważanie zachowania się gazów od wyliczania odstępstw od prawa Boyle'a i Charles'a, nie zapoznawszy czytelnika uprzednio gruntownie

z temi dwoma prawami. Wobec tego, jeśli pewne twierdzenia na następnych stronach wydają się specjaliste w tej dziedzinie nie zupełnie zgodne z nowoczesnymi poglądami, prosimy, by zechciał to zrozumieć, że jego mniej zaawansowany towarzysz musi się wprawdzie nauczyć chodzić, zanim będzie mógł biegać, a zarazem nadmieniamy, że niezbędne modyfikacje tych twierdzeń w większości przypadków jasno zaznaczymy w odpowiednich miejscach dalszej części tej książki.

**Hypoteza jonów.** Według hipotezy jonów Arrheniusa przyjmuje się, że cząsteczki elektrolitu, np. chlorowodoru, są w roztworze w znacznym stopniu rozszerepione na swe rodniki składnikowe, przy czym każdy rodnik naładowany jest elektrycznie. Te naładowane rodniki nazwano jonami i stąd ta hipoteza nosi nazwę *hipotezy jonów*.

Zgodnie z hipotezą przyjmuje się więc, że roztwór chlorowodoru w wodzie składa się z dwóch części: 1) część niedysocjowana złożona z cząsteczek chlorowodoru HCl; 2) część zdysocjowana, czyli zjonizowana, utworzona z równej liczby atomów wodoru, zaopatrzonych w ładunek dodatni ( $H^+$ ), i atomów chloru z ładunkiem ujemnym ( $Cl^-$ ). Mała porcja chlorowodoru, która pozostaje w roztworze w stanie niedysocjowanym uważana jest za nieczynną. Nie bierze ona udziału w przewodzeniu prądu, wywiera normalny wpływ na własności fizyczne roztworu (ciśnienie pary, punkt wrzenia i punkt krzepnięcia), nie użycza roztworowi własności kwasu, nie bierze wreszcie bezpośredniego udziału w reakcjach rugowania i podwójnej wymiany. Z drugiej strony tę znacznie większą porcję chlorowodoru, która rozpadła się na jony wodorowe  $H^+$  i chlorowe  $Cl^-$  uważa się za aktywną. Do tych przeto jonów mogą być, jak zobaczymy niżej, odniesione wszystkie szczególne własności roztworu.

**Równania jonowe.** Według teorii Arrheniusa przyjmuje się naturalnie, że w roztworze zachodzi równowaga między częścią elektrolitu niedysocjowaną, a zdysocjowaną i przedstawia się ją równaniem jonowym:



Jonizacja jest zatem pewnego rodzaju rozkładem, lub raczej dysocjacją i w całym tego słowa znaczeniu przemianą chemiczną. W równaniach jonowych muszą być zaznaczone ładunki jonów, gdyż tworzą one istotną część jonowych substancyj.

Ponieważ roztwór, jako całość, nie posiada nigdy ładunku elektrycznego, muszą zatem powstawać zawsze *równe ilości dodatniej elektryczności i ujemnej*. To znaczy, że dwuwartościowe rodniki muszą się stać przy dysocjacji jonami o podwójnym ładunku, a jony trójwartościowe muszą posiadać ładunek potrójny:



W tych równaniach współczynniki odnoszą się zarówno do rodników, jak i ich ładunków i widzimy, że przy każdej dysocjacji wytwarzają się równe liczby



SVANTE ARRHENIUS



ładunków dodatnich i ujemnych. Stąd *wszystkie jednowartościowe jony mają równe ilości elektryczności, inne zaś jony ilości, proporcjonalnie do swojej wartościowości większe*. Jest to nieunikniony wniosek z elektrycznej neutralności wszystkich roztworów. *Jon jest więc atomem lub grupa atomów, posiadającą pewien ładunek elektryczny, lub pewną liczbę takich ładunków*.

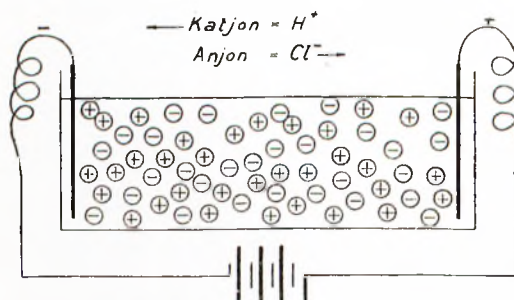
Dodatnie jony zwa się *katjonami*, ponieważ poruszają się w kierunku elektrody ujemnej czyli katody. Jony ujemne zwa się *anjonami* i poruszają się w kierunku elektrody ujemnej czyli anody.

**Jony i elektroliza.** Spróbujmy wyjaśnić ze stanowiska hipotezy jonowej najpierw zjawiska elektrolizy. Przyjmuje się, że roztwór HCl w wodzie zawiera trzy rodzaje cząsteczek rozpuszczonych; niezdysojowane cząsteczki HCl, dodatnio naładowane jony wodorowe  $H^+$  i ujemnie naładowane jony chloru  $Cl^-$ . Są one bez żadnej różnicy jednakowo rozprószone w roztworze, jak okazuje ryc. 119 (zaznaczono tam tylko oba rodzaje jonów, opuszczając cząsteczki niezdysojowane, jako nie biorące bezpośredniego udziału w elektrolizie). Równowaga utrzymuje się dzięki ustawicznej dysocjacji i ponownemu łączeniu się według równania  $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ .

Baterja jest to maszyna, która utrzymuje dwa bieguny lub druty z niemi złączone, przy stałej różnicy elektrycznego potencjału. Jeden np. akumulator ołowiany utrzymuje różnicę potencjału około dwu woltów. Gdy połączymy druty pośrednio lub bezpośrednio, następuje niezwłoczne wyładowanie biegunów, lecz ogniwo przywraca ustawicznie różnicę potencjałów, wytwarzając ciągle świeżą elektryczność. Pamiętajając o tem, łatwo można zrozumieć, co nastąpi po zamknięciu do cieczy wypełnionej mnóstwem małych, potężnie naładowanych cząsteczek (ryc. 119), dwu płyt, z których jedna utrzymana jest z pomocą baterji na określonym potencjale dodatnim, a druga na określonym potencjale ujemnym.

Skoro tylko obwód zostanie zamknięty, wszystkie jony w roztworze zaczynają wędrować w kierunku odpowiednich elektrod. Dodatnio naelektryzowane jony wodorowe przyciągane są przez elektrodę ejemną, ujemnie naładowane jony chloru przez elektrodę dodatnią. W całym roztworze przeciągają zatem dwie stałe procesje jonów, poruszające się w przeciwnych kierunkach. Temu to faktowi zawdzięczają jony swą nazwę (greckie, i d a c y).

Resztę również łatwo zrozumieć. Gdy jon dodatni dojdzie i zetknie się z elektrodą ujemną, jego dodatni ładunek elektryczny zobojętni się, wynikiem czego będzie zwyczajny atom wodoru. Atomy wolnego wodoru łączą się z sobą na cząsteczki  $H_2$ , a te tworzą bańki gazu. Równocześnie wyładowują się jony



Ryc. 119. Elektroliza (schematycznie).

ujemne na elektrodzie dodatniej i atomy wolnego chloru łączyć się będą na cząsteczki ( $\text{Cl}_2$ ). Ciągłe usuwanie ładunków elektrycznych z płyt skutkiem zetknięcia się z przeciwnie naładowanymi jonami, powoduje ustawiczne ładowanie płyt z baterji i w ten sposób wytwarza się w drutach stały prąd elektryczny. Również ciągle przesuwanie się w cieczy dodatnio i ujemnie naelektryzowanych cząstek wytwarza to, co ze stanowiska wszystkich zewnętrznych środków obserwacji przedstawia się jako prąd elektryczny w cieczy. Igła magnetyczna np., która wychyla się w sąsiedztwie drutów baterji, zachowuje się w ten sam sposób trzymana nad cieczą między elektrodami. Złudzenie, że tak powiemy, prądu elektrycznego jest zupełne, mimo, że w istocie jest to **p r z e n o s z e n i e** elektryczności.

Równocześnie, odejście jonów zakłóca w głębi roztworu równowagę  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ . W następstwie tego niezdysoejowany HCl zaczyna się rozpadać i rozpad ten, zmierzający do przywrócenia równowagi, trwa aż do ukończenia elektrolizy.

Przy elektrolizie roztworu kwasu solnego otrzymujemy zatem wodór i chlor. Substancja w ten sposób uwolniona, zwie się *głównym produktem* elektrolizy. W przykładzie przytoczonym oba produkty są główne. Przy niektórych elektrolitach przebieg zjawisk nie jest tak prosty, gdyż zachodzą na elektrodach reakcje wtórne. Gdy np. przepuszczamy prąd przez roztwór chlorku sodowego, otrzymujemy przy elektrodzie dodatniej chlor, lecz przy elektrodzie ujemnej uwalnia się wodór zamiast sodu (str. 208). Tak samo, gdy elektrolizujemy roztwór siarczanu miedziowego, osadza się na elektrodzie ujemnej miedź metaliczna, natomiast rodnik  $\text{SO}_4$  nie może istnieć w stanie wolnym i reaguje z obecną wodą, uwalniając tlen według równania:



Tutaj miedź jest produktem głównym, a tlen i kwas siarkowy *produktami wtórnymi*.

Wszystkie kwasy dają przy elektrodzie ujemnej zawsze jedynie wodór, bez względu co się wydzieli na elektrodzie dodatniej.

Lecz nawet wtedy, gdy przy elektrodzie nie wyosabniają się istotnie rodniki elektrolitu, możemy wykazać, że one jak zwykle podążą z prądem, a to na zasadzie faktu, że nagromadzają się one wokoło elektrod. Przy elektrodzie np. chlorku sodowego roztwór wokoło elektrody ujemnej staje się *alkalicznym* dzięki nagromadzeniu się wodorotlenku sodowego. Podobnie znowu, przy elektrolizie siarczanu miedziowego roztwór wokoło elektrody dodatniej staje się *kwasi*, dzięki nagromadzeniu się kwasu siarkowego.

<sup>1)</sup> Powyższe równanie jest zasadniczo poprawne, gdy chodzi o elektrolizę roztworów siarczanów, wykonywaną praktycznie. Teoretycznie jednak istnieje możliwość, że energia elektryczna wyładowuje mniej aktywny rodnik ujemny (wodorotlen OH), zupełnie tak samo, jak przy elektrolizie roztworu chlorku sodowego (str. 208) wodór uwalniany jest zamiast sodu. Reakcja ta zachodzi niewątpliwie w pewnym stopniu, lecz w zwykłych wypadkach odgrywa tylko bardzo nieznaczna rolę. Bardziej wyczerpującą i krytyczną dyskusję elektrolizy roztworów siarczanów, podajemy w Rozdz. XLVIII.

**Ilości elektryczności.** W poprzednim ustępie (str. 276) doszliśmy do wniosku, że wszystkie jony jednowartościowe posiadają równe ładunki elektryczne, a inne jony ładunki, proporcjonalnie do swej wartościowości, większe. Pomiar potwierdza istotnie ten wniosek. Przy elektrolizie kwasu solnego, na każde 1,008 g ( $=\text{H}$ ) wodoru, uwalnia się 35,46 g ( $=\text{Cl}$ ) chloru. Lecz gdy zamiast tego weźmiemy chlorek miedziowy, wówczas na każde 35,46 g ( $=\text{Cl}$ ) uwolnionego chloru, osadza się tylko 31,78 g ( $=\frac{1}{2}\text{Cu} = \frac{1}{2} \times 63,57$ ) miedzi. Stosunki te określa *prawo, odkryte przez Faraday'a*. Według tego prawa, *równe ilości elektryczności wyładowują równoważne ilości jonów* (równoważne, str. 124 nie atomowe, lub cząsteczkowe).

Jednostkami przyjętymi do mierzenia energii elektrycznej są *kulomb*, jednostka ilości elektryczności i *wolt*, jednostka napięcia czyli różnicy potencjału między elektrodami (siły elektromotorycznej). Prawo Faraday'a dotyczy tylko pierwszego czynnika. Równe ilości kulombów uwalniają równoważne ciężary wszystkich pierwiastków, lecz do rozkładu różnych związków, potrzebne są zależnie od ich trwałości (Rozdz. XLVIII), różne voltaże.

Do uwolnienia 1,008 g wodoru, lub jednego równoważnika jakiegokolwiek innego pierwiastka, potrzeba 96500 kulombów. Ładunki 1,008 g jonów wodorowych muszą być zatem równe tej ilości elektryczności. W 22,4 litrach wodoru ( $\text{H}_2$ ) czyli w 2,016 g tego gazu jest  $6,06 \times 10^{23}$  cząsteczek wodoru. Prosty rachunek okazuje więc, że jeden kulomb rozdzielony jest na blisko  $63 \times 10^{17}$  jonów wodorowych.

Prąd 1 kulomba na sekundę posiada natężenia 1 *ampera*. Prąd przechodzący np. przez żarówkę 1 amperową (lub dwie pół amperowe, równolegle) uwolni 1,008 g (11,2 litra) wodoru w 96500 sekundach czyli 26 godzinach i 48 minutach. Ten sam prąd uwolni w tym samym czasie 107,88 g srebra ( $\text{Ag}^1$ ) z azotanu srebra, lub 31,78 g miedzi ( $\text{Cu}^{\text{II}}/2$ ) z siarczanu miedziowego. Prąd 5 amperów dokona tego samego w jednej piątej tamtego czasu.

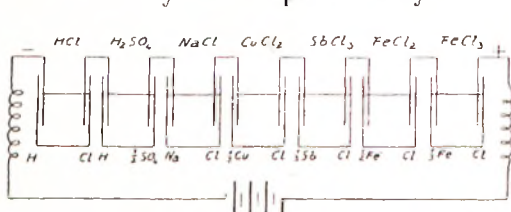
Przejście równych ilości elektryczności przez kilka różnych kwasów uwolni z każdego tę samą ilość wodoru. Ma to miejsce, bez względu czy przejście danej ilości elektryczności nastąpi w krótkim czasie, czy długim. Nie zależy to również od stopnia rozcieńczenia, ani temperatury kwasu. Zawsze np. dwa mole kwasu solnego  $\text{HCl}$  rozłożą się przy przejściu prądu, który rozłoży 1 mol kwasu siarkowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Podobnie, jeśli w komórkach elektrolitycznych umieścimy roztwory różnych substancyj, jak chlorku sodowego  $\text{NaCl}$ , chlorku miedziowego  $\text{CuCl}_2$ , chlorku antymonu  $\text{SbCl}_3$ , chlorku żelazawego  $\text{FeCl}_2$  i żelazowego  $\text{FeCl}_3$ , prądy o tem samym natężeniu uwolnią w tym samym czasie równe ilości chloru.

Jeśli zastosujemy do tych faktów prawo o równoważnikach materiałów, uwolnionych w każdej komórce, okaże się jasno, że przy uwolnieniu 1 g wodoru z obu wymienionych kwasów, uwolni się w jednej komórce jeden równoważnik chloru, a w drugiej jeden równoważnik  $\text{SO}_4$ , czyli połowa ciężaru, wyrażonego wzorem. Podobnie przy chlorkach drugiego i trzeciego metalu uwolnieniu 35,46 g chloru towarzyszyć będzie uwolnienie połowy z 63,57 g



miedzi i jednej trzeciej z 121,77 g antymonu. Wkońcu przy solach żelaza, ilości żelaza uwolnione tym samym prądem wynosić będą połowę, wzgl. jedną trzecią z 55,84 g.

Najprostszym sposobem do zapewnienia sobie przejścia ściśle równych ilości elektryczności przez wszystkie komórki, jest połączenie ich w szereg.



Ryc. 120. Doświadczenie objaśniające prawo Faradaya.

Wiemy, że wówczas ilości elektryczności, przechodząca przez jakikolwiek przekrój obwodu, musi być jednakowa. W szeregu zatem komórek, zawierających substancje jak wyżej, uwalnianie się będą równoważniki różnych jonów w czasie, potrzebnym do uwolnienia 1,008 g wodoru (ryc. 120).

Analogia do transportu cieczy np. wody jest znaczna, choć niezupełna. Woda może być transportowana trzema sposobami. Może płynąć rurą albo przelewać się swobodnie z jednego zbiornika do drugiego, lub wreszcie może być przenoszona w naczyniach. Można zatem urządzić zasadniczo ciągły strumień w ten sposób, że w części odbywa się on rurami, w innej swej części płynie z rur do wiader, a na końcu w postaci pełnych wiader przesuwa się między końcem jednej, a początkiem drugiej rury. Ilość wody, przechodząca w minucie przez różne punkty układu, mogłaby być jednakowa, mimo różnego sposobu przesuwania się wody przez te punkty. W podobnie poprzerywanym, jak przypuszczamy, obwodzie odbywa się ruch elektryczności, gdy dąży ona z baterji przez elektrolityczną komórkę. Płynie ona w drucie, przenosi się przez wyładowanie z biegunów na jony i transportowana jest na jonach w cieczy. Porównanie jest jednak niedoskonałe, ponieważ użyto pojęcia dwu płynów elektrycznych, a następnie, ponieważ jony są już naładowane w roztworze, zanim jakiegokolwiek połączenie z baterją nastąpi. Nie transportują one, że tak powiemy, elektryczności baterji, lecz swą własną.

Zgodność między ilością elektryczności, a wartościowością chemiczną materiału przez nią uwalnianego jest zupełna. Obraz jaki przedstawia dla naszych umysłów proces elektrolizy w szeregu komórek jest bardzo zajmujący. Przechodzeniu elektryczności przez szereg komórek, towarzyszy równoczesne wyładowanie we wszystkich komórkach, odpowiadających sobie chemicznie liczb jonów. Na każdy atom antymonu, uwolniony w jednej z komórek, uwalniają się równocześnie trzy atomy chloru, trzy atomy wodoru i jeden atom żelaza (żelazowego) w trzech innych komórkach. Na dwa atomy żelaza z soli żelazowej uwalniają się trzy atomy żelaza ze soli żelazowej i trzy atomy miedzi. Nawet zmiany chemiczne w baterji, która wytwarza prąd, odbywają się w ściślejszej zgodności ze zmianami, zachodzącymi w komórkach na zewnętrznym obwodzie, odpowiadając atomem na atom, wartościowością na wartościowość. Jeśli np. baterja zawiera płyty cynkowe, wówczas na każdy atom cynku, który się tam rozpuszcza, uwalniają się w odpowiednich komórkach jeden atom miedzi i dwa chloru, i w ten sposób wszystkie procesy, zachodzące w obwodzie sprowadzają się niejako do ruchów maszyny, której części są doskonale dopasowane i zagebione.

**Energja elektryczna, potrzebna do rozkładu różnych związków.** Związki chemiczne mają różne stopnie trwałości, a przeto potrzebne do ich rozkładu ilości energii elektrycznej, lub jakiegokolwiek innej są bardzo różne. Chlorowódor np. jest bardzo trwały, jodowódor natomiast rozkłada się łatwo przy ogrzewaniu. Rozkład jednego mola (równoważnych ilości) tych substancyj w roz-



tworach wodnych pochłania 39300 kal. wzgl. 13100 kal. energii cieplnej. Stąd elektroliza tych substancji zużywa bardzo różne ilości energii elektrycznej mimo, że czynność tę załatwiają równe ilości elektryczności, w obu przypadkach 96500 kulombów.

Energję prądu wody przedstawia się iloczynem z ilości wody, przechodzącej przez dany przekrój, oraz ciśnienia czyli siły wody, dającej się w danym punkcie zużytkować. Jeśli ciśnienie jest niskie, praca jaką prąd wody może wykonać będzie mała, chociażby nawet ilość przepływającej wody była dość wielka. Również energję elektryczną przedstawia się iloczynem z ilości elektryczności (natężenie w amperach  $\times$  czas) przez siłę elektromotoryczną. Ostatnia odpowiada ciśnieniu i określa się różnicą potencjałów dwu punktów w obwodzie, między którymi energia zostaje zużyta.

Otóż w szeregu opisanych komórek (str. 280) każda komórka, przepuszczając tę samą ilość elektryczności co każda inna, obniża siłę elektromotoryczną prądu proporcjonalnie do ilości energii, zużytej na rozkład, w niej zachodzący. Stąd woltmetr, który nie wykazuje różnicy potencjałów między dwoma sąsiednimi punktami grubego drutu, gdyż prąd w takim drucie nie wykonuje praktycznie pracy, wykaże znaczną różnicę potencjału między punktami, oddzielającymi od siebie jedną z komórek.

Analogicznie do naszego szeregu komórek, ale bardziej pogładowo, przedstawia się szereg wozów tramwajowych, zasilanych prądem z kabla. Wszystkie wozy po połączeniu z kablem poruszają się będą z tą samą szybkością, lecz, jeśli będą obciążone różnymi liczbami pasażerów, pobierać będą z kabla różne ilości energii.

Dochodzimy stąd do wniosku, że rozkład każdego elektrolitu wymaga prądu o pewnej minimalnej sile elektromotorycznej, wystarczającej do wyrównania spadku potencjału chemicznego, powodowanego przemianą chemiczną, dla każdego przypadku innego. Badania okazały, że tak jest istotnie. Do łatwego rozkładu kwasu siarkowego i uwolnienia odpowiednich produktów, potrzeba siły elektromotorycznej przynajmniej 1,96 wolta, dla kwasu solnego 1,35 wolta, kwasu jodowodorowego 0,62 wolta, siarczanu cynku 2,7 wolta, azotanu srebra 0,70 wolta. Gdy użyje się prądu o sile elektromotorycznej choć cokolwiek od wymienionych mniejszej, przepływ elektryczności zostaje przerywany. Ze stanowiska praktycznego, komórka elektrolityczna przedstawia swego rodzaju przerywacz prądu (p. rozdz. XLVIII).

**Polaryzacja.** Stwierdzono, że gdy na elektrody użyje się płytek platynowych, zatem metalu, na który uwolnione rodniki nie działają, wówczas produkty elektrolizy, gromadzą się na płytkach i dążą do wytworzenia prądu w odwrotnym kierunku (patrz elektrochemja). Powiadamy, że komórka *spolaryzowała się*. Gdy np. elektrolizujemy przez chwilę kwas solny, wodór i chlor przylegając do płyt, wzbudzają taki właśnie prąd<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Przy użyciu płyt miedzianych, tworzy się na płycie dodatniej (anodzie) chlorek miedziowy i polaryzacja na tej płycie nie zachodzi.

Po wyłączeniu baterji, komórka elektrolityczna staje się sama na krótki czas ogniwem, a źródłem energii staje się zachodząca zpowrotem jonizacja wodoru i chloru (odtworzenie się kwasu solnego). Właśnie to ciągłe przewyciężanie odwrotnego prądu i zapobieganie ponownej jonizacji, wymaga owego minimum siły elektromotorycznej (tutaj 1,35 wolta), o którym wyżej była wzmianka.

Można urządzić komórki elektrolityczne w ten sposób, że nie zachodzi w nich polaryzacja. Gdy np. elektrolizujemy siarczan miedziowy między dwoma płytami miedzi a n e m i, na jednej płycie osadza się miedź, z drugiej zaś płyty miedź pod działaniem  $\text{SO}_4$  rozpuszcza się, wobec czego elektrolit nie zmienia swego składu początkowego. Cała zmiana polega na tem, że pewna porcja miedzi na jednej płycie wydziela się, a równocześnie równoważna jej ilość z drugiej płyty zostaje usunięta. Elektroliza w tak urządzonych komórkach nie wymaga zgoła najmniejszej nawet różnicy potencjałów, niema bowiem prądu polaryzacyjnego, który należałoby przewyciężyć. Najslabszy nawet prąd elektryczny powodować będzie choć powolną, ale ustawiczną przemianę chemiczną.

Wynik ten jest niezmiernie ważny, gdyż dowodzi on, że wędrówka jonów sama przez się nie pochłania wiele energii. Gdyby cząsteczki musiały być istotnie rozrywane działaniem elektryczności, wówczas zapewne wszystkie operacje elektrolityczne wymagałyby pewnej minimalnej siły elektromotorycznej. Fakt, dopieroco ustalony, jest więc doniosły, gdyż potwierdza on obecne poglądy w zakresie teorii roztworów. Jest on w zgodzie z przekonaniem, że istotne wytwarzanie jonów w roztworze zachodzi od samego początku i jest zupełnie niezależne od użycia elektryczności i że jedyna rola, jaką spełnia elektryczność w procesie elektrolizy w e w n a t r z r o z t w o r u polega na holowaniu jonów w kierunkach przeciwnych, zatem operacji, wymagającej wprowadzie, lecz tylko niewiele energii. Jedynie opór tarcia poruszających się jonów musi być przewyciężony. Dzięki temu jasno rozumiemy, dlaczego tylko w przypadku przemiany chemicznej, polegającej na istotnem rozkładzie pewnego materiału, połączonem (jak przy elektrolizie kwasu solnego) z ostatecznem wydzieleniem się składników w stanie wolnym, zachodzi znaczne zużycie energii elektrycznej, proporcjonalne do rozmiaru przemiany chemicznej.

**Streszczenie i słownictwo.** Mając teraz przed sobą wyniki elektrolizy kilku typowych substancyj, zestawimy je z faktami opisanymi w rozdziale XVII. Kwasy zawierają wodór, posiadający pewne charakterystyczne własności (str. 268), przy elektrolizie zaś wszystkie kwasy dzielą się tak, że tylko ten składnik t. zn. wodór oddają na jednej elektrodzie.

Dowody, że drugi rodnik posiada odmienne własności elektryczne, które unoszą go do płyty przeciwnej, są oczywiste. Sole znowu, ulegają wymianie podwójnej, w której wymieniają swoje rodniki z kwasami, zasadami i innymi solami (str. 266), a tutaj okazuje się, że są to *te same rodniki, które wydalają się z roztworu pod wpływem elektryczności.*

Z dotychczasowego rozważania wynika wreszcie, że rodniki w roztworze są wolne i powstają przez dysocjację cząsteczek (str. 276). Stąd *rola elektryczności polega, jak się zdaje, poprostu na segregowaniu dwu rodzajów wolnych rodników, które każdy roztwór zawiera*. Pozostawałoby tylko jeszcze wyjaśnić szczegółowo działanie segregujące prądu (wędrówka jonów, następny ustęp). Zanim jednak zwrócimy się do wytłumaczenia tego zjawiska, jest jeszcze inna kwestja, którą można mimochodem wyjaśnić.

Każda cząsteczka substancji rozpuszczonej daje dwa rodzaje jonów o znakach przeciwnych. Są to dwie odrębne i niezależne substancje, mimo że znaczniejszemu oddzieleniu się ich od siebie przez dyfuzję, zapobiega przyciąganie się odmiennych ładunków. Różnią się one od substancyj niejonowych, o ile znane są, o tym samym składzie materjalnym. Ładunek elektryczny stanowi ich część istotną, a po jego usunięciu własności zmieniają się całkowicie. Mamy np. dwa rodzaje wodoru — gazowy cząsteczkowy wodór ( $H_2$ ) i wodór jonowy ( $H^+$ ), o całkiem odmiennych własnościach chemicznych (str. 268).

Rodniki i ich chemiczne zachowanie jest czemś realnem, a wszystkie szczególne własności kwasów, zasad i soli są faktami doświadczalnemi. Ponieważ wodór jonowy, chlor jonowy i t. d. są całkowicie różne pod względem fizycznym i chemicznym od dotyczących pierwiastków wolnych, należą się im osobne *nazwy*. Ponieważ niewygodnie jest mówić »wodór jonowy« »rodnik azotanowy jonowy« ( $NO_3^-$ ) i t. p., używać będziemy zamiast tego przy *jonowych substancjach* następujących *nazw*:

Symbol	Nazwa substancji	Anjon	Symbol	Nazwa substancji	Kation soli
$SO_4^{=}$	Jon-siarczanowy	Siarczanów	$Na^+$	Jon-sodowy	Sodowych
$Cl^-$	Jon-chlorowy	Chlorków	$Fe^{+++}$	Jon-żelazowy	Żelazowych
$HSO_4^-$	Jon-wodorosiarczanowy	Kwaśnych siarczanów	$(NH_4)^+$	Jon-amonowy	Amonowych
$OH^-$	Jon-wodorotlenowy	Wodorotlenków (zasad)	$Fe^{++}$	Jon-żelazawy	Żelazawych
			$H^+$	Jon-wodorowy	Wodorowych (kwasów)

Przy używaniu tych nazw należy pamiętać, że nazwa jon-sodowy z łącznikiem odnosi się do substancji jonowej, a nie do naładowanego pojedynczego jonu. Dla określenia atomów i rodników naładowanych używać będziemy tych samych nazw, ale bez łącznika np. jon sodowy, jony wodorowe i t. p.

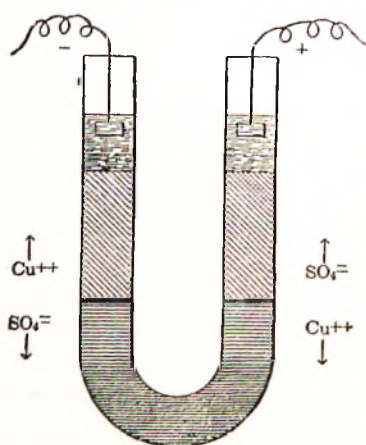
**Wędrówka jonów.** Bardzo dogodne urządzenie dla obserwacji wędrówki jonów można otrzymać w następujący sposób. Roztwór siarczanu miedzi w ciepłej wodzie z dodatkiem około 5% agar — agar (żelatyna otrzymana w Chinach z pewnych wodorostów morskich) wlewa się do dolnej części rury — U (ryc. 121). Zestalenie się galarety zapobiega późniejszemu zmieszaniu się



się z resztą zawartości rurki, oraz zatarcie się granicy niebieskiego roztworu. Kilka ziaren węgla drzewnego, rozsypanych po powierzchni galarety, zaznacza pierwotne położenie roztworu w obu ramionach, poczem nalewa się po obu stronach ciepłego roztworu jakiegoś bezbarwnego elektrolitu np. azotanu potasowego, zawierającego również agar-agar. Skoro i tu nastąpi zestalenie, dodajemy jeszcze po obu stronach nieco roztworu azotanu potasu w czystej wodzie i zanurzamy w niem elektrody. Całość umieszczamy wkońcu w lodzice z wodą, by zapobiec stopieniu galarety ciepłem Joule'a<sup>1)</sup> i włączamy prąd.

Po pewnym czasie widać jak niebieskie jony miedziowe posunęły się ponad znaczek w ramieniu ujemnym, a poniżej znaczka w dodatnim. W żadnym przypadku niema stopniowania barwy. Ruch zespołu zabarwionych katjonów zachodzi w taki sposób, że możnaby sądzić, że niebieski roztwór przepływa w całości, gdybyśmy nie wiedzieli, że zawartość rurki w całej swej masie

utrzymywana jest przez galaretę w miejscu. Przy prądzie 110 woltów i pół amperowej lampce, włączonej w szereg z naczyniem elektrolitycznym, efekt jest już po kilku minutach widoczny.



Ryc. 121. Wędrowka jonów.

Jakkolwiek jony siarczanowe są bezbarwne wnosić można napewno, że przesunęły się one w stronę elektrody dodatniej. Można to jednak także okazać, umieszczając płytką warstwę galarety, zawierającą nieco soli barowej w małej odległości nad warstwą węglową w ramieniu dodatnim. Gdy jony siarczanowe dotrą do tej warstwy, zaczyna się wydzielać siarczan barowy i warstwa ta mętnieje. W podobny sposób uwidocznić można posuwanie się innych bezbarwnych jonów.

Okazuje się zatem, że elektroliza nie jest zjawiskiem lokalnym, zachodzącym jedynie w okolicy elektrod, lecz że *całość produktów dysocjacji elektrolitu zostaje wprawiona w ruch*.

Różne jony poruszają się z różnymi szybkościami. W warunkach równych, najszybszym jest jon wodorowy, a po nim jon wodorotlenowy (p. str. 288). Szybkości poszczególnych rodzajów jonów są wielkościami indywidualnymi, niezależnymi od natury innych jonów równocześnie obecnych, natomiast wprost proporcjonalnymi do spadku potencjału między oboma elektrodami.

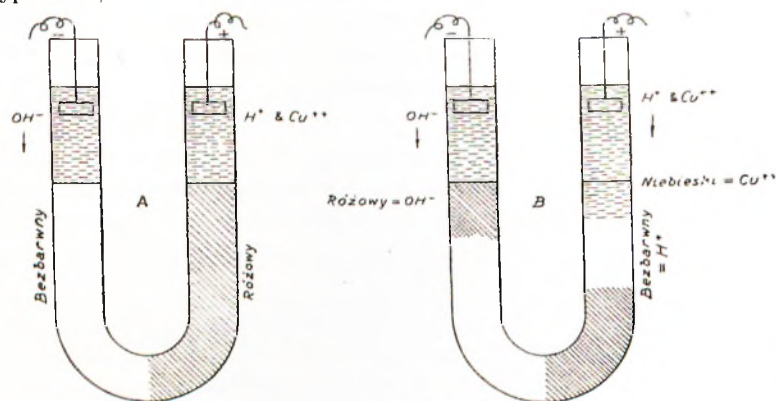
Szybkości względne różnych jonów okazać można w doświadczeniu podobnym do ostatniego, wymyślonym przez A. A. Noye'sa. Rurkę — U (ryc. 122 przedstawia tę samą rurkę A przed włączeniem prądu i B wówczas, gdy prąd już przez pewien czas przechodził) wypełnia się w części dolnej galaretą agar-agar, zawierającą chlorek potasu i fenoltaleinę. Po prawej stronie dodaje się

<sup>1)</sup> Ciepła, powstającego skutkiem oporu stawianego prądowi (przyp. tłum.).



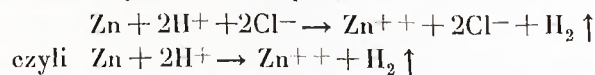
kroplę wodorotlenku potasowego, by mieszanina zabarwiła się na różowo. Po stronie lewej obecna jest kropla kwasu solnego i mieszanina jest bezbarwna. Ponad warstwą węgla w prawym ramieniu, umieszcza się mieszaninę kwasu solnego i chlorku miedziowego, a w lewym roztwór wodorotlenku potasowego. Dodatnią elektrodę wprowadza się po stronie prawej, a ujemną po stronie lewej. Jony wodorowe i miedziowe płyną od elektrody dodatniej do ujemnej, a jony wodorotlenowe od ujemnej do dodatniej. Ruch jonów  $H^+$  zaznacza się znikaniem barwy różowej, ruch  $Cu^{++}$  posuwaniem się barwy niebieskiej, ruch jonów  $OH^-$  posuwaniem się zabarwienia różowego (p. str. 209). W tym samym czasie, w którym jony wodorowe przesuną się o  $5\frac{1}{2}$  cm, jony miedziowe postąpią o 1 cm naprzód, a jony wodorotlenowe o blisko  $2\frac{1}{2}$  cm. Długości te przedstawiają względne szybkości wędrówki owych jonów.

Wędrówkę należy tu rozumieć jako posuwanie się w prostym kierunku do pewnego określonego celu, zatem jako ruch, jakim jest np. emigracja. Mimo, że wyraz »wędrówka« nie oddaje należycie powyższej właściwości ruchu jonów, oznaczając raczej wążesanie się bez określonego celu, będziemy się go trzymać ze względu na to, że termin ten przyjął się w polskiej literaturze naukowej, nie zapominając jednak o znaczeniu, w jakim go tu używamy (przyp. tłum.).



Ryc. 122. Szybkości względne jonów.

**Jony i rugowanie.** Gdy metal działa na kwas i wodór zostaje uwolniony, bezpośredni udział w reakcji biorą tylko jony. Wobec tego np. równanie reakcji cynku z kwasem solnym można napisać:



Okazuje się stąd, że reakcja polega poprostu na przeniesieniu ładunków dodatnich z jonów wodorowych na atomy cynku, przy czem uwolnia się wodór, a jony cynkowe przechodzą do roztworu.

Podobnie można teraz przedstawić działanie cynku na sól miedziową:

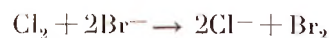


Wszystkie metale można istotnie ułożyć w taki szereg, że każdy metal ruguje wszystkie metale po nim następujące, a sam rugowany jest przez metale po-

przedzające. Szereg ten znany jest pod nazwą *szeregu napięciowego*, ponieważ przy elektrolizie roztworów, zawierających stężenia normalne jonów tych metali, siła elektromotoryczna potrzebna do wydzielenia metali, maleje w miarę posuwania się w szeregu w dół (p. rozdz. XLVIII). Zamieszczony obok wykaz przedstawia metale w takim *porządku, w jakim maleje ich dążność do przechodzenia ze stanu wolnego w stan jonowy*.

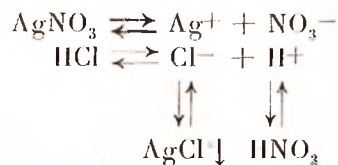
Szereg napięciowy wyraża wiele faktów, dotyczących zachowania się metali i dlatego należy go dobrze zapamiętać. Stanowi on klucz do zrozumienia wszystkich reakcyj, przebiegających w roztworach, w których wolny metal zużywa się lub uwolnia. Szereg ten w istocie identyczny jest z szeregiem aktywności (str. 117).

Podobnie wśród niemetałów czyli pierwiastków ujemnych, fluor ruguje chlor z jonu-chlorowego, chlor ruguje brom z jonu-bromowego (Rozdz. XX):



I brom ruguje jod z jonu-jodowego (Rozdz. XX). Każda z tych reakcyj, podobnie jak reakcje podane wyżej dla jonów dodatnich, jest niezależna od natury drugiego jonu, który towarzyszy jonowi, ulegającemu przemianie.

**Jony i wymiana podwójna.** Mechanizm reakcyj tego typu również staje się o wiele jaśniejszy, gdy napiszemy równania w postaci jonowej. Np. dla reakcji strącania chlorku srebra, działaniem kwasu solnego na roztwór azotanu srebra, mamy:



Po zmieszaniu roztworów mamy w sumie *cztery* jony:  $\text{Ag}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  z  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$  z  $\text{HCl}$ . Przed zmieszaniem były one w równowadze z niedysocjowanym  $\text{AgNO}_3$  wzgl. z niedysocjowanym  $\text{HCl}$ . Skoro jednak wszystkie cztery jony wprowadzimy do tego samego roztworu, damy im sposobność połączenia się z innymi partnerami:  $\text{Ag}^+$  z  $\text{Cl}^-$  i  $\text{H}^+$  z  $\text{NO}_3^-$ . W zmieszanych roztworach są zatem obecne również niedysocjowany  $\text{AgCl}$  i niedysocjowany  $\text{HNO}_3$ , każda substancja w równowadze z odpowiednią parą jonów (oznacza się to przejrzycie przy zastosowanej tu metodzie pisania równań. Student powinien naśladować tę metodę przy rozważaniu wszystkich wymian podwójnych). Mieszanina zawiera tedy nie mniej niż *ośm* różnych substancyj rozpuszczonych, *cztery* jonowe i *cztery* cząsteczkowe, a cztery odwracalne reakcje regulują stosunki równowagi między temi substancjami.

Szereg  
napięciowy  
metali

Potas  
Sód  
Bar  
Wapń  
Magnez  
Glin  
Mangan  
Cynk  
Chrom  
Żelazo  
Kadm  
Kobalt  
Nikiel  
Cyna  
Ołów  
Wodór  
Antymon  
Bizmut  
Arsen  
Miedź  
Rtęć  
Srebro  
Platyna  
Złoto

Leż w obecnym przykładzie jedna z nowych substancyj  $\text{AgCl}$  jest praktycznie w wodzie nierozpuszczalna. O ile zatem roztwory nie są niezmiernie rozcieńczone, wydziela się chlorek srebrowy z roztworu jako osad. Strącanie się tego osadu zakłóca istniejącą równowagę, przez usunięcie z roztworu, praktycznie całkowite, jonu-srebrowego  $\text{Ag}^+$  i jonu-chlorowego  $\text{Cl}^-$ . Niezdysocjowany  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{HCl}$  dysocjują nieustannie, dążąc w ten sposób do przywrócenia równowag, póki również całkowicie nie znikną, zostawiając w roztworze jedynie jon-wodorowy  $\text{H}^+$  i jon-azotanowy  $\text{NO}_3^-$  w równowadze z niezdisocjowanym  $\text{HNO}_3$ .

Czytelnik powinien zwrócić uwagę na to, że każda sól srebrowa dodana do jakiegokolwiek chlorku w roztworze, wytworzy również osad chlorku srebrowego. Przepowiedzieć to można bezpośrednio na podstawie równań jonowych. Gdy zapoznamy się zatem z własnościami kilku ważnych jonów dodatnich i ujemnych, poznamy tem samem własności wszystkich elektrolitów w roztworze, których składnikami są owe jony. Daje to wielkie uproszczenie nauce chemji.

By nabyć potrzebnej praktyki w traktowaniu wymian podwójnych, powinien student wrócić obecnie do ustępu, zajmującego się temi reakcjami w poprzednim rozdziale (str. 266) i przepisać wszystkie podane tam równania w pełnej postaci jonowej. Nadzwyczaj ważną rzeczą jest, by podstawy były w każdym przypadku gruntownie rozumiane.

By uniknąć pospolitego błędu, musimy tu podnieść, że szereg napięciowy metali nie ma nic wspólnego z dążnością jednego rodnika do wyparcia innego w wymianie podwójnej. Miejsce pierwiastka w szeregu napięciowym określa jego względną aktywność tylko w stanie wolnym i odnosi się tylko do reakcyj, w których jeden wolny pierwiastek (str. 117) ruguje inny. Wpływy, działające przy podwójnej wymianie (str. 201, 266) jak np. nierozpuszczalność pewnego związku, mało mają wspólnego z chemiczną aktywnością rozpatrywanych związków (str. 256), a zupełnie nie z aktywnością wolnych pierwiastków, gdyż te są tam wogóle nieobecne. Gdy np. do roztworu jodku potasowego zostanie wprowadzony (nierozpuszczalny) chlorek srebrowy, ulega on szybko przemianie na jodek srebrowy. Natomiast wolny chlor (gazowy) rugować będzie szybko jod z jodku srebrowego.

**Jony i przewodnictwo.** Czysta woda jest niezmiernie słabym przewodnikiem elektryczności. Wielka zdolność przewodząca roztworu elektrolitu jest więc wywołana obecnością jonów. Przewodnictwo danego roztworu zależy będzie od liczby jonów między elektrodami, liczby ładunków każdego z jonów i szybkości, z jaką jony się poruszają. Im liczniejsze są jony i im szybciej się poruszają w kierunku przeciwnie naładowanych elektrod, tem większa będzie liczba wyładowań, zachodzących w jednej sekundzie na każdej elektrodzie.

Pewną analogję przedstawia przeprawianie armji przez rzekę. Liczba żołnierzy przeprawionych na drugi brzeg w godzinie, zależy będzie (1) od liczby przydatnych łodzi, (2) od szybkości z jaką każda łódź się porusza i (3) od pojemności każdej łodzi.

Gdy zamiast molowych roztworów porównywać roztwory równoważnikowe, ostatni z czynników — wartościowość — nie wchodzi w rachubę.

Szybkość, z jaką jony w danych warunkach się poruszają, została dokładnie oznaczona metodami, które wynikły z udoskonalenia doświadczeń opisanych na str. 284-5. Na tem tu miejscu wystarczy podać kilka wyników. Szybkości jonów w rozcieńczonych roztworach wodnych w 18°, między elektrodami oddalonymi o 1 cm, przy różnicy potencjału między elektrodą dodatnią i ujemną jednego wolta są następujące:  $H^+$  10,8,  $Na^+$  1,26,  $Ag^+$  1,66,  $OH^-$  5,6,  $Cl^-$  2,12,  $NO_3^-$  1,91 centymetrów na godzinę. Najszybszym jest jon wodorowy, a drugie miejsce zajmuje jon wodorotlenowy.

Z pomocą tych liczb możemy obliczyć stopień jonizacji elektrolitu w każdym roztworze, zawierającym owe jony, np. chlorowodoru. Wiemy już (str. 153), że gramcząsteczka chlorowodoru zawiera  $6,06 \times 10^{23}$  cząsteczek. Gdyby zatem jonizacja w roztworze była całkowita, litr normalnego roztworu kwasu solnego zawierałby  $6,06 \times 10^{23}$  jonów wodorowych i taką samą liczbę jonów chloru. Te, poruszając się z szybkościami wyżej podanymi, dałyby określone, dające się obliczyć przewodnictwo. Istotnie otrzymane przewodnictwo, w doświadczeniu z roztworem normalnym HCl w 18°, wynosi tylko 78% wartości obliczonej. Wyciągnięto stąd wniosek, że roztwór normalny kwasu solnego w 18° zawiera tylko 78% jonów wolnych, pozostała zaś reszta 22% chlorowodoru rozpuszczonego nie przyczynia się zupełnie do przewodnictwa. Wniosek ten możemy wyrazić, pisząc odwracalną, jonową dysocjację w postaci:



Równowaga w normalnym roztworze kwasu solnego w 18° jest zatem osiągnięta widocznie wtedy, gdy 78% cząsteczek rozpadło się na wolne jony.

Przy innych stężeniach dostalibyśmy inne stopnie dysocjacji. Np. 10 N roztwór daje tylko 17% obliczonego przewodnictwa, natomiast 0,1 N roztwór 92%, a 0,01 N roztwór 97%. Przy bardzo wielkich zatem rozcieńczeniach jonizacja staje się praktycznie całkowita.

Rzecz całkiem jasna, że nie wszystkie elektrolity są zjonizowane w tym samym stopniu przy tem samym stężeniu. Np. normalny roztwór kwasu octowego w 18° okazuje tylko 0,4% obliczonego dla całkowitej jonizacji przewodnictwa. Nawet 0,001 N roztwór jest tylko w 12,5% zjonizowany. Jednym z zasadniczych punktów hipotezy jonowej Arrheniusa jest ten, że jonizacja zbliża się coraz więcej do maksimum, w miarę gdy roztwór staje się coraz bardziej rozcieńczony.

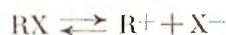
Tu student winien zdać sobie jasno sprawę, że według teorii Arrhenius'a stopień dysocjacji danego elektrolitu w roztworze, zmienia się z jego stężeniem, a natomiast ruchliwość jonów pozostaje bez zmiany. Dla większości elektrolitów jednak, przy tem założeniu, ilościowe zmiany stopnia jonizacji ze stężeniem nie zgadzają się wogóle z prawem stężeń cząsteczkowych (p. nast. ustęp). Wiele hipotez wymyślano dla objaśnienia tej nienormalności, a między innymi często wysuwano postulat, że szybkość, z jaką jony się poruszają nie jest niezależna od stężenia, lecz jest funkcją otoczenia, pośród którego jony przebywają. Innymi słowy robiono przypuszczenie, że na ruchliwość jonu mają wybitny wpływ siły elektrostatyczne, wywierane na niego przez inne jony, w jego bezpośrednim sąsiedztwie się znajdujące, i że wielkość tych sił musi się zmieniać znacznie wraz ze zmianą stę-



żenia jonowego. Możemy naturalnie to przypuszczenie doprowadzić do krańcowości, przyjmując, że stopień jonizacji pozostaje stały mimo zmian stężenia i że jedynie tylko ruchliwości jonów ulegają zmianom. Taki właśnie punkt widzenia przyjmują, jak zobaczymy dalej, ostatnie prace w dziedzinie mocnych elektrolitów.

Narazie musimy przy omawianiu naszego głównego tematu pozostać na gruncie pierwotnej teorii Arrhenius'a, lecz student powinien pamiętać, że ilekroć użyte będzie wyrażenie »stopień jonizacji« powinien interpretować je raczej jako »pozorny stopień jonizacji«. Obok tego należy mieć w pamięci fakt, że te »pozorne stopnie jonizacji«, tak, jak wynikają one z pomiarów przewodnictwa, posiadają znaczną wartość praktyczną, niezależnie od teoretycznej ich interpretacji.

**Równowaga jonów.** Na zasadzie faktu, że ułamek cząsteczek zjonizowanych staje się, jak dowodzą pomiary przewodnictwa, coraz większy w miarę dodawania coraz większej ilości rozpuszczalnika (str. 288), natomiast coraz bardziej maleje przy usuwaniu rozpuszczalnika, a w końcu substancja wraca całkowicie do stanu cząsteczkowego, teoria Arrhenius'a przyjmuje, że jonizacja (por. str. 276-8) jest reakcją odwracalną, a zatem istotną dysocjacją. Cząsteczki i ich jony dostosowują się nawzajem do siebie, podobnie jak składniki każdej równowagi chemicznej (str. 245-7):



Równowaga ta posiada ściśle tę samą naturę, jak równowaga w parze pięcioclororku fosforu (str. 249-51) i wskazanemby było, żeby czytelnik przestudjował ponownie dyskusję wymienionej równowagi. Jedyną różnicą byłaby ta, że wywołuje się tu zmiany objętości nie przez ściskanie wzgl. zmniejszanie ciśnienia, lecz przez usuwanie lub dodawanie wody. *Ustalanie się równowagi zachodzi jednak w przypadku udziału jonów momentalnie*, podczas gdy przy innych reakcjach chemicznych wymaga ono dostrzegalnego, a często znacznego okresu czasu. Szczegółową dyskusję chemicznego zachowania się substancji w równowadze jonowej, przeprowadzimy w najbliższym rozdziale.

Sposób formułowania, poprzednio użyty (str. 249) może być i tutaj zastosowany. Jeśli przez  $[RX]$ ,  $[R^+]$  i  $[X^-]$  przedstawimy stężenia cząsteczkowe (liczba moli w litrze) cząsteczek i obydwu jonów, otrzymamy dla stałej równowagi (p. str. 249), zwanej w tym wypadku stałą jonizacji:

$$\frac{[R^+] \cdot [X^-]}{[RX]} = K$$

Gdy rozpuścimy substancję, która daje dwa tylko jony, stężenia cząsteczkowe jonów muszą być z konieczności równe. Gdy jednak w roztworze obecnym jest jakiś elektrolit o wspólnym jonie, wartości  $[R^+]$  i  $[X^-]$  będą różne.

Treść tego ustępu odnosi się do rozdziału XIX, ale nie będzie wcześniej systematycznie zastosowana, aż po dojściu do rozdziału XLII.

Tutaj zaś można już nadmienić, że co się tyczy elektrolitów słabych, typu kwasu octowego, otrzymuje się na zasadzie pomiarów przewodnictwa, przeprowadzonych w rozległych granicach stężeń, takie wartości dla różnych czynników we wyżej podanym równaniu, jakie prowadzą do wyraźnej stałej jonizacji  $K$  (str. 288). Natomiast w ten sam sposób otrzymane wartości  $K$  dla elektrolitów mocnych, w żadnym tego słowa znaczeniu nie są stałe, lecz zmieniają się bardzo znacznie wraz ze stężeniem użytego roztworu.

Ta różnica w zachowaniu się nie jest bynajmniej tak niezwykła, jak na pierwsze wejście się wydaje. Już w poprzednim rozdziale zwróciliśmy uwagę na fakt, że prawo stężeń cząsteczkowych jest jedynie prawem granicznym i że nieprawdopodobnym się wydaje, by mogło się ono stosować w swej prostej postaci do każdego układu, w którym siły, działające między różnymi rodzajami cząsteczek, są znaczne. Otóż w roztworach mocnych elektrolitów, gdzie stężenia dodatnio i ujemnie naelektryzowanych jonów są znaczne, odległości wzajemne jonów muszą być z konieczności takie, że siły elektryczne wywierane na każdy z jonów przez jego sąsiadów muszą osiągać znaczne wartości. Innymi słowy, otoczenie każdego jonu w uważanym przypadku, nie jest otoczeniem biernym, przyjmowanym przez ścisłą teorię kinetyczno-cząsteczkową przy wyprowadzaniu prawa działania mas, a przeto i stężenie pozorne, czyli aktywność jonów nie będzie żadną miarą identyczna z ich prawdziwym stężeniem w roztworze. Tylko w przypadku roztworów elektrolitów słabych, gdzie wobec znacznie mniejszych stężeń między-jonowe siły są znacznie mniejsze, można oczekiwać, że równanie tak, jak je wyżej wyprowadzono, będzie się stosować. Istotnie też pomiary doświadczalne wykazały stosowanie się tam równania z wielką dokładnością. Dla słabych zatem elektrolitów teoria Arrhenius'a jest w zupełnej zgodzie z faktami doświadczalnymi. Żeby jednak wyjaśnić nienormalności elektrolitów mocnych będziemy musieli, jak się okaże w rozdziałach dalszych, teorię bardzo znacznie zmodyfikować.

**Oznaczenie stopnia jonizacji.** Wielkością, którą się zazwyczaj istotnie mierzy, jest  $\rho$ , jaki roztwór stawia przy przejściu prądu elektrycznego. Jednostką elektrycznego oporu jest  $\text{ohm}$ . Jego stosunek do ampera i wolta określa się definicją, że przewodnik, w którym płynie prąd o natężeniu jednego ampera, przy różnicy potencjałów 1 wolta (między końcami przewodnika) posiada opór jednego ohma. Dla naszych jednak celów ma znaczenie nie tyle opór danego roztworu, jak raczej jego przewodnictwo, które jako odwrotność oporu wyraża się w *odwrotnościach ohmów*. *Przewodnictwo właściwe* ( $\kappa$ ) roztworu jest to odwrotność oporu jednego  $\text{cm}^3$  roztworu, umieszczonego w komórce z elektrodami o nieograniczonej powierzchni, oddalonymi od siebie o 1 cm. Żeby jednak nasze wyniki miały zasadniczo znaczenie chemiczne, musimy je wyrażać w odniesieniu do przewodnictwa nie jednego  $\text{cm}^3$ , lecz takiej objętości, która zawiera rozpuszczony jeden równoważnik gramowy elektrolitu. Tak otrzymaną wielkość nazywamy *przewodnictwem równoważnikowym*  $\Lambda$ .

Jeśli stężenie roztworu jest takie, że jeden równoważnik gramowy elektrolitu zawarty jest w  $\nu$  litrach (innymi słowy normalność roztworu wynosi 1 ( $\nu$ )), wówczas przewodnictwo równoważnikowe przy tem stężeniu ( $\Lambda_\nu$ ) określa prosta zależność  $\Lambda_\nu = 1000 \nu \kappa$ .

Podane niżej liczby przedstawiają przewodnictwa równoważnikowe w 18° roztworów czterech różnych substancyj, wyrażone w odwrotnościach ohmów. Symbol  $\Lambda_{0,1}$  oznacza równoważnik w 0,1 l;  $\Lambda_1$  oznacza 1 równoważnik w 1 l i t. d. W ten sposób zaznaczamy, do jakiego stężenia dane  $\Lambda$  się odnosi.

Z przeglądu tych liczb okazuje się odrazu, że dla trzech pierwszych substancyj przewodnictwo nie wiele wzrasta, gdy roztwór, zawierający 1 równoważnik w 10 l, rozcieńczymy dziesięciokrotnie, i że dalsze rozcieńczanie, jakkolwiekby znaczne ono było, powoduje efekt jeszcze mniejszy. Przypadek z kwasem octowym wymaga oddzielnego rozważenia (p. ustęp następny).

	$\Lambda_{0,1}$	$\Lambda_1$	$\Lambda_{10}$	$\Lambda_{100}$	$\Lambda_{\infty}$ obliczone
Kwas solny . .	64,4	301,0	351,0	370,0	384
Chlorek sodowy . .		74,4	92,5	103,0	110
Octan sodowy . .		41,2	61,1	70,2	78
Kwas octowy . .	0,05	1,32	4,6	14,3	(352)

Zbliżenie się do maximum przewodnictwa, jakie obserwujemy w pierwszych trzech wypadkach przy  $\nu = 100$ , wskazuje, że praktycznie wszystek materiał przybrał już postać jonową, teoretycznie jednak, bezwzględne maximum osiągnięte być może dopiero przy nieskończonej wielkiej rozcieńczeniu. Przyjmuje się, że przewodnictwo tej samej ilości substancji przy rozcieńczeniu mniejszym, wskazuje ułamek substancji w stanie jonowym, przyczem cząsteczki, jakie są jeszcze obecne, nie wywierają wpływu na przewodnictwo. Wynika stąd bezpośrednio, że stosunek przewodnictwa przy danym stężeniu do przewodnictwa maksymalnego, równy jest ułamkowi całego materiału, zjonizowanemu przy danym stężeniu. Przedstawiając graficznie wyniki całej serii pomiarów, dla danej ilości substancji przy różnych rozcieńczeniach, możemy zazwyczaj wyznaczyć graniczne maksymalne przewodnictwo przez graficzną extrapolację (zobacz ostatnią kolumnę wyżej podanej tablicy). Jeśli  $\Lambda_{\nu}$  jest przewodnictwem równoważnika substancji, rozpuszczonego w  $\nu$  litrach wody, a  $\Lambda_{\infty}$  przewodnictwem granicznym, wówczas  $\Lambda_{\nu}/\Lambda_{\infty}$  przedstawia ułamek substancji pozornie zjonizowanej w pierwszym roztworze.

W ten sposób pomiary przewodnictwa umożliwiają nam badanie jonowego rozkładu wszystkich elektrolitów i dokładne stwierdzenie pozornego stopnia dysocjacji dla każdego stężenia. Znajomość tej wielkości jest oczywiście niezmiernie cenna, gdyż umożliwia nam badanie ścisłego zachowania się każdego roztworu, używanego w pracowni. W drugim z kolei ustępie, podamy dane, na których takie poznanie może być oparte. W następnym zaś rozdziale wyjaśnimy sposób zastosowania tych danych.

**Przypadek substancji słabo zjonizowanej.** Kwas octowy, substancja jak wynika z tablicy słabo zjonizowana, przewodzi w stężonych roztworach źle i mimo że jej przewodnictwo równoważnikowe z rozcieńczeniem poprawia się, niemożliwym jest na drodze doświadczalnej osiągnięcie wyraźniejszego zbliżenia się do wartości maksymalnej.

W przypadkach, jak ten ostatni, przewodnictwo równoważnikowe jest jeszcze bardzo oddalone od swego maximum mimo stężeń, w których inne substancje to maximum prawie osiągnęły.

W takich przypadkach, przewodnictwo równoważnikowe przy nieskończonym rozcieńczeniu nie może być wyznaczone drogą extrapolacji. Na szczęście inna metoda daje się tu zastosować. Wartości 384, 110 i 78 dla  $\Lambda_{\infty}$ , znalezione w przypadku pierwszych trzech substancji drogą extrapolacji,



przedstawiają zdolności przewodzące równych ilości jonów, ponieważ obecne są równe liczby równoważników i niema już cząsteczek niezjonizowanych. Wartości te różnią się od siebie jedynie z powodu różnych szybkości odpowiednich jonów. Na każdą z nich składają się liczby, przedstawiające względne szybkości obydwu obecnych jonów, czyli każda musi być sumą tych dwu liczb. Jeśli przeto zmierzymy względne szybkości obydwu jonów (str. 284) jednej z tych substancyj, możemy następnie w tym samym stosunku podzielić  $\Lambda_\infty$  i dowiedzieć się, w jakim stopniu każdy z obu jonów przyczynia się do całości. Dzieląc w ten sposób 384, otrzymamy szybkość  $H^+ = 318$  i  $Cl^- = 65,9$ . Dzieląc podobnie  $\Lambda_\infty$  dla octanu sodowego (78), dostajemy szybkości  $Na = 44,4$  i  $CO_2CH_3^- = 33,7$ . Szybkości  $Cl^-$  i  $Na^+$  razem wzięte ( $65,9 + 44,4 = 110,3$ ) muszą być równe  $\Lambda_\infty$  dla  $NaCl$  i jak widzimy jest tak istotnie. Tak samo więc szybkości  $H^+$  i  $CO_2CH_3^-$  razem wzięte ( $318 + 33,7 = 351,7$ ) muszą się równać  $\Lambda_\infty$  dla  $CH_3CO_2H$ , chociaż wartości tej nie możemy otrzymać bezpośrednio. Metodę tę można stosować do wszystkich słabiej zjonizowanych kwasów i zasad, ponieważ ich sole sodowe i potasowe należą stale do grupy substancyj, najmocniej zjonizowanych, których zatem  $\Lambda_\infty$  można wyznaczyć dokładnie przez extrapolację.

Z pomiarów przewodnictwa wyciąga się często mylne wnioski. Jeden taki pomiar, przypuśćmy dla mola chlorku sodowego, rozpuszczonego w 40 l (92,5) nie mówi nam jeszcze nic o rozmiarach jonizacji. Musimy znać jeszcze wartość dla nieskończonego rozcieńczenia, to znaczy musi się mieć także drugi wyraz stosunku, odpowiadający jonizacji całkowitej, żeby móc określić pozorny ułamek zjonizowanych cząsteczek przy rozcieńczeniu do 40 l. Poza to obie te wartości muszą się odnosić do tej samej temperatury i tego samego rozczynnika, gdyż wartości przewodnictwa przy wszystkich rozcieńczeniach ulegają znacznym zmianom, gdy jeden z tych czynników (temperatura, rodzaj rozpuszczalnika) się zmienia. Przewodnictwo np. normalnego roztworu chlorku sodowego w 50° wynosi 120, jest więc znacznie większe od granicznego w 18°. Lecz w 50° graniczne przewodnictwo (dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego) wynosi 185 tak, że pozorny stopień jonizacji,  $\frac{120}{185} = 0,65$  jest w tej temperaturze prawie ten sam co w 18°. Z drugiej strony, gdy do wodnego roztworu doda się nieco alkoholu, wszystkie przewodnictwa maleją. Lecz i przewodnictwo graniczne zmniejsza się tak, że ułamek zjonizowanego materiału nie ulega prawdopodobnie większej zmianie. Główny wpływ podwyższenia temperatury polega po prostu na zmniejszeniu tarcia, hamującego ruch jonów i stąd przewodnictwo wzrasta. Zmiana wynosi około 2% na każdy stopień. Dodatek alkoholu natomiast zwiększa tarcie, zmniejszając w ten sposób przewodnictwo. Poza to jednak zmiana temperatury powoduje zawsze pewną, choć zwykle małą zmianę stopnia jonizacji. Przy podwyższaniu temperatury zjonizowany ułamek wzrasta lub maleje, zależnie, czy ciepło jonizacji jest ujemne lub dodatnie (por. str. 257); obniżenie temperatury powoduje skutek odwrotny.

**Skład roztworów elektrolitów: zjonizowane ułamki stężeń.** Reguła: stopień jonizacji  $= \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$  (str. 291), umożliwia nam obliczenie stopnia jonizacji dla każdego rozcieńczenia, gdy oczywiście posiadamy potrzebne dane. Potrzebujemy zaś tylko wartości przewodnictwa ( $\Lambda_v$ ) dla różnych rozcieńczeń i wyrażonych w tej samej jednostce wartości, względnych szybkości obu rodzajów jonów. Suma ostatnich daje  $\Lambda_\infty$ .



Np. chlorowódor w roztworze, zawierającym 1 równoważnik w 0,11 (365 g w litrze), co odpowiada dość mocno stężonemu kwasowi solnemu, wykazuje ułamek zjonizowany  $\frac{64,4}{384}$  czyli 0,168 (= 16,8%). Normalny kwas solny zjonizowany jest w ilości  $\frac{301}{384}$  czyli 0,784; normalny chlorek sodowy w  $\frac{74,4}{110}$  czyli 0,676; normalny kwas octowy, w  $\frac{1,32}{352} = 0,004$  (= 4%).

Podana niżej tablica zawiera przybliżone stopnie jonizacji (otrzymane ze stosunków przewodnictw) pewnej liczby typowych elektrolitów, w jednodzielnio-normalnych roztworach wodnych, w 18°. W przypadku kwasów i zasad, zawierających więcej niż jeden, dający się zastąpić, wodór lub wodorotlen, zaznaczono, do jakiego rodzaju jonizacji podana liczba się odnosi:

POZORNE STOPNIE JONIZACJI W 0,1N ROZTWORACH W 18°.

**K w a s y.**

Kwas solny (H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> ) . . . . .	0,92	Kwas fluorowodorowy (H <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> ) . . . . .	0,085
Kwas azotowy (H <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,92	Kwas octowy (H <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,013
Kwas siarkowy (2H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) . . . . .	0,61	Kwas węglowy (H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,0017
Kwas szczawiowy (H <sup>+</sup> , HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,50	Kwas siarkowodorowy (H <sup>+</sup> , HS <sup>-</sup> ) . . . . .	0,0007
Kwas fosforowy (H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,27	Kwas borowy (H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,0001

**Z a s a d y.**

Wodorotlenek sodowy (Na <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) . . . . .	0,91	Wodorotlenek barowy (Ba <sup>++</sup> , 2OH <sup>-</sup> ) . . . . .	0,77
Wodorotlenek potasowy (K <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) . . . . .	0,91	Wodorotlenek amonowy (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> ) . . . . .	0,013

**S o l e.**

Chlorek potasowy (K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> ) . . . . .	0,86	Dwuwęglan sodowy (Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,78
Chlorek sodowy (Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> ) . . . . .	0,84	Chlorek barowy (Ba <sup>++</sup> , 2Cl <sup>-</sup> )	0,76
Fluorek potasowy (K <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> ) . . . . .	0,85	Siareczek srebrny (2Ag <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	0,70
Azotan sodowy (Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,83	Siarezan cynkowy (Zn <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	0,40
Azotan potasowy (K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,83	Siarezan miedziowy (Cu <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) . . . . .	0,40
Azotan srebrny (Ag <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) . . . . .	0,81	Chlorek rtęciowy (Hg <sup>++</sup> , 2Cl <sup>-</sup> )	<0,01
Octan sodowy (Na <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,79		

*Jonizacja i chemiczna aktywność.* Rozważenie powyższych liczb i wyników, jakie dają różne kwasy, zasady i sole, prowadzi do następujących ważnych wniosków:

1. *Sole*, z wyjątkiem kilku soli rtęciowych, są silnie zjonizowane w roztworach 0,1 N, wodnych. Najwyższy stopień pozornej jonizacji wykazują sole, które dysocjują na jony jednowartościowe. Pouczającym jest porównanie szeregu soli, np. chlorek sodowy, siarczan srebrny, siarczan miedziowy.

2. *Kwasy* okazują bardzo daleko idące różnice co do stopnia swej jonizacji. Innymi słowy, ich roztwory równoważnikowe zawierają najrozmaitsze stężenia jonów wodorowych. Ponieważ aktywność kwasów, jako takich, zależy właśnie od jonu-wodorowego (str. 317), wynika stąd, że kwasy wykazywać muszą bardzo znaczne różnice pod względem chemicznej aktywności (np. w swym działaniu na metale). W istocie też można je podzielić w przybliżeniu na trzy grupy:

- a) *Kwasy mocne*, jak kwas solny, azotowy i siarkowy. Substancje te są silnie zjonizowane w roztworach 0,1 N. Ich roztwory przewodzą prąd elektryczny doskonale i są najbardziej chemicznie aktywne.
- b) *Kwasy pośrednie*, jak kwas fosforowy i fluorowodorowy. Substancje te w roztworach 0,1 N są znacznie zjonizowane, lecz już nie tak silnie, jak poprzednie. Ich roztwory przewodzą dość dobrze i okazują aktywność umiarkowaną.
- c) *Kwasy słabe* jak kwas octowy, węglowy i borowy. Substancje te są nieznacznie zjonizowane w roztworach 0,1 N. Ich roztwory przewodzą prąd bardzo słabo i okazują jako kwasy aktywność małą.

3. *Zasady* okazują również bardzo krańcowe różnice co do stopnia jonizacji. Mamy dwie główne grupy. *Zasady mocne*, jak wodorotlenek sodowy, wodorotlenek barowy, i *zasady słabe*, jak wodorotlenek amonowy. Pośrodku leżą niektóre zasady pośrednie, jak wodorotlenek srebrny (niezmiernie mało rozpuszczalny, lecz wyraźnie mocniejszy, niż wodorotlenek amonowy) i kilka organicznych pochodnych wodorotlenku amonowego.

4. *Woda* sama, jest zarówno niezmiernie słabym kwasem, jak i niezmiernie słabą zasadą. Rozpada się ona na jony  $H^+$  i  $OH^-$  w stopniu niezmiernie małym. Ułamek zjonizowany w zwykłej temperaturze wynosi mniej niż 0,000.000.002. Stąd czysta woda prądu elektrycznego praktycznie wogóle nie przewodzi. Jonizacja wody jest jednak, jak zobaczymy, bardzo doniosłym czynnikiem przy wyjaśnianiu pewnych reakcyj.

**Wpływ temperatury na jonizację.** W większości elektrolitów, stosunek przewodnictw  $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$  zmniejsza się bardzo wolno z temperaturą, wskazując, że ciepło jonizacji jest małe i dodatnie. U elektrolitów słabych, ułamek zjonizowany wzrasta często do maximum, a następnie przy dalszym wzroście temperatury maleje. Ogólna reguła brzmi, że im elektrolit słabszy, tem wyżej leży optimum temperatury jego jonizacji. Np. wodorotlenek amonowy i kwas octowy objawiają maxima jonizacji w okolicy zwykłej temperatury pokojowej, woda natomiast daje wartości rosnące szybko w granicach między 0° i 100°, i tylko przez ogrzewanie w naczyniu zamkniętym pod znacznym ciśnieniem można

oznaczyć maximum jonizacji w okolicy 250°. Powyżej tej temperatury, jonizacja wody zaczyna się zmniejszać. We wszystkich takich przypadkach ciepło jonizacji zmienia swój znak, przyjmując najpierw wartości ujemne, a powyżej maximum dodatnie (por. str. 259).

**Jony a nienormalność prężności pary, punktu wrzenia i punktu krzepnięcia.** Jasną staje się obecnie przyczyna nienormalnych zmian owych trzech własności, w przypadku roztworów elektrolitów. Roztwór chlorku sodowego, zawierający jedną gramocząsteczkę soli w 1000 g wody, daje efekt prawie dwa razy większy od obliczonego, ponieważ prawie cała substancja rozpuszczona, obecną jest jako  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , zamiast niezdysocjowanego  $\text{NaCl}$ . Liczba obecnych w roztworze cząsteczek rozpuszczonych, uległa skutkiem jonizacji prawie podwojeniu. Podobnie też rozcieńczony roztwór chlorku żelazowego okazuje obniżenie punktu krzepnięcia prawie czterokrotnie większe od normalnego, dzięki temu, że większość cząsteczek  $\text{FeCl}_3$ , rozszepiła się na cztery jony,  $\text{Fe}^{+++}$  i  $3\text{Cl}^-$ .

Roztwory elektrolitów słabych, jak kwas octowy i wodorotlenek amonowy dają wyniki praktycznie normalne, gdyż tylko nieznaczny ich ułamek rozpadł się na jony.

Staranne pomiary okazują ścisłą zgodność co do stopnia jonizacji, oznaczonego dwiema niezależnymi metodami, t. j. ze stosunku przewodnictw i obniżenia punktu krzepnięcia, w zakresie obejmującym całe setki elektrolitów. Zgodność naogół jest tak dobra, że zwyczajnie była uważana za jeden z najsilniejszych dowodów słuszności jonizacyjnej hipotezy Arrhenius'a. Znane były co prawda pomniejsze niezgodności, szczególnie w roztworach bardziej stężonych, przyjmowano jednak, że wpływy specyficzne (takie jak reakcja z wodą czyli hydratacja) wystarczą do ich wyjaśnienia. W ostatnich jednak czasach przekonano się nietylko o tem, że małe rozbieżności między wynikami obydwu metod utrzymują się mimo zachowania wszelkich środków ostrożności, potrzebnych dla uzyskania dokładnych wyników, i że rozbieżności te znacznie przewyższają możliwe błędy doświadczalne, lecz nadto i o tem, że także teoretyczne rozważania wymagają nieco odmiennych wartości dla stosunku przewodnictw i nienormalności punktu krzepnięcia dla każdego roztworu mocnego elektrolitu o skończonem stężeniu. Gruntowniejsze rozważenie tych różnic, oddało w rzeczy samej wielką usługę przy rozwinięciu racjonalnie zmodyfikowanej teorii mocnych elektrolitów. Do zwykłych jednak celów, praktycznych, uważać można obie metody za zasadniczo zgodne.

**Własności kwasów.** Własności kwasów (str. 205) są, jak już wiemy, własnościami jonu-wodorowego  $\text{H}^+$ .

Kwas jest to substancja, zawierająca wodór jako rodnik dodatni i dająca w roztworze jony wodorowe. Ścisłe mówiąc, tylko przewodzące roztwory tych substancyj są kwasami, lecz dla dogodności rozciągamy tę nazwę zazwyczaj

tak, by obejmowała także czyste substancje.  $\text{HNO}_3$  np. zwie się zazwyczaj kwasem azotowym, a nie azotanem wodoru.

Wiele substancyj, jak cukier  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , zawiera wprawdzie wodór, lecz ich roztworom brak zupełnie własności jonu-wodorowego. Nie zawierają one przeto wodoru jako rodnika i nie są kwasami.

Mocny kwas, jest to kwas silnie zjonizowany w roztworze, który zatem wykazuje własności jonu-wodorowego bardzo wyraźnie. Słaby kwas jest kwasem bardzo mało zjonizowanym w roztworze, w następstwie czego okazuje on własności jonu-wodorowego tylko słabo. Roztwory bardzo słabych kwasów (jak kwasu borowego) zaledwo działają na papierek lakmusowy. Woda, kwas jeszcze słabszy, zawiera ściśle tyle jonu-wodorowego  $\text{OH}^-$ , co jonu-wodorowego  $\text{H}^+$ , i nie zmienia barwy ani niebieskiego, ani czerwonego lakmusu. Jej własności kwasowe uwiadcniają się jednak w jej działaniu na najbardziej czynne metale np. sól:



Kwasy dzieli się często na grupy, według liczby dających się zastąpić atomów wodoru. Według tego sposobu grupowania, kwas solny  $\text{HCl}$  jest *kwasem jednozasadowym*, kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *kwasem dwuzasadowym*, a kwas fosforowy *kwasem trójzasadowym*. Nazwy te wskazują na fakt, że przy zobojętnianiu (p. str. 312) kwasy reagują z jedną, dwoma, lub trzema cząsteczkami zasady, np. wodorotlenku sodowego.

**Własności zasad.** Własności zasad są własnościami jonu-wodorotlenowego  $\text{OH}^-$ . Zasada, jest to substancja, która zawiera wodorotlen jako rodnik ujemny, a w roztworze daje jony wodorotlenowe.

Wiele substancyj, jak np. alkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zawiera grupę wodorotlenową, lecz roztwory ich nie wykazują charakterystycznych własności zasad. Nie są one więc zasadami, gdyż nie zawierają wodorotlenku, jako rodnika tworzącego jony.

Mocna zasada jest to zasada silnie zjonizowana w roztworze, która zatem okazuje własności jonu wodorotlenowego bardzo wyraźnie. Spostrzegamy, że najbardziej aktywnymi zasadami (alkaljami), są wodorotlenki metali, znajdujących się na czele szeregu napięciowego (K, Na, Ba, str. 286). Słabe zasady jak wodorotlenek amonowy i wodorotlenek miedziowy są mało zjonizowane w roztworze i wykazują własności jonu wodorotlenowego tylko w małym stopniu. Woda jest niezmiernie słabą zasadą.

Zasady również dzieli się na grupy w sposób opisany przy kwasach: wodorotlenek sodowy  $\text{NaOH}$  np. jest *zasadą jednokwasową*, wodorotlenek wapniowy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  *zasadą dwukwasową*<sup>1)</sup> i t. d.

Nazwę »zasady« stosowano pierwotnie do nielotnej i napozór bardziej podstawowej części soli, pozostającej po jej ogrzaniu. Ujemny rodnik rozpada się wówczas tak, jak np. przy ogrzewaniu węglanu wapniowego,  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . W istocie jednak to, co po-

<sup>1)</sup> W polskim mianownictwie wśród zasad rozróżniają jednowartościowe, dwuwartościowe i t. d. w zależności od liczby  $\text{OH}$  (przyp. red.).



zostaje, jest to zazwyczaj tlenek, a nie wodorotlenek metalu. Wszelako tlenek, zwany pierwotnie zasadą, daje często z łatwością wodorotlenek (p. str. 113), do którego obecnie nazwa »zasady« się stosuje i zachowuje się podobnie jak tamten we wielu reakcjach (str. 206).

**Własności soli.** Sole są to substancje, które zawierają dodatni rodnik, ulegający jonizacji, inny niż wodór, połączony z rodnikiem, ulegającym jonizacji, ujemnym, różnym od wodorotlenku. Własności soli w roztworze są własnościami obu jej jonów (p. str. 267).

Niektóre jonowe substancje są zabarwione,  $\text{Cu}^{++}$  (jon-miedziowy) jest niebieski,  $\text{Cr}^{+++}$  czerwono-fioletkowy,  $\text{Co}^{++}$  różowy,  $\text{MnO}_4^-$  (jon-nadmanganianowy) szkarłatno-fioletowy,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  (jon-dwuchromianowy) pomarańczowy, lecz większość ich jest bezbarwna,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ . Smak mają różny, jedne słone, inne znów ściągający, jeszcze inne gorzkie i t. p. Przewodzą elektryczność, choć stosunkowo gorzej niż jon-wodorowy, lub jon-wodorotlenowy, a to z powodu mniejszej ruchliwości. Jonowe materiały, należące do soli, nie działają na lakmus i każdy z nich wymaga osobnej próby. W tym celu dodajemy zazwyczaj jakiejś innej substancji jonowej, z którąby jon przypuszczalnie w roztworze obecny, połączył się na nierozpuszczalny związek o znanej barwie lub znanym wyglądzie zewnętrznym i badamy osad, o ile ten się wytworzy. Gdy np. przypuszczamy obecność jonu-chlorowego, możemy dodać roztworu, zawierającego jon-srebrowy  $\text{Ag}^+$ , spodziewając się powstania osadu chlorku srebrowego  $\text{AgCl}$  ( $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ ). W rozcieńczonych roztworach soli jony są prawie zawsze składnikiem przeważającym (str. 294), tak, że sole praktycznie wszystkie są aktywne, a ich roztwory prawie zawsze z łatwością reagują przy próbach na jony, w nich zawarte. Sztuka wykrywania różnych jonowych substancji, obecnych w roztworach, tworzy wielką część gałęzi chemii, zwanej analizą jakościową (p. str. 311)

Z reguły jony jednowartościowe, jak np. jon-chloranowy  $\text{ClO}_3^-$ , łącząc się z jednym rodzajem katjonu, dają tylko jeden rodzaj soli. Produkt zwie się *solą obojętną lub normalną*, np.  $\text{KClO}_3$  lub  $\text{NaClO}_3$ . Kwas, np. kwas chlorowy, zwie się *kwasem jednozasadowym*, gdy jego cząsteczka reaguje tylko z jedną cząsteczką zasady  $\text{NaOH}$ . Liczniejsze są jednak możliwości przy jonach o wyższej wartościowości. Np.

Jon węglanowy $\text{CO}_3^{=}$ może utworzyć	Jon wapniowy może utworzyć
$\text{H}_2\text{CO}_3$ kwas	$\text{Ca(OH)}_2$ zasada
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ sól obojętna	$\text{CaCl}_2$ sól obojętna
$\text{NaHCO}_3$ sól kwaśna	$\text{Ca(OH)Cl}$ sól zasadowa
$\text{NaKCO}_3$ sól podwójna	$\text{CaCl(OCl)}$ sól podwójna

Roztwór soli »obojętnej« węglańu sodowego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , posiada w istocie z powodu hydrolizy, reakcję alkaliczną. Nazwy »kwaśny«, »zasadowy« i »obojętny« zastosowane do soli odnoszą się poprostu do ich składu, a nie mówią o ich zachowaniu.

*Sole kwaśne* kwasów dwuzasadowych, można otrzymywać przy użyciu po-

łowy tej ilości zasady, jaka byłaby potrzebna do całkowitego zobojętnienia kwasu i odparowanie powstałego roztworu:



Z kwasem jednozasadowym, przypuścimy solnym, otrzymalibyśmy przy takim samym postępowaniu poprostu mieszaninę soli normalnej i kwasu wolnego, a nie jedną substancję.

Kwaśne sole tworzą się również przy reakcji innych soli z nadmiarem kwasu (str. 201).

*Kwaśna sól* posiada skład pośredni między kwasem i solą normalną. Nie wszystkie wodory kwasu zostały tu zastąpione metalem. Zwie się ona tak z powodu swego składu, gdyż niekoniecznie musi być kwaśna względem lakmusu. Zależy to od tego, czy roztwór zawiera na tyle wielkie stężenie jonu-wodorowego, by działać na wskaźniki (str. 316). Kwaśny siarczan sodowy daje jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{HSO}_4^-$ , lecz nawet w umiarkowanie rozcieńczonych roztworach ostatni jon ulega w znacznym stopniu dalszej dysocjacji na  $\text{H}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Jego roztwór jest przeto naprawdę kwaśny. Z drugiej strony węglan wodorowo-sodowy (kwaśny węglan sodu), pochodzący od kwasu węglowego  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , daje jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{HCO}_3^-$  lecz stężenie jonu-wodorowego powstającego z  $\text{HCO}_3^-$ , jest zbyt małe, żeby je można było wykryć wskaźnikami.

Odpowiednio do kwaśnych soli mamy także *sole zasadowe*, co do których można wypowiedzieć uwagi analogiczne do poprzednich. Wodorotlenek sodowy np. może utworzyć tylko jedną sól. Wodorotlenek ołowianowy  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  natomiast, może utracić jeden wodorotlen wzamian za rodnik ujemny i to bez ujmy dla wodorotlenku drugiego. Taki półchlórek zwie się zasadowym chlorkiem ołowianym  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ . Sole zasadowe są zwykle nierozpuszczalne w wodzie, a przeto z reguły nie dają reakcji zasadowej z lakmusem.

*Sole podwójne*, np. węglan potasowy  $\text{KNaCO}_3$  (p. krzemiany) można otrzymać, zobojętniając kwas w połowie obliczoną ilością jednej zasady, a następnie dodając do zupełnego zobojętnienia drugiej zasady. Analogiczne traktowanie, doprowadzić może do soli podwójnych zasady dwukwasowej<sup>1)</sup>.

Łatwo zauważyć, że  $2\text{KNaCO}_3$  jest równoważne  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  i że  $2\text{CaCl}(\text{OCl})$  jest równoważne  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$ . Niema ogólnej metody, pozwalającej rozstrzygnąć, który wzór jest właściwy. W roztworach tych soli, jony tam znalezione mogą pochodzić od substancji, posiadającej zarówno jeden wzór, jak drugi, tak, że tą drogą nie otrzymamy wyjaśnienia danej kwestji. Wobec tego większość związków tego rodzaju z wyjątkiem soli kwaśnych i zasadowych<sup>2)</sup> uważa się za związki cząsteczkowe dwóch soli i jako takie się je pisze. Mamy np. siarczan żelazawo-amonowy  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , alun  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  i wiele innych. Prawie zawsze kwasowe rodniki są u tych soli te same (p. jednak kainit).

<sup>1)</sup> Por. odnośnik na str. 296.

<sup>2)</sup> Nawet wzory soli zasadowych pisze się często tak, jakby sole te były związkami cząsteczkowymi, np.  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCl}_2$  lub nawet  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zamiast  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  (p. miedź).

Każdy jon soli podwójnej wykazuje oddzielnie swe własności, niezależne od natury licznych substancyj, jonowych lub innych, równocześnie obecnych.

Stąd ponieważ roztwór  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (np.) zachowuje się ściśle tak samo, jak mieszanina równoważnikowych ilości roztworów  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , sól  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  zwana bywa technicznie często solą mieszaną. Nazwa ta jest jednak niewłaściwą, ponieważ sól stała  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  *nie* jest mieszaniną dwu soli prostych, lecz związkiem o określonym składzie i odrębnych własnościach fizycznych i chemicznych. Nazwę *soli mieszanych* należy stosować jedynie w takich bardzo zresztą licznych i interesujących przypadkach, w których dwie sole proste tworzą jednorodnie stałe roztwory (kryształy mieszane) o nieokreślonym składzie i te jedynie tylko są naprawdę solami mieszanymi.

Grupa ciał znana pod nazwą *soli zespolonych* jest zjonizowana tak jak sole zwykle, a nie jak sole podwójne.

Zobojętnienie jest teoretycznie najprostszą drogą jonową, wiodącą do otrzymania soli, gdyż woda może być usunięta już przez samo odparowanie. Większość jednak soli, występujących w handlu, wyrabia się przez zastosowanie innych reakcyj. W rzeczy samej, czyste zasady i kwasy są zwykle za kosztowne, by służyć za źródła otrzymywania soli.

Najpospolitsza definicja soli, jako substancji, utworzonej przez zobojętnienie kwasu zasadą, podpada wielu zarzutom. Jest logicznie wadliwa, gdyż nie opisuje, czym jest sól, lecz tylko jedną z metod otrzymywania soli, co jest całkiem inną sprawą. Jest niefortunną w wyborze określeń, ponieważ zobojętnienie jest bardziej znamienne, jako metoda tworzenia wody, niż jako środek sporządzania soli. A wkońcu nie usprawiedliwia definicji nawet praktyczna jej wartość, gdyż większość soli otrzymuje się drogą całkiem innych reakcyj.

Bardzo liczne są sposoby otrzymywania soli na drodze suchej. Wiele soli otrzymuje się np. przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków, jak w przypadku chlorków (str. 217), siarczków (str. 16) i innych prostych soli. Wiele wyrabia się z innych soli przez redukcję lub utlenianie, jak chlorek potasu z chloranu potasowego (str. 72), lub nadechloran potasu z ostatniego. Często stosuje się czynnik redukujący lub utleniający, np. przy wytwarzaniu azotynu sodowego z azotanu, lub siarczanu ołowiowego z siarczku ołowiowego, przeprowadzając obie reakcje w nieobecności rozpuszczalnika. Prawie wszystkie sole tlenowe otrzymywać można z połączenia się dwu tlenków, jak np. węglan wapniowy z tlenku wapniowego i dwutlenku węgla. Sole amonowe wytwarza się przez połączenie amonjaku, który nie jest elektrolitem, z bezwodnymi kwasami (str. 205).

Przy wytwarzaniu soli *stosuje się* również często metody *niejonowe*, jak i metody, oparte na reakcjach jonowych. W każdym wypadku wybiera się materiały najtańsze, najłatwiej dostępne i reakcje jak najmniej kosztowne.

*Ćwiczenia.* 1. Jakie są anjony i katjony substancyj, wyrażonych wzorami na str. 264-5.

2. Opierając się na modelach, podanych na str. 276, wypisać równania jonowe, przedstawiające jonizację wszystkich kwasów, zasad i soli, których wzory podano na str. 264-5.

3. Przedstawić w równaniach jonowych (str. 285) rugowanie: (a) wodoru z rozcieńczonego kwasu solnego działaniem magnezu i (b) miedzi z roztworu siarczynu miedziowego działaniem cynku.

4. Przedstawić podwójną wymianę na str. 266 w pełnej postaci jonowej.

5. Dlaczego roztwór 0,1 N kwasu solnego przewodzi prąd elektryczny prawie dwa razy lepiej, niż roztwór 0,1 N wodorotlenku sodowego, a prawie cztery razy lepiej od 0,1 N roztworu chlorku sodowego?

6. Na podstawie wyników podanych na str. 269-70, obliczyć stopień jonizacji chlorku sodowego w roztworze, zawierającym 1 gramocząsteczkę NaCl w 1000 g wody (a) w punkcie wrzenia; (b) w punkcie krzepnięcia.

7. Na podstawie wyników podanych na str. 269-70, obliczyć stopień jonizacji chlorku potasowego w roztworze, zawierającym 1 mol KCl w 1000 g wody w 20°.

8. Określić w przypadku roztworów następujących substancji: chloran potasu, jodek potasu, jodan potasu, siarczan srebra, nadtlenek sodowy, fluorek sodowy, (a) jakie będą produkty elektrolizy, (b) jakim będzie każdy z produktów, czy głównym, czy wtórnym, (c) jak w każdym przypadku można je będzie wydosobnić.

9. Ułożyć równania (str. 276), przedstawiające substancje jonowe i cząsteczkowe w roztworach bromku potasowego, bromianu potasowego, nadjodanu sodowego, chlorku glinowego i siarczynu cynku. Zaznaczyć ładunki jonów i ponazywać każdą z jonowych substancji.

10. Ile kulombów zostanie przeniesionych lub wydzielonych: 20 g srebra, 15 g antymonu, 30 g chloru, 60 g jonu fosforanowego ( $\text{PO}_4^{3-}$ )?

11. Jakie natężenie prądu (w amperach) potrzebne jest do wydzielenia: 20 g srebra w godzinie, 100 g jodu w 5 minutach, 60 g antymonu w 3 godzinach?

12. W 1000 g wody rozpuszczono 25 g azotanu sodowego. Stopień jonizacji soli w roztworze wynosi 70%. Jaki jest punkt zamarzania roztworu?

13. W 1000 g wody rozpuszczono 20 g chlorku barowego. Stopień jonizacji wynosi 77%. Jaki jest punkt zamarzania roztworu? (przypomnieć należy, że na każde 100 cząsteczek  $\text{BaCl}_2$  jest w tym roztworze 23  $\text{BaCl}_2$  niedysocjowanych, 77  $\text{Ba}^{++}$  i 154  $\text{Cl}^-$ ).

14. W 600 g wody rozpuszczono 10 g siarczynu sodowego. Punkt wrzenia roztworu przy 760 mm, jest 100,45°. Jaki jest stopień jonizacji?

15. 100 g wody w 20° rozpuszcza 204 g cukru  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , a tylko 74 g chlorku wapniowego. Niemniej chlorek wapniowy jest bez porównania więcej higroskopijny, niż cukier. Wyjaśnić pozorną sprzeczność (uwaga: są tu trzy odrębne powody, które należałoby umieć podać).

16. Prąd elektryczny przechodził równocześnie przez pięć komórek, połączonych w szereg, zawierających kolejno roztwory następujących substancji: kwas siarkowy, azotan srebra, siarczan miedziowy, chlorek złoty  $\text{AuCl}_3$  i chlorek cynowy  $\text{SnCl}_4$ . Elektroliza odbywała się przez dostatecznie długi przeciąg czasu, poczem oznaczono ilości różnych pierwiastków, wydzielonych na katodach. Wyniki były następujące: wodoru otrzymano 8,99 g; miedzi 2,65 g; złota 5,48 g; cyny 2,47 g. Obliczyć ciężary równoważnikowe Ag, Cu, Au i Sn na podstawie tlen = 8. Jaka jest wartościowość dodatniego jonu w każdym z roztworów?

17. Wykreślić krzywe obniżenia punktu krzepnięcia dla rozcieńczonych



roztworów chlorku sodowego, chlorku wapniowego i chlorku żelazowego na podstawie następujących danych:

Mole NaCl w 1000 g wody . .	0,02066	0,04122	0,08354
Obniżenie punktu krzepnięcia, °C	0,07357	0,1453	0,2897
Mole CaCl <sub>2</sub> w 1000 g wody . .	0,0100	0,0503	0,1006
Obniżenie punktu krzepnięcia, °C	0,0513	0,2437	0,4823
Mole FeCl <sub>3</sub> w 1000 g wody . .	0,0210	0,0369	0,0843
Obniżenie punktu krzepnięcia, °C	0,145	0,245	0,508

18. Powracając z kolei do ćwiczenia 39, w rozdziale XII, wykreślić na tym samym wykresie dane dla manitu, zamieniając uprzednio podane wartości na jeden mol w 1000 g wody. Porównać cztery krzywe i przeprowadzić na nich następujące próby: (a) czy krzywe wychodzą z 0° z początkowymi nachyleniami w stosunkach 2:3:4:1? Dlaczego? (b) czy pierwsze trzy krzywe wykazują stopniowo malejące nachylenia ze wzrostem stężenia soli, podczas gdy nachylenie czwartej krzywej pozostaje stałe? Dlaczego? (c) czy nachylenie trzeciej krzywej zmniejsza się raptowniej, niż drugiej, a nachylenia drugiej raptowniej, niż pierwszej? Dlaczego (dwa powody)? (d) obliczyć z krzywych procentową dysocjację każdej soli przy stężeniu 0,05 mola na 1000 g.

## ROZDZIAŁ XIX.

### RÓWNOWAGI JONOWE.

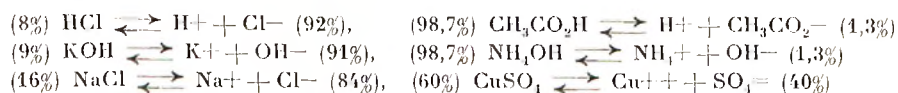
Obecnie skoro już przedstawiliśmy w głównym zarysie teorię jonizacji Arrheniusa, przystąpimy do szerszego rozwinięcia pewnych jej punktów, celem przekonania studenta o pierwszorzędnej wartości tej teorii i wdrożenia go do stosowania jej w chemii, przez rozważenie kilku dodatkowych doświadczalnych ilustracji. Przy tej sposobności zajmiemy się stosunkiem reakcji jonowych do naszych ogólnych praw równowagi chemicznej, rozwiniętych w rozdziale XVI. Temat traktować się tu będzie głównie jakościowo, odkładając szczegółową ilościową dyskusję do dalszego rozdziału (Rozdz. XLII). Wkońcu odpowiemy na kilka zarzutów, podniesionych przeciwko pojęciu jonizacji w roztworach, oraz powrócimy na krótko do znaczenia wartościowości.

**Równowaga jonowa w przypadku jednego elektrolitu.** Według teorii Arrhenius'a przemiana chemiczna jest zawsze niezupełna i układ osiąga stan, w którym części niezdysojowane i zdysojowane elektrolitu są w równowadze ze sobą (str. 289). Reakcja jest więc odwracalna i *dwie drogi* wiodą do tego samego położenia równowagi. O fakcie tym należy pamiętać, gdyż łączenie się jonowych substancji rozważać będziemy jeszcze częściej, niż przemianę odwrotną. Otóż *stopnie jonizacji* różnych elektrolitów *określają* nam punkt równowagi przy danym stężeniu, a zatem *rozmiar chemicznej przemiany*, potrzebnej do osiągnięcia tego punktu *na którejkolwiek z obydwu dróg*, t. zn. albo przez dysocjację cząsteczek, albo przez łączenie się jonów. W dziedzinie, w której wszystkie reakcje uważane są za niezupełne, pragnęlibyśmy w jakiś sposób dowiedzieć się, które reakcje są praktycznie zupełne i dlaczego tak się dzieje, gdyż szczególnie ważne i użyteczne są reakcje, zbliżające się do kresu. Najwięcej potrzebnych w tym kierunku informacji dostarcza nam tablica pozornych stopni jonizacji (str. 293).

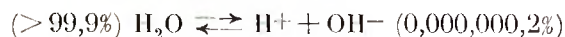
Dla ilustracji weźmy przypadek jednego tylko elektrolitu. Gdy weźmiemy chlorowódz w roztworze 0,1 N, 0,92 cząsteczek wydają się być zdysojowane. Naodwrot, gdy wyjdziemy z jonu-wodorowego i jonu-chlorowego, przypuścimy

przez zmieszanie dwu roztworów, zawierających po jednym z tych jonów, obok jakiegoś innego jonu, wówczas 1—0,92, czyli tylko po 0,08 obu substancji jonowych zdają się łączyć ze sobą.

Tak ma się rzecz w przypadku czynnego kwasu. Następujące równania przedstawiają dane dla sześciu typowych substancji w roztworach N/10 normalnych, mianowicie dwóch kwasów, dwóch zasad i dwóch soli



Próbki te wybrano dla ilustracji przypadków krańcowych w każdej parze. Okazuje się, że gdy zejdą się razem np. jon-potasowy i jon-wodorotlenowy, znacznie większe łączenie się nie zachodzi, natomiast w przypadku jonu-amonowego i wodorotlenowego łączenie się jest prawie całkowite. W przypadku jednak soli rozpuszczalnych, niema prawie (str. 294) nigdy znacznie większego łączenia się jonów w roztworach rozcieńczonych. Z drugiej strony przypadek wody jest jednym z najbardziej krańcowych:



Jon-wodorotlenowy i jon-wodorowy łączą się zatem prawie całkowicie.

Podobne rozumowanie umożliwi nam opanowanie przypadku bardziej złożonego lecz zarazem bardzo pospolitego t. j. mieszaniny dwóch elektrolitów. Stopnie jonizacji pouczają nas o pozornym stanie każdego układu z osobna, przed zmieszaniami. Wynik mieszania najlepiej można zrozumieć, zapatrując się na zmianę, jako złożoną z przesunięcia się każdej z równowag pod wpływem składników, biorących udział w równowadze drugiej. Rozpatrzmy przeto najpierw przesunięcie równowag jonowych.

**Przesunięcie równowag jonowych.** Równowagi ulegają przesunięciu skutkiem zmian, które bądź sprzyjają jednej z przeciwnych reakcji, bądź też jedną z nich upośledzają (str. 246). Może to być albo (1) fizyczna zmiana warunków, albo działanie chemiczne, które znowu: albo (2) zwiększa, albo też (3) zmniejsza ilość jednej z reagujących substancji. Każdy z tych przypadków objaśnimy pokolei.

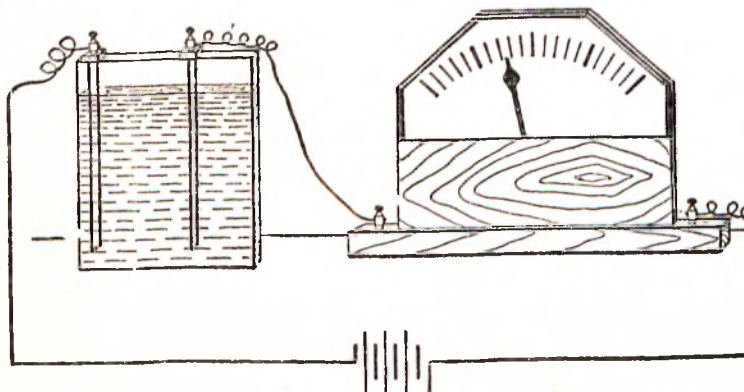
Przykładem pierwszej jest *wpływ zmiany ilości rozpuszczalnika* (str. 289). Dodatek większej ilości rozpuszczalnika zmniejsza stężenia materiałów jonowych i upośledza ich łączenie się, a temsamem pośrednio sprzyja dysocjacji. Im większą jest objętość, w której jony są rozprószone, tem rzadziej będą się spotykać i tem mniejsza ich ilość będzie się łączyć ze sobą. Z drugiej strony odparowanie rozpuszczalnika sprzyja spotkaniom jonów i ułatwia im łączenie się. Gdy wkońcu rozpuszczalnik zostanie całkowicie usunięty, cały pozostały materiał jest w stanie cząsteczkowym.

W przypadkach, gdy zarówno substancje jonowe, jak cząsteczkowe są bezbarwne, śledzić można owe zmiany jedynie drogą badania przewodnictw,

punktów zamarzania i innych tym podobnych własności roztworów (str. 295). Gdy jednak odnośne substancje są różnie zabarwione, zmiany te są bezpośrednio widoczne. Np. bromek miedziowy w stanie stałym jest substancją czarną krystaliczną. Z małą ilością wody daje roztwór ciemno-czerwono-bronzo-owy, zupełnie niepodobny do roztworu soli miedziowej. Barwa jego jest niewątpliwie barwą cząsteczek. W miarę dodawania wody, barwa ciemno-bronzo-owa ustępuje stopniowo barwie zielonej, a wkońcu niebieskiej. Ostatnia jest już barwą jonu-miedziowego  $\text{Cu}^{++}$  i jest wspólna wszystkim wodnym roztworom soli miedziowych. Bezbarwność roztworów bromków potasu i sodu wskazuje, że jon-bromowy ( $\text{Br}^-$ ) jest bezbarwny. Stąd w obecnym przykładzie jest on niewidoczny. W ten sposób stajemy się świadkami przesunięcia równowagi na prawo:



Jeśli teraz usuwać będziemy wodę przez odparowanie, wszystkie te zmiany przebiegną w kierunku odwrotnym. Gdy wszystka woda się ulotni, pozostanie czarny osad. Tu widzimy przesunięcie równowagi wstecz:



Ryc. 123. Przyrząd, objaśniający zmiany przewodnictwa.

**Ilustracja z pomocą pomiarów przewodnictwa.** Obserwacja zmian w przewodnictwie roztworu, gdy stężenie się zmienia, przedstawia, jak to już widzieliśmy w poprzednim rozdziale (str. 290-3), inny prosty, a przytem bardziej ogólny sposób studjowania przesunięć równowag jonowych.

Dla objaśnienia tej metody bierzemy szklany słój i amperomierz <sup>1)</sup> (ryc. 123). Elektrody w postaci długich pasków z folji miedzianej umieszczamy przy węższych ścianach słoja. Po włączeniu obu przyrządów w obwód prądu, nalewamy

<sup>1)</sup> Amperomierz jest to przyrząd, wskazujący, liczbę kulombów elektryczności, przechodzącą przez roztwór w sekundzie. Do powyższego doświadczenia powinno się użyć amperomierza o małym oporze.



do słoja najpierw czystej wody. Amperomierz nie powinien obecnie wykazywać wcale prądu. Wlewamy potem przez lejek o długiej szyjce, stężonego (30%) kwasu solnego ostrożnie tak, by ułożył się on cienką warstwą pod wodą, poczem lejek usuwamy. Sytuacja obecnie jest taka, że przestrzeń stanowiącą uprzednio przerwę w obwodzie elektrycznym, wypełnia się teraz określoną ilością chlorowodoru, rozpuszczonego w małej ilości wody. Wychylenie wskazówki amperomierza wskazuje teraz na słaby prąd w obwodzie. Gdy jednak poruszymy nieco przecikiem szklanym powierzchnię kwasu, amperomierz bezzwłocznie nato zareaguje, okazując znaczny wzrost przewodnictwa. W miarę mieszania przewodnictwo wzrasta tak długo, póki ciecz nie stanie się zupełnie jednorodna.

Dodawanie nowych ilości wody powiększa przewodnictwo, zmiany jednak stają się coraz mniejsze, aż wreszcie przy dalszem rozcieńczeniu przestają być widoczne. Zastanawiając się nad tem doświadczeniem, widzimy przede wszystkim, że ilość kwasu solnego nie zmieniła się w ciągu doświadczenia. Mimo to ilość przewodzącego materiału między elektrodami musiała się powiększyć, gdyż zdolność przewodząca całości się wzmogła. Jesteśmy tu zatem świadkami przemiany chemicznej nieprzewodzącego chlorowodoru w przewodzące jony wodorowe i jony chloru. Widzimy dalej, że zmiany praktycznie ustają przy wielkiem rozcieńczeniu, gdyż wówczas dysocjacja na jony jest już praktycznie całkowita. Gdybyśmy mogli w sposób dogodny wyjść na początku ze skroplonego suchego chlorowodoru, wtedy moglibyśmy zaobserwować wszystkie zmiany od zera do maximum.

Gdy użyjemy zamiast kwasu solnego bardzo stężonego roztworu chlorku miedziowego, rozcieńczenie wywoła podobne do poprzedniego zwiększenie przewodnictwa. Pozatem możemy tu zauważyć, że ciecz zrazu żółto-zielona, w miarę jak dysocjują żółtawo-brązowe cząsteczki chlorku miedziowego, przemienia się na bladoniebieską, i barwa roztworu staje się coraz wyłącznie barwą jonu miedziowego. Gdy roztwór stanie się zupełnie niebieskim, zauważymy wówczas, że dalsze rozcieńczanie wpływa na przewodnictwo nieznacznie.

Inne metody przesunięcia równowag jonowych. Bromku miedziowego można użyć również do objaśnienia chemicznych metod przesunięcia równowag. Można np. okazać *wpływ dodatku jednej ze substancyj reagujących*. Jeśli przy zielonej fazie roztworu, rozpuścimy w cieczy stały bromek potasowy ( $\text{KBr} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Br}^-$ ), zwiększenie stężenia jonu-bromowego spowoduje bardziej ożywioną reakcję między jonami, wobec czego cząsteczki o barwie brązowej uzyskają znówu przewagę. Dodatek chlorku miedziowego powiększy stężenie jonu miedziowego i będzie miało ten sam wpływ. W obu wypadkach ponowne rozcieńczenie wodą obniży znówu stężenie wszystkich jonów, cząsteczki staną się rzadsze, a barwa brązowa ustąpi po raz drugi miejsca barwie niebieskiej.

Wkońcu można zademonstrować przesunięcie tej samej równowagi *przez usunięcie jednej z reagujących substancyj*. Jeśli np. czekoladowo-brązowy

roztwór, w którym przeważa cząsteczkowy bromek miedziowy, wytrząśniemy ze sproszkowanym azotanem ołowiowym (i przesączymy), zauważymy dwie zmiany. Pojawi się blado-żółty osad bromku ołowiowego ( $\text{Pb}^{++} + 2\text{Br}^- \rightarrow \text{PbBr}_2 \downarrow$ ), a barwa brązowa przejdzie w zieloną. Tu przesunięcie jest odwrotne do ostatniego. Zamiast wzmocnić jeden z jonów, zmniejszyliśmy jego stężenie, a w istocie prawie całkowicie usunęliśmy jeden z nich, mianowicie  $\text{Br}^-$ . To oczywiście zatamowało reakcję  $\text{Cu}^{++} + \text{Br}^-$ , która odtwarza brązowy, cząsteczkowy  $\text{CuBr}_2$ . Skutkiem tego, dysocjacja tego ostatniego przebiegała nieustannie aż do wyczerpania całego cząsteczkowego materiału.

Zmiany barwy, dyskutowane na str. 247, w związku z reakcją  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{NCS} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NCS})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  są również dobrą ilustracją tego punktu. Czerwona barwa należy tu wyłącznie do niezdysojowanego siarkocyjanku żelazowego. Czytelnik winien tę równowagę gruntownie rozpatrzyć, napisawszy ostatnie równanie w pełnej postaci jonowej. Będzie wówczas w stanie zrozumieć, dlaczego dodatek jakiegokolwiek soli żelazowej, lub jakiegokolwiek siarkocyjanku barwę czerwoną wzmacnia, a dodatek jakiegokolwiek chlorku (z wyjątkiem chlorku żelazowego), lub jakiegokolwiek soli amonowej (z wyjątkiem siarkocyjanku amonowego) barwę tę rozjaśnia.

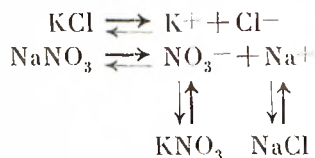
Czytelnik przekonuje się, że zachowanie się jonowych równowag i sposób, w jaki je dyskutujemy i wyjaśniamy, odpowiada w zupełności zachowaniu się i wyjaśnianiu równowag zwyczajnych (str. 255-6). Objasnienia, zawarte w obecnym ustępie, a zwłaszcza w poprzednim, należy przestudjować tak, by każdy szczegół stał się zupełnie jasnym. Dają one klucz do zrozumienia dalszych zastosowań. Jeden jeszcze fakt nie powinien ująć uwagi, a mianowicie, że w żadnym z trzech przykładów nie wywarło wpływu na reakcję postępującą (dysocjację). Cząsteczki bromku miedziowego, jak należy oczekiwać, posiadają pewną dążność do rozkładu. Spotykania się cząsteczek z sobą, nie są wcale potrzebne do ich dysocjacji. Stąd na ich rozkład, nie wpływa ich oddalenie od siebie, ani też obecność innych rodzajów jonów lub cząsteczek. Wszelki wpływ bez względu, czy pociągał zwiększenie czy zmniejszenie dysocjacji, zależy zawsze od zmiany stężenia substancji jonowych, a zatem aktywności reakcji odwrotnej.

**Podwójna wymiana w roztworze.** Jesteśmy obecnie chemicznie przygotowani do ściślejszego rozważenia ogólnego przypadku, jaki mamy przy zmieszaniu dwóch elektrolitów.

Pierwsza refleksja, która się nasuwa przy mieszanii roztworów dwóch zjonizowanych elektrolitów jest ta, że każdy z nich ulega rozcieńczeniu wodą, w której drugi był rozpuszczony tak, że pierwszym efektem będzie pewien wzrost stopnia jonizacji obydwu elektrolitów. Efekt ten będzie oczywiście nieznaczny, jeśli roztwory są już bardzo rozcieńczone.

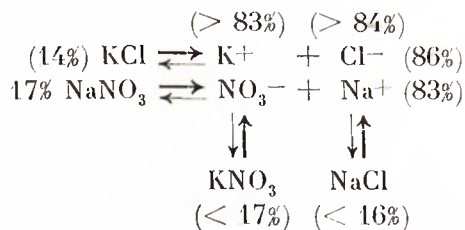
Najbliższą następnie myślą będzie, że wytworzyliśmy mieszaninę czterech jonów, które muszą posiadać przynajmniej w pewnym stopniu tendencję do łączenia się na krzyż. Np. chlorek potasu i azotan sodu są w rozcieńczonych

roztworach przed zmieszaniem bardzo silnie zjonizowane. Lecz przez zmieszanie roztworów wprowadziliśmy w bezpośrednie zetknięcie dwie nowe pary, złożone z jonu dodatniego i ujemnego. Stąd zajdą dwie nowe odwracalne reakcje w kierunkach pionowych i będą się odbywać, póki nie ustali się nowa równowaga wszystkich jonów z czterema rodzajami cząsteczek.



Aż dotąd opis odpowiada każdemu przypadkowi zmieszania dwóch elektrolitów.

Obecnie spróbujemy odpowiedzieć sobie na pytanie, jaki zasięg będzie miała w danym wypadku każda z reakcyj. Odpowiedź taka wymaga znajomości stosunku ilościowego cząsteczek do jonów w roztworze każdej z czterech soli (str. 293). Pomiarzy przewodnictwa w jedno-dziesięcno-normalnych roztworach dają dla KCl, 14:86; dla NaNO<sub>3</sub>, 17:83; dla KNO<sub>3</sub>, 17:83; dla NaCl, 16:84. Dobrze jest dopisać te stosunki do sformułowania. Należy też uwzględnić, że w roztworach bardzo rozcieńczonych, jak np. obecnie rozważane, udziały jonów są większe, niż powyższe liczby podają. Stąd wniosek, że praktycznie chemiczna reakcja w istocie wcale nie zaszła.



Że wniosek ten jest poprawny, wykazać to można w sposób niezależny. Gdy mianowicie zmieszamy jakieś dwa roztwory soli, nie mające wspólnych jonów i nie dające przy zmieszaniu osadu, nie dostrzegamy wcale efektu cieplnego. Fakt ten znany jest od r. 1842 jako prawo *termoneutralności* Hessa. Pozatem, jeśli te roztwory umieścimy, jak na ryc. 123, w słoju tak, by jeden z nich utworzył warstwę pod drugim, nie zauważymy wyraźniejszej zmiany w przewodnictwie, gdy oba te roztwory zmieszamy. Stąd wniosek, że nie zaszła wcale większa zmiana liczby jonów.

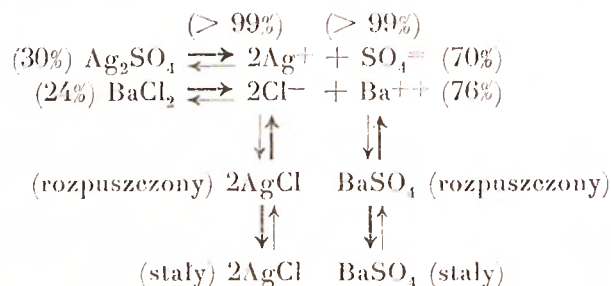
Twierdzimy zatem, że gdy zmieszamy z sobą dwie substancje silnie zjonizowane, a możliwe produkty są substancjami również silnie zjonizowanymi, rozpuszczalnymi, wówczas praktycznie biorąc, chemicznej zmiany niema. Reguła ta stosuje się do roztworów rozcieńczonych wszystkich rozpuszczalnych soli (str. 294) i do mieszanin soli z silnie zjonizowanymi kwasami lub zasadami.

Naodwrot wydatna chemiczna zmiana zachodzi przy zmieszaniu dwu zjonizowanych substancyj w dwóch przypadkach, mianowicie:

1. Gdy jeden z możliwych produktów jest substancją nierozpuszczalną i strąca się jako osad, ponieważ usuwa to jony, użyte do utworzenia ciała nierozpuszczalnego.

2. Gdy jeden z możliwych produktów, choć rozpuszczalny, jest *mało zjonizowany*, ponieważ to również usuwa jony, potrzebne do utworzenia cząsteczek produktu. Przystąpimy zatem do dyskusji tych dwu ważnych grup reakcyj.

**Powstawanie osadu.** Typowy przykład powstawania osadu, zachodzący przy zmieszaniu rozcieńczonych roztworów azotanu srebra i kwasu solnego, ponieważ już dyskutowaliśmy (str. 286). Obecnie zanalizujemy pokrótce przykład jeszcze wymowniejszy, mianowicie reakcję siarczany srebra z chlorkiem barowym w roztworze



Tutaj cztery niezdysocejonowane substancje, są jako sole silnie w roztworze zjonizowane. Gdyby przytem wszystkie były rozpuszczalne, wówczas w roztworze powiedzmy 0,05 N, pomiary przewodnictwa wykazałyby, że około 20% każdego z nich znajduje się w postaci cząsteczkowej, a reszta w postaci jonowej. Lecz zarówno chlorek srebrowy jak siarczan barowy są niezmiernie mało rozpuszczalne. Jeśli zajrzyśmy do tablicy rozpuszczalności na wewnętrznej okładce książki (której powinniśmy się radzić we wszystkich przypadkach powstawania osadu), znajdziemy, że w litrze wody w 18° rozpuszcza się tylko 0,0016 g chlorku srebrowego oraz tylko 0,0022 g siarczany barowego. Liczby te obejmują zarówno jony, jak cząsteczki. *O ile jednak te sole są w roztworze, są one, jako sole, a przytem sole niezmiernie rozcieńczone, praktycznie zupełnie zjonizowane.* Stąd stężenia niezdysocejonowanych AgCl i BaSO<sub>4</sub> w roztworze, są prawie równe zeru. W tem samym zatem tempie w jakim Ag<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup>, lub Ba<sup>++</sup> i SO<sub>4</sub><sup>=</sup> łączą się z sobą w zmieszanych roztworach Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i BaCl<sub>2</sub>, wydzielają się osady AgCl i BaSO<sub>4</sub> i cztery rodzaje jonów prawie zupełnie znikają. Tymczasem niezdysocejonowane Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i BaCl<sub>2</sub> rozpadają się nieustannie, a nie regenerując się z braku odpowiednich jonów ulegają zupełnemu wyczerpaniu. Stąd jeśli wyszliśmy z równych objętości roztworów równoważnikowych, pozostanie nam wkońcu mieszanina osadów chlorku srebrowego i siarczany barowego, oraz roztwór, który jest praktycznie czystą wodą.

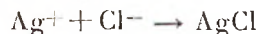
Doświadczenie powyższe można też wykonać w przyrządzie przedstawio-



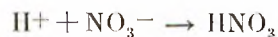
nym na ryc. 123 (str. 304). Do słoja wlewa się najpierw roztwór siarczanu srebrowego, następnie na spód, dla uniknięcia zmieszania przez lejek, równoważnikową ilość roztworu chlorku barowego, obciążonego cukrem celem zwiększenia gęstości roztworu i przeszkodzenia zmieszaniu (dobrze jest oddzielić oba roztwory, wpuszczając przez lejek na spód, nieco czystego roztworu cukru przed dodaniem roztworu chlorku barowego). Po włączeniu prądu amperomierz okaże, że oba roztwory posiadają przed zmieszaniami dość znaczne przewodnictwo. Po gruntownym zmieszaniu roztworów, wskazówka cofa się praktycznie do punktu zerowego.

Dla zapobieżenia błędnemu mniemaniu zaznaczamy, że jedyną odpowiedzią na pytanie: »czy chlorek srebra jest silnie zjonizowaną substancją w roztworze« jest »tak«. Oczekujemy tego, ponieważ jest solą. Coprawda rozpuszcza się on bardzo mało tak, że w roztworze wiele jonów wytworzyć nie może (p. str. 269), lecz powiedzenie »słabo« albo »silnie zjonizowany« odnosi się do zjonizowanego ułamka materiału, który się rozpuścił. Z materiałem nierozpuszczonym jonizacja nie ma nic wspólnego.

Powracając teraz do dawniejszego naszego przykładu, azotanu srebra i kwasu solnego (str. 286), należy podnieść, że główna reakcja, jaka zachodzi po zmieszaniu roztworów, polega ściśle mówiąc, na wytworzeniu ciała nierozpuszczalnego:



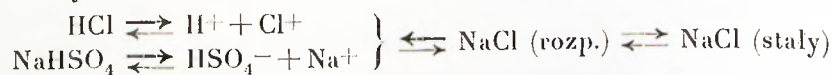
Główną zmianą, jakiej uległy jony kwasu azotowego jest ta, że będąc przedtem rozdzielone, znalazły się one obecnie w jednym wspólnym naczyniu. Potencjalnie wytworzył się kwas azotowy. Lecz istotne łączenie się jonów kwasu azotowego z wytworzeniem drugiego produktu, w stanie cząsteczkowym



zachodzi ilościowo tylko wówczas, gdy później, o ile to wogóle nastąpi, woda zostanie odparowana.

Powyższe sformułowanie i wyjaśnienie stosuje się do każdego wypadku, gdzie przy zmieszaniu roztworów następuje wydzielenie się osadu, to znaczy, gdy produkty są nierozpuszczalnymi kwasami, zasadami lub solami. Reakcja taka nie jest jednak nigdy absolutnie skończoną. Jest to ważny punkt i jego następstwa zbadamy szczegółowo w jednym z dalszych rozdziałów.

Jeśli sól najmniej rozpuszczalna z czterech soli, biorących udział w przemianie podwójnej, jest jednak dosyć dobrze rozpuszczalna, potrzebne są bardziej stężone roztwory do wywołania chociażby nawet bardzo niezupełnego jej strącenia. Przykładem tego jest reakcja chlorowodoru z kwaśnym siarczanem sodowym



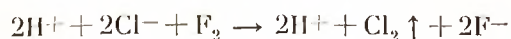
**Jonowa wymiana podwójna i powinowactwo.** Rzecz jasna, że całkowite wytworzenie się kwasów, zasad i soli przez strącenie, jest wynikiem czysto mecha-

nicznych czynników, związanych z rozpuszczalnością i nie ma ono nie wspólnego ze stopniem powinowactwa jonów, tworzących te związki. Z drugiej strony łączenie się jonów na słabo zjonizowane substancje dowodzi tylko tendencji materiałów jonowych do łączenia się i może być zupełne, chociażby wolne pierwiastki posiadały mało wzajemnego powinowactwa, i na o d w r ó t. Np. jon-wodorowy i jon-podchlorynowy  $\text{OCl}^-$  łączą się prawie całkowicie, podczas gdy jon-wodorowy i jon-chlorowy łączą się z sobą z trudnością. Mimo to kwas  $\text{HOCl}$  jest bardzo nietrwały, gdy natomiast chlorowódór jest właśnie bardzo trwały. Wypływa stąd wniosek, że podwójne wymiany jonowe nie stanowią miernika aktywności materiałów w stanie wolnym.

**Specyficzne własności chemiczne każdego materiału jonowego.** Pisaliśmy równanie tworzenia się chlorku srebrowego  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$  tak, jakby jon-srebrowy i jon-chlorowy były jedynymi substancjami, w reakcji występującymi. Dalsze badanie okaże słuszność takiego postępowania. Można bowiem w miejsce chlorku sodowego użyć kwasu solnego, chlorku miedziowego i tuzina innych chlorków, a jednak za każdym razem otrzymamy znowu chlorek srebrowy. Jon-sodowy nie wpływa wcale na wynik. Oczywiście nie możemy otrzymać roztworu, zawierającego sam jon-chlorowy. Jakiś jon dodatni jest tu tak samo potrzebny, jak naczynie, w którym się robi doświadczenie. Lecz jon ten podobnie, jak resztę przyrzędu, możemy zmieniać w sposób dowolny, nie ulega on zmianie w ciągu reakcji, a przeto może być w równaniu opuszczony. Podobnie jon-azotanowy  $\text{NO}_3^-$ , który towarzyszy jonowi srebra jest jakby częścią przyrzędu, gdyż roztwór siarczynu srebra działa równie dobrze, jak roztwór azotanu srebra.

Łatwo też można okazać, że jon-chlorowy jest substancją o specyficznych własnościach chemicznych. Tworzy on chlorek srebrowy, ilekroć zetknie się z jonem srebrowym. Innym substancjom, mimo że zawierają chlor, brak tej własności. Chloroform  $\text{CHCl}_3$  i chlorobenzen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  rozpuszczone w cieczach, w których elektrolity ulegają dysocjacji, nie reagują po dodaniu azotanu srebra. Nie dają one całkowicie jonu-chlorowego i pozostają w istocie niezdyso-cjowane. Tak samo chloran potasu  $\text{KClO}_3$ , nadechloran potasu  $\text{KClO}_4$  i kwas chlorooctowy  $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  nie dają również chlorku srebra z jonem-srebrowym, gdyż choć są zjonizowane, lecz wśród ich jonów niema jonu-chlorowego. Jony  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  i  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Cl}^-$  mają swoje odrębne własności, a ich związki z jonem-srebrowym są rozpuszczalne.

Są jeszcze inne chemiczne własności jonu chlorowego: łączy się on np. z jonem ołowianym  $\text{Pb}^{++}$  i rtęciowym  $\text{Hg}^+$ , dając chlorki również nierozpuszczalne, rozkładuje się i uwalnia jako wolny chlor pod wpływem fluoru:



Ponieważ jon wodorowy nie ulega zmianie, a inne chlorki zachowują się podobnie, przeto dodatni jon może być pominięty:  $2\text{Cl}^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{F}^-$ .

Wkońcu, jon-chlorowy okazuje stosunkowo niewielką tendencję do łącze-

nia się z innymi jonami, innymi słowy, związki jonu-chlorowego z większością innych jonów są silnie zjonizowane. Np. z jonem-wodorowym w 0,1 N roztworze łączy się on w ilości zaledwie 8% (str. 293). Pod tym względem różni się zdecydowanie od wolnego chloru, tak samo jak jon wodorowy od wodoru wolnego. Pierwiastki te w stanie wolnym łączą się z sobą gwałtownie i całkowicie. Chlorowódzki łatwo dysocjuje na jony, lecz z trudnością na pierwiastki wolne. Nie tak nie uderza właśnie, jak to, że materiały jonowe posiadają swoje odrębne własności chemiczne.

Podobnie, sole barowe i zwykle siarczan dają po zmieszaniu osad siarczanu barowego,  $BaSO_4$ . Spotykamy się tu z własnościami jonu-barowego  $Ba^{++}$  i jonu-siarczanowego  $SO_4^{=}$ . Siarczan etylowo-potasowy mimo swej nazwy nie daje reakcji z solą barową. Elektroliza okazuje, że jon-siarczanowy jest tu nieobecny i że jonem ujemnym jest  $C_2H_5SO_4^-$ .

W ten sam sposób można okazać, że każdy inny materiał jonowy jest substancją o indywidualnym zespole własności fizycznych (str. 297) i chemicznych. Każda sól po rozpuszczeniu daje dwa (przynajmniej) rodzaje jonowych materiałów. Roztwór jest prosto mieszaniną i każdy jego składnik fizyczny zachowuje się odrazu względem jonów, zdolnych do łączenia się z nim tak, jakby był sam jeden. Inne materiały jonowe i cząsteczkowe równocześnie obecne, pozostają w ciągu przemiany zasadniczo nienaruszone.

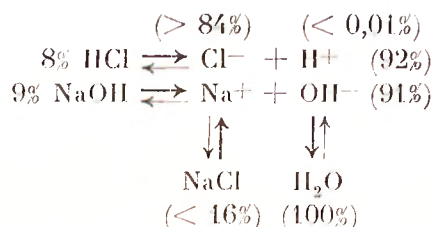
**Zastosowanie w analizie chemicznej.** Ponieważ większość chemicznych substancyj należy do elektrolitów, a zarazem większość szybkich i najprostszych przemian chemicznych zachodzi właśnie w roztworach, stosuje się przeto różne reakcje roztworów tych substancyj jako środki do stwierdzenia ich obecności w tych roztworach. Użycie roztworów przedstawia tę korzyść, że stanowią one mieszaninę dwóch niezależnych od siebie materiałów: anjonu i katjonu i gdy te uda się zidentyfikować, wówczas i sól, z której one powstały, jest nam wiadoma. Uproszczenie, jakie dzięki temu analiza chemiczna zyskuje można ocenić, jeśli się zważy, że dwadzieścia pięć pospolitych metali z dwudziestoma pięcioma rodnikami ujemnymi może utworzyć co najmniej sześćset różnych soli. Gdyby teraz trzeba było brać w rachubę odrębne własności każdej z tych soli, zidentyfikowanie niewiadomej substancji byłoby bardzo trudne. W roztworach natomiast zagadnienie staje się znacznie łatwiejsze. Każdy roztwór, sporządzony z jednej soli, zawierać będzie tylko dwie substancje (głównie; patrz jednak str. 298) i zagadnienie sprowadza się do wykrycia, które dwa, z całkowitej liczby pięćdziesięciu, są w każdym poszczególnym wypadku obecne. To jest bez porównania łatwiejsze, niż badanie sześciuset możliwości.

Aby dać przykład tej metody, przypuśćmy, że szukamy najpierw jonu dodatniego. Większość systemów analitycznych zaczyna od dodania do badanej cieczy roztworu, zawierającego jon-chlorowy, zazwyczaj rozcieńczonego kwasu solnego. Jeśli obecnym jest jon, który w połączeniu z jonem chlorowym daje związek nierozpuszczalny, pojawi się wówczas osad. Trzy są takie jony wśród pospolitych jonów dodatnich, a mianowicie jon-srebrowy, jon-rtęciawy i jon-

ołowiawy. A więc osad, jeśli powstaje, jest chlorkiem jednego z tych trzech metali, a sprawę rozstrzyga się między temi trzema szybko przez dalsze badanie własności osadu. Jeśli osad nie powstaje, wówczas prawdopodobnie owe trzy metale są nieobecne i wtedy dodajemy jakiegoś innego jonu, zdolnego do wydzielenia innej grupy jonów dodatnich (p. rozdział III). W ten sposób drogą wyłączenia (eliminowania) szybko dowiadujemy się, czy jakiś jon metaliczny jest obecny.

Język chemii analitycznej bywa często nieścisły. Nazywamy np. dodanie soli srebrowej do roztworu »próbą na chlor«. W istocie jednak nie jest to bynajmniej próba na chlor. Celem jej nie jest wykazanie obecności wolnego chloru, ani też obecności chloru we wielu jego stanach połączenia. Jest to poprostu próba rozpoznawcza na jon-chlorowy  $\text{Cl}^-$  więc też nie może ona nas powiadomić o obecności lub nieobecności innych postaci tego pierwiastka. Także tak zwane próby na drodze mokrej na »miedź«, »srebro« i t. d. są w istocie próbami rozpoznawczymi na postaci jonowe tych pierwiastków, a nie na obecność tych pierwiastków w każdej postaci. Nawet dwa rodzaje jonów miedzi i rtęci:  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Hg}^+$  muszą być uważane za odrębne substancje. Ostatni np. strąca się jonem chlorowym, podczas gdy przedostatni nie strąca się, gdyż chlorek rtęciowy  $\text{HgCl}_2$  jest rozpuszczalny.

*Zobojętnianie.* Obecnie możemy rozważyć przypadek *zmieszania roztworów dwu elektrolitów, z których jeden jest kwasem, a drugi zasadą.*



Sformułowanie powyższe przedstawia ogólny przebieg wszystkich reakcyj kwasów z zasadami. Zaznaczona jonizacja kwasu solnego wynosi 0,92 w roztworze jedno-dziesięcio-normalnym i zwiększa się jeszcze, gdy kwas rozcieńczy się wodą drugiego roztworu. Podobnie jonizacja wodorotlenku sodowego posuwa się poza 0,91. W ten sposób substancje w roztworach przed zmieszaniami są prawie wyłącznie jonowe. Łączenie się na krzyż  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ , jest jednak prawie zupełne, gdyż woda jest niezmiernie mało zdysocjowana (str. 294). W ten sposób materiały, od których zależy utrzymanie cząsteczkowego HCl i NaOH, są usuwane, dysocjacja kwasu i zasady staje się szybko całkowita i substancje po lewej stronie równań znikają. Praktycznie wszystkie jony wodorowe i wodorotlenkowe przechodzą we wodę, która odtąd staje się poprostu częścią składową rozpuszczalnika. Jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  jednak, jeśli roztwór jest dziesięcio-normalny, łączą się pozornie w stopniu 0,16 tylko. Ponieważ zaś roztwór jest w istocie bardziej rozcieńczony, łączenie się odgrywa w całej przemianie jeszcze mniejszą rolę. Praktycznie jest ono bez znaczenia. Wszystko co powiedziano o ostatnim kwasie i zasadzie, można zastosować (zmieniając nazwy jonów soli), ilekroć jakkolwiek inny aktywny, moeno zjo-



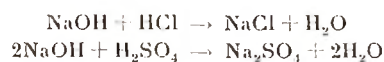
nizowany kwas i zasada znajdują się razem. A zatem *wszystkie przypadki zobojętnienia aktywnych kwasów i zasad możemy przedstawić w jednym prostym równaniu:*



nie opuszczając przytem nic istotnego.

Reakcja główna pozostawia zawsze jony soli, które z kolei mogą się połączyć przy odparowaniu:  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$ , lub też ciecz może być użyta jako roztwór czystej soli.

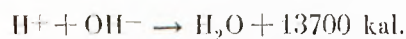
Zwykłe równania:



stosują się do reakcyj w nieobecności wody. Jeśli się ich używa na zobojętnianie w roztworze rozcieńczonym, muszą być rozumiane w ten sposób, że każde równanie wyraża dwie przemiany. Najpierw idzie tworzenie się wody, a następnie tworzenie się soli. Niekiedy zobojętnianie pojmowane bywa całkiem błędnie, jeśli się przypuszcza, że zachodzi ono skutkiem wielkiej dążności do tworzenia się soli.

**Potwierdzenie powyższego poglądu na zobojętnianie.** Wiele faktów potwierdza słusność powyższych wniosków. Z nich najbardziej uderzającym jest fakt, że przy użyciu równoważnikowych ilości (str. 177) aktywnych kwasów i zasad, mieszanina nie działa ani na czerwoną, ani na niebieski lakmus. Jest ona *obojętne* względem wskaźników i stąd pochodzi nazwa *zobojętnianie* na oznaczenie operacji mieszania kwasu z zasadą. Brak reakcji z lakmusem dowodzi w sposób specyficzny nieobecności jonu-wodorowego  $\text{H}^+$  i jonu-wodorotlenowego  $\text{OH}^-$  w produktach reakcji zobojętnienia i potwierdza teorię.

Z drugiej strony procesowi zobojętnienia towarzyszy znaczny efekt cieplny. Lecz w przypadkach, które właśnie dyskutowaliśmy, to znaczy przy stosowaniu aktywnych zasad i kwasów, ciepło wydzielone przy użyciu gramorównoważników (str. 177) jest zawsze to samo, mianowicie 13700 kaloryj. Potwierdza to również naszą teorię, gdyż praktycznie cała reakcja polega stale na tworzeniu się 18,016 g wody z jonów. Termochemiczne równanie w 18<sup>o</sup> opiewa zatem:



Jeśli dalej, umieścimy kwas i zasadę w słoju, jak na ryc. 123, warstwami pod sobą i śledzić będziemy amperomierz, zauważymy, że po zmieszaniu roztworów nastąpi znaczne zmniejszenie się natężenia prądu. To potwierdza również naszą teorię, gdyż według niej połowa jonów, mianowicie  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  znika podczas reakcji. Spadek natężenia jest w istocie znacznie większy, niż to odpowiada połowie jego wartości przed zmieszanym, zgodnie z tem, że usunięte zostały najszybsze jony.

Przy użyciu słabo zjonizowanych kwasów lub zasad zachodzi ta tylko różnica, że przed zmieszanym roztworów są w nich obecne znaczne ilości materiałów cząsteczkowych. Lecz usuwanie jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  pociąga za sobą

dysocjację cząsteczek kwasu i zasady tak, że końcowymi produktami są znowu woda i jony soli, jak poprzednio. Gdy jednak czy to kwas, czy zasada są bardzo słabe, musi być wówczas brana jeszcze w rachubę dążność wody do rozszczepiania się na jony  $H^+$  i  $OH^-$  (p. *hydroliza*, rozdz. XXIII).

Poprzedzające sformułowanie i wyjaśnienie stosuje się do każdego przypadku mieszania roztworów elektrolitów, gdzie jednym z produktów jest bardzo mało zjonizowana substancja, to znaczy, gdy tworzy się woda, lub słaby kwas, albo wreszcie słaba zasada (str. 294). Zaznaczamy, że stanowi to trzecią metodę (por. str. 256) *doprowadzenia odwracalnej reakcji praktycznie do końca*, metodę często przez chemików stosowaną.

W przypadkach, gdy stosujemy przy zobojętnianiu stężone roztwory, oraz kwasy i zasady słabo zjonizowane albo nierozpuszczalne, ciepła zobojętnienia nie są jednakowe, lecz w każdym przypadku inne. I tak np. dla rozcieńczonych roztworów wodorotlenku sodowego i kwasu fluorowodorowego, który jest kwasem mało zjonizowanym, termochemiczne równanie jest następujące:



Ponieważ fluorek sodowy jest zupełnie zjonizowany, przeto jedyna różnica między obecnym przypadkiem, a poprzednim, polega na tem, że fluorowodor znajduje się na początku przeważnie w stanie cząsteczkowym, więc obok łączenia się jonów wodorowych z wodorotlenowemi mamy jeszcze równolegle postępującą dysocjację kwasu fluorowodorowego. Fakt, że wydzielone ciepło jest tu znacznie większe, niż poprzednio, dowodzi, że dysocjacja tego kwasu połączona jest z wydzielaniem ciepła (p. str. 257, 294). Gdy tej samej, co poprzednio, zasady użyje się do zobojętnienia kwasu podchloraowego, odstępstwo zachodzi w kierunku odwrotnym i jest prawie tak samo wielkie:



Tu znowu wytworzona sól, podchloryn sodowy, jest całkowicie zjonizowana, wobec czego zmniejszone wydzielanie się ciepła tłumaczy się tem, że słabo zjonizowany kwas podchloraowy (w N/10 roztworze tylko w 0,0002 zjonizowany) pochłania część ciepła zobojętnienia, przechodząc w stan jonowy. Podobnie przy zasadach znajdujemy, że zobojętnienie słabo zjonizowanej zasady, wodorotlenku amonowego, jakimkolwiek aktywnym kwasem, daje ciepło zobojętnienia poniżej normalnego:



I tutaj również wytworzona sól jest zjonizowana całkowicie. Wobec tego jonizacja wodorotlenku amonowego musiała zużyć znaczną część ciepła zobojętnienia, które w przeciwnym razie musiałyby osiągnąć normalną wartość 13700 kaloryj.

**Zmiany objętościowe przy zobojętnieniu.** Gdy zmierzmy starannie objętości aktywnych kwasów i zasad przed zmieszaniem i porównamy je z objętością mieszaniny obojętnej, znajdziemy, że zawsze zachodzi pewne rozszerzenie (dylatacja). Jeśli np. weźmiemy na początku po jednym litrze normalnego roztworu obydwu substancyj, objętość mieszaniny będzie zawsze o 20  $cm^3$  większa od sumy objętości cieczy składnikowych. To jest dosyć osobliwe, gdyż przemiana chemiczna wytworzyła tylko 18  $cm^3$  wody, tymczasem objętość wody okazuje się o 20  $cm^3$  większa od objętości jonów, z których ona powstała. Wynika z tego, że zmiana obejmuje coś więcej, niż samo łączenie się jonów. Elektryczne ładunki jonów powodują wysokie ciśnienie wewnętrzne, zwane *elektrostrycją*, wywierane zwłaszcza na cząsteczki wody bezpośrednio otaczające każdy jon i ciecz ulega zgnieceniu. Gdy jony się łączą, ciśnienie słabnie i następuje rozszerzenie się. Przy użyciu słabiej zjonizowanych kwasów i zasad, zmiana objętości jest nieregularna, gdyż zależy także od innych czynników, prócz samego łączenia się jonu-wodorowego z jonem wodorotlenowym.

**Acydymetria i alkalimetria.** Opisaną w poprzednim ustępie reakcję, stosuje chemik stale, gdy pragnie oznaczyć ilość kwasu lub zasady, obecną w roztworze. Jeśli np. zadanie wymaga oznaczenia ciężaru chlorowodoru w jednym litrze danego kwasu, można je rozwiązać, zobojętniając odmierzoną porcję tego kwasu roztworem zasady o znanym stężeniu. Mierzy się potrzebną do tego celu objętość zasady. Jeśli zasadą jest wodorotlenek sodowy, zachodzi (pisząc zwyczajnie) reakcja:

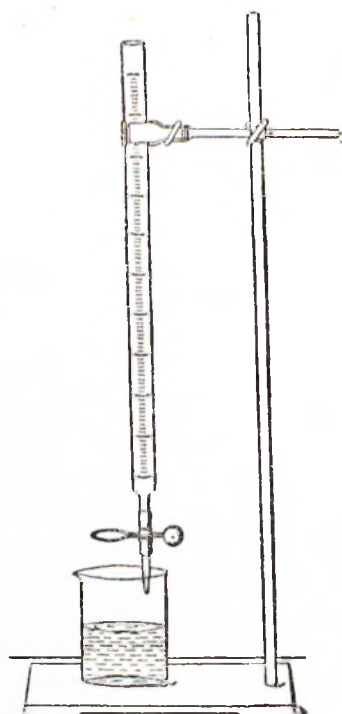


Pipetę (ryc. 124), o stałej objętości, napelnia się kwasem po kreskę na górnej szyjce, ssąc powietrze z pipety ustami, poczem wypróżnia się zawartość pipety do zlewki. Niechaj objętość kwasu wynosi np. 25 cm<sup>3</sup>. Ług sodowy (roztwór wodorotlenku sodowego) o znanym stężeniu znajduje się w biure-



cie (ryc. 125) wypełniając ją aż po koniec rurki wypływowej, zamkniętej ściskaczem. Kwas zaprawiamy kilkoma kroplami roztworu lakmusa i dolewamy z wolna ługu sodowego z biurety. Dodawany jon-wodorotlenowy poczyna po pewnym czasie wytwarzać niebieskie zabarwienie w miejscach, gdzie najpierw spotyka się z cieczą. Barwa ta przy mieszaniu ginie i roztwór pozostaje czerwony. Wkońcu jednak przychodzi moment, w którym cały roztwór przyjmuje zabarwienie pośrednie między niebieskim i czerwonym. Jedna kropla ługu sodowego w nadmiarze wywołuje wówczas zabarwienie wyraźnie niebieskie, podczas gdy przed dodaniem ostatniej kropli zabarwienie było wyraźnie czerwone. Zanurzony do tego obojętnego roztworu paperek lakmusowy, zarówno czerwony, jak niebieski, pozostaje niezmienny.

W ten sam sposób można oznaczyć ilości zasady, napelniając biuretę kwasem o znanym stężeniu.



Ryc. 124. **Roztwory wzorcowe.** Wzorcowe roztwory używane przy takich oznaczeniach są zwykle normalne i zawierają równoważnik zasady lub kwasu

Ryc. 125. Biureta.

w jednym litrze roztworu. Do prac dokładniejszych stosuje się roztwory jednodziesiątynormalne (N/10). Stężenie takiego roztworu wyrażone w równoważnikach na 1 litr, nazywa się *mianem roztworu*, a czynność analizy tego rodzaju przy użyciu roztworu o znanym mianie, *miareczkowaniem*. Zaletą roztworów wzorcowych jest to, że skoro je raz sporządzimy i stężenie ich ściśle na pod-

stawie ilościowych badań ustalimy, wówczas użycie ich czyni zbyt ciężkim wszelkie ważenie i sprowadza się do pomiarów objętości, które wykonać można bardzo szybko.

*Proste jest też obliczanie wyników.* Litrami normalnego roztworu zawiera 17,008 g zdatnego do użytku wodorotlenku, a litrami normalnego kwasu 1,008 g przydatnego wodoru (str. 177). Równe objętości roztworów normalnych będą się zatem dokładnie nawzajem zobojętniać, wytwarzając na 1 l użytego roztworu 18,016 g wody. Jeśli na zobojętnienie 25 cm<sup>3</sup> użytego wyżej kwasu solnego, wyszło 50 cm<sup>3</sup> normalnego roztworu, kwas jest dwu-normalny (2 N). Jeśli 15 cm<sup>3</sup> było potrzeba, kwas jest  $\frac{15}{25}$  czyli  $\frac{3}{5}$  N. Gdyby należało obliczyć ciężar kwasu w ostatnim przypadku, wówczas pamiętając, że 1 l normalnego roztworu zawiera 36,468 g chlorowodoru, znajdziemy  $36,468 \times \frac{3}{5} \times \frac{25}{1000} = 0,547$  g HCl w 25 cm<sup>3</sup>  $\frac{3}{5}$  N roztworu.

Metody ilościowej analizy, w których stosuje się roztwory wzorcowe, znane są pod nazwą metod *objętościowych* lub *miareczkowych* i są w częstym użyciu przez analityków i badaczy. Zabierają one mniej czasu, niż metody wagowe, które wymagają licznych ważen, a są niemniej dokładne. Substancje, które jak lakmus wskazują zmianą barwy, koniec reakcji, zwa się *wskaznikami* (indykatorami).

**Wskaźniki.** Wskaźniki są te substancje, które w obecności pewnych innych substancji, przyjmują bardzo wyraźną barwę lub zmieniają nagle jedną barwę na inną. *Fenolftaleina* np. (p. str. 285) jest bezbarwna w obecności kwasów (t. j. jonu-wodorowego), a czerwona (po rozcieńczeniu różowa) w obecności zasad (t. j. jonu-wodorotlenowego). *Lakmus* znowu staje się czerwony od kwasów, a niebieski od zasad. Zmiana barwy zależy w każdym przypadku od chemicznej reakcji, lecz ponieważ wskaźniki odznaczają się niezwykle silnym zabarwieniem, przeto ilość kwasu lub zasady, zużyta na zmianę barwy odrobiny wskaźnika, jest tak mała, że jest bez znaczenia. Z innych pospolitych wskaźników można jeszcze wymienić *oranż metylowy*, złożony związek organiczny, dający w roztworze kwaśnym zabarwienie czerwone, a w alkalicznym żółte, i *czerwień kongo*, sól sodowa kwasu o zawilej budowie (p. barwniki). Ostatnia posiada barwę czerwoną w roztworach obojętnych, lub alkalicznych, natomiast w obecności kwasów barwi się na niebiesko. Bibuła zabarwiona czerwiecią kongo zachowuje się odmiennie, niż papiererek lakmusowy, gdyż wykazuje stopniowanie barwy, dając z kwasem mocnym silniejsze zabarwienie niebieskie, niż z kwasem stosunkowo słabym, jakim jest np. kwas octowy (str. 294). Papiererek lakmusowy jest w jednakim stopniu czerwony wobec wszystkich kwasów z wyjątkiem najsłabszych.

**Kwasy mocne i kwasy słabe.** W roztworach, zawierających równoważnikowe ilości kwasów, a zatem równe ilości wodoru z w i a z a n e g o, w równych obję-



tościach, stężenie jonu-wodorowego będzie różne. Będzie ono znaczne lub małe zależnie od tego, w jakim stopniu woda zdolna będzie zdysocjować cząsteczki. Aktywność jonu-wodorowego, t. j. szybkość, z jaką będzie on reagował zależy podobnie, jak u innych substancyj, od jego stężenia (str. 247). Stąd też istnieją kwasy o wszystkich stopniach aktywności. Tak np. stężenie jonu-wodorowego w normalnym kwasie solnym jest według pomiarów jego przewodnictwa 0,78 normalne, gdy tymczasem w normalnym kwasie octowym jest ono tylko 0,004 normalne (str. 293). Mimo to ilości wodoru, dającego się zastąpić, zawarte w 1 l normalnego kwasu solnego lub kwasu octowego, są równe i wynoszą 1 g. Oba roztwory są istotnie normalne w odniesieniu do wodoru związanego. Lecz normalny kwas octowy posiada tylko około dwie setne aktywności normalnego kwasu solnego.

Istnienie różnicy między aktywnościami różnych kwasów można okazać w przybliżeniu, umieszczając jednakowe kawałki tego samego metalu np. cynku w równych objętościach normalnych roztworów różnych kwasów np. solnego, siarkowego i octowego. Wodór wywiązuje się znacznie szybciej w pierwszym kwasie, niż drugim, a z dwóch pierwszych o wiele szybciej, niż w ostatnim. Naturalnie pierwszy wyczerpuje się szybciej, podczas gdy ostatni działa w swój powolny sposób jeszcze przez długi przeciąg czasu, zanim się całkowicie zużyje. W trzecim przypadku niewiele jonów wodorowych jest w każdej chwili do dyspozycji, lecz coraz nowe tworzą się ustawicznie z cząsteczek i zastępują zużyte. W ten sposób całkowita ilość wodoru, otrzymanego z każdego kwasu, jest wkońcu ta sama. Jedynie szybkość wydzielania jest różna i wskazuje na różne stężenia jonu-wodorowego.

W przypadkach niezmiernie małej jonizacji ocenić można aktywności kwasu według tego, czy daje reakcje z lakmusem, czy nie daje. Lakmus np., łatwo czerwieni się w jedno-dziesiątynormalnym roztworze kwasu octowego, lub jakiegokolwiek innego bardziej mocnego (aktywnego) kwasu (str. 294), lecz siarkowodór, w roztworze o tem samym cząsteczkowym stężeniu, zawiera ledwie dwudziestą część tej ilości jonów wodorowych, co kwas octowy (str. 293) i bardzo słabo działa na lakmus. Bibuła, zaprawiona czerwienią kongo, wskazuje różnice mocy kwasów różnymi odcieniami barwy niebieskiej. Jest on znacznie słabiej zabarwiony po zanurzeniu do kwasu octowego, niż do kwasu siarkowego o tem samym stężeniu (wskaźniki str. 316).

Jest wiele kwasów mało rozpuszczalnych. W przypadku kwasu krzemowego np., ciało stałe wytwarza tylko bardzo nieznaczne stężenie cząsteczek rozpuszczalnych:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (stały)  $\rightleftharpoons$   $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (rozp.). Tak więc, choć nieco jonów tu niewątpliwie powstaje,  $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{SiO}_4^{==}$ , stężenie ich, zależne od stężenia cząsteczek, jest w istocie bardzo małe. Lecz nawet w przypadkach, gdy działanie na lakmus jest niedostrzegalne, można rozpoznać, czy dana substancja jest kwasem. Kwas krzemowy np., można działaniem wodorotlenku sodowego przeobrazić w ortokrzemian sodowy, łatwo rozpuszczalny i silnie zjonizowany. W ten sposób, ponieważ  $\text{SiO}_4^{==}$  jest jonem ujemnym, możemy wnosić pośrednio, że  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  jest kwasem.

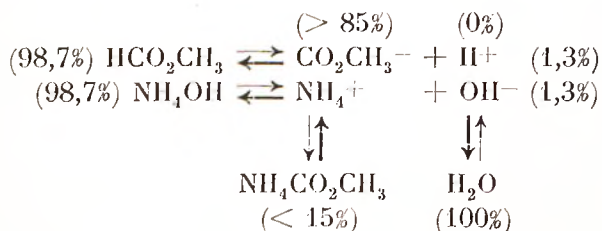
Substancje, jak cukier i alkohol, mimo że zawierają wodór, nie są solami wodorowymi (kwasami). Nie są one elektrolitami i nie dają jonu-wodorowego. Z drugiej strony, w jednym i tym samym związku, mogą się znajdować wodór jonizujący się i niejonizujący. Np. każda cząsteczka kwasu octowego  $\text{HCO}_2\text{CH}_3$  zawiera cztery jednostki wodorowe, lecz daje tylko jeden jon-wodorowy. Trzy inne wodory są częścią jonu octanowego  $\text{CO}_2\text{CH}^-_3$ . Wynika to stąd, że tylko jedną jednostkę wodorową można zastąpić metalami ( $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$ ), lecz nigdy więcej.

**Mocne (aktywne) zasady i słabe zasady.** *Słabe zasady* przedstawiają ścisłą analogię do słabych kwasów. Np. pomiary przewodnictwa normalnego wodorotlenku potasowego wykazują stężenie jonu wodorotlenowego 0,77 normalne, natomiast w normalnym wodorotlenku amonowym  $\text{NH}_4\text{OH}$  tylko 0,004 normalne. Mimo to oba roztwory są normalne, licząc razem wodór jonowy i związany. Wobec tego normalny wodorotlenek amonowy posiada tylko dwóchsetną część zasadowej aktywności normalnego wodorotlenku potasowego.

Większość zasad jest, jak widzieliśmy (str. 143) mało rozpuszczalna, i nie daje nawet tyle jonu-wodorotlenowego, by mogły działać na wskaźniki. Lecz reagują one z kwasami i dają sole, często rozpuszczalne, a we wszystkich przypadkach silnie zjonizowane.

Trójnitrobenzen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ , bezbarwny w roztworze kwaśnym, a ciemno pomarańczowy w obecności aktywnej zasady, może być użyty dla okazania różnic w stężeniach jonu wodorotlenowego. I tak z N — wodorotlenkiem sodowym daje on ciemno-pomarańczowe zabarwienie (0,73 N  $\text{OH}^-$ ), natomiast z N/10 roztworem jasno pomarańczowe (0,091 N  $\text{OH}^-$ ). Z N — wodorotlenkiem amonowym daje bardzo słabe zabarwienie (0,004 N  $\text{OH}^-$ ), a z N/10 roztworem nie daje już wcale zabarwienia (0,0012 N  $\text{OH}^-$ ).

Zobojętnienie słabych kwasów słabymi zasadami daje pouczające wyniki, gdy przeprowadzamy je równolegle z pomiarem przewodnictwa (ryc. 123 str. 304). Otóż słoż napełniany w połowie N/10 kwasem octowym i dajemy na spód taką samą objętość N/10 wodorotlenku amonowego (obciążonego cukrem); sformułowanie (dwie linje poziome) podaje następujące stopnie jonizacji:

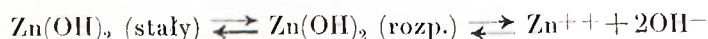


Przewodnictwo przed zmieszaniem jest bardzo małe (linje poziome). Po zmieszaniu powstaje woda, niezmiernie mało zjonizowana i silnie zjonizowana sól, octan amonowy. W sumie, liczba jonów wzrosła znacznie, i wzrosło też całkiem wyraźnie przewodnictwo.

Z dotychczasowego rozważania widzimy, że mocy kwasów i zasad nie można mierzyć ilością zasady lub kwasu, potrzebną do ich zobojętnienia. W każdym przypadku potrzebną jest pełna ilość wymagana przez równanie. Pochodzi to stąd, że zobojętnianie zużywa naraż jon-wodorowy wzgl. jon-wodorotlenowy i w ten sposób pozwala na natychmiastowe wytworzenie nowego ich zapasu. Stężenie jednego z tych jonowych materiałów można mierzyć tylko przy pomocy działania, które zużywa je powoli lub nie zużywa ich wcale, co wyklucza więc wszelkie podwójne wymiany jonowe. Podczas działania metali na kwasy (str. 116) i przy oznaczaniu przewodnictwa (str. 290) zużycie jonów jest powolne, dzięki czemu pomiar w takich przypadkach może być dokonany. Działania, które nie zużywają jonów wogóle, są także znane i mają swe zastosowanie przy mierzeniu aktywności.

Przestrzec musimy czytelnika przed błędnym przypuszczeniem, że zobojętnianie słabych kwasów i zasad zajmuje więcej czasu, niż kwasów i zasad mocnych. Tworzenie się nowych jonów przez jonizację cząsteczek jest tak nagle, że potrzebny na to czas jest we wszystkich przypadkach zbyt krótki, by można go było zmierzyć. Jonizacja jest, jak się zdaje, procesem, który zachodzi momentalnie.

Jeśli kwas lub zasada są trudno-rozpuszczalne w wodzie, wówczas reakcji zobojętniania towarzyszy jeszcze proces rozpuszczania się. Przykładem tego jest reakcja wodorotlenku cynkowego z rozcieńczonym kwasem. Kwas reaguje z tą małą częścią zasady, która jest rozpuszczona. W miarę zużycia części rozpuszczonej, zachodzi dalsze rozpuszczanie i poprzez łańcuch równowag:



utrzymuje się dopływ jonu-wodorotlenowego, póki wszystkie cząsteczki zasady stałej i rozpuszczonej nie ulegną zużyciu i reakcja nie dojdzie do końca. Ogrzewanie przyspiesza te procesy, podobnie jak dzieje się to przy innych przemianach.

Jeśli kwas i zasada są jednakowo nierozpuszczalne, a ostatecznym celem jest otrzymanie soli, zyskamy na czasie, stapiając materiały ze sobą w wysokiej temperaturze.

**Reakcje soli z kwasami i zasadami.** Po zmieszaniu silnie zjonizowanego kwasu z jakąś solą zaczyna się odwracalna reakcja, zmierzająca do wytworzenia innego kwasu i innej soli. Taką reakcją jest reakcja kwasu azotowego z podchlorynem w roztworze rozcieńczonym:



dająca azotan potasu i kwas podchloryny. Gdyby oba produkty były równie silnie zjonizowane, jak substancje wyjściowe, wynik byłby podobny do wyniku reakcji chlorku potasowego z azotanem sodowym (str. 307). Istotnej zmiany wówczasby nie było.

W przypadku kwasu podchloraowego jednak, wynik jest odmienny, gdyż kwas ten jest bardzo słabo zjonizowany (0,02% w N/10 roztworze):



Kwas podchloraowy tworzy się szybko z odpowiednich jonów i końcowa mieszanina zawiera głównie,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  i cząsteczkowy HOCl. Ponieważ jednak kwas podchloraowy się rozpuszcza, przeto brak zewnętrznej oznaki, że reakcja ta różni się od reakcji chlorku potasowego z azotanem sodowym. Lecz przewodnictwo po zmieszaniu roztworów ulega znacznej redukcji skutkiem ubytku połowy jonów z najszybszym włącznie (jonem-wodorowym, por. str. 313). Reakcja kwasu aktywnego i nadtlenu sodu (Rozdz. XXI) przedstawia drugi przykład tego rodzaju.

Gdy cząsteczki powstałego kwasu są nierozpuszczalne, może nastąpić ich wydzielenie (p. kwas krzemowy) w sposób podobny jak w przypadku chlorku srebrowego (str. 286) albo ulotnienie, jako nierozpuszczalnego gazu (p. siarkowodór), co w obu wypadkach jest niezależne od stopnia dysocjacji.

W ten sam sposób, utworzy się działaniem *zasady na sól* inna zasada i sól. Wszystko, co powiedziano w ustępie poprzednim, stosuje się także do tego przypadku. Wodorotlenek amonowy np. (Rozdz. XXVIII), który jest słabo zjonizowaną zasadą (str. 294), tworzy się zgodnie z owym planem, przy zmieszaniu roztworów soli amonowej i silnej zasady:



Gdy powstała zasada jest trudno rozpuszczalna, wydziela się jako osad, skutkiem czego reakcja staje się prawie zupełna i niezależna od stopnia jonizacji.

**Roła rozpuszczalnika.** Jak dotąd uważaliśmy wodę za fizyczny czynnik jonizacji elektrolitów. W roztworze chlorowodoru np. uważaliśmy jako jony  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , przyjmując, że rozpuszczalnik rozszczepia w pewien sposób cząsteczki HCl, nie biorąc bezpośrednio udziału w reakcji.

Pogląd taki, choć do wielu celów wystarczający, nie może się po ścisłym zbadaniu utrzymać. I tak, wiadomo z doświadczenia, że jony, wędrując z prądem podczas elektrolizy, unoszą z sobą wodę. Wynika stąd, że jony są uwodnione. Rozpuszczalnik jest więc przy jonizacji chemicznie czynny. W zwykłych rozcieńczonych roztworach wodnych, nadmiar rozpuszczalnika jest tak wielki, że jego ilość, usuwana skutkiem połączenia się z substancją, jest bez znaczenia i wówczas prosta metoda ujmowania jonowych równowag, przyjęta w poprzednich ustępach, jest zasadniczo słuszna. Ścisłe mówiąc, należałoby pisać wszystkie jony w ich uwodnionej postaci (np.  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x^{++}$  dla

<sup>1)</sup> Dla oszczędzenia miejsca, ten sposób formułowania będzie używany tam, gdzie zachodzi prawie zupełne łączenie się jednej pary jonów. Tu jony  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  jako jony soli, łączą się z sobą w nieznacznym tylko stopniu.



jonu miedziowego w roztworach wodnych, zamiast  $\text{Cu}^{++}$ , lecz celem uniknięcia komplikacji równań, opuszczamy naogół działanie rozpuszczalnika. Niemniej w jednej ważnej grupie reakcyj jonowych, zwanej *hydrolizą*, woda musi być brana bacznie pod uwagę, jak o tem będzie mowa szczegółowo w jednym z dalszych rozdziałów.

Nowe prace każą przypuszczać, że w istocie różnice, czynione przy wyjaśnianiu zjawisk jonizacji między rozpuszczalnikiem i substancją rozpuszczoną, są całkiem nieuzasadnione. Czysty skroplony chlorowodor jest tak samo złym przewodnikiem, jak czysta woda. Jest więc zupełnie dowolnem przypisywanie całej zdolności przewodzącej, jaka istnieje w mieszaninie chlorowodoru i wody, tylko pierwszej substancji, uważając równocześnie drugą za zupełnie bierną. O wiele logiczniej byłoby uważać, że oba składniki roztworu mają w jonizacji udział jednakowy. Otóż doświadczenie okazuje, że wydatna j o n i z a c j a w roztworze, idzie zawsze w parze z wyraźnem t w o r z e n i e m się z w i ą z k ó w przy zmieszaniu. Gdy zaś między składnikami roztworu nie zachodzi wogóle działanie, roztwór nie przewodzi. Wszystkie mocne kwasy np. dają z wodą wodziany na tyle trwałe, że one mogą być wyodosobnione w stanie stałym. Bardzo słabe kwasy nie tworzą wodzianów, dających się wyodosobnić. Wszystkie silnie zjonizowane sole rtęciowe, jak np. azotan rtęciowy  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  dają wodziany, jak np.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Te zaś sole, które są nieznacznie tylko zjonizowane, są zawsze nieuwodnione. Możliwie więc, że jonizacja zachodzi skutkiem tworzenia się kompleksów rozpuszczalnika z substancją rozpuszczoną. Siły przyciągające między składowymi grupami w takich kompleksach, mogą być znacznie słabsze, niż w prostszych cząsteczkach, złożonych z dwu składników, wobec czego rozszczepienie na dwa przeciwnie naładowane rodniki może zajść znacznie łatwiej.

Jeszcze raz musimy zwrócić uwagę, że jonizacja nie ogranicza się wyłącznie do elektrolitów w w o d z i e. Wiele innych rozpuszczalników, jak ciekły amoniak  $\text{NH}_3$ , kwas mrówkowy  $\text{HCOOH}$ , alkohol etylowy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , rozpuszcza wiele elektrolitów, dając roztwory, znakomicie przewodzące. Woda jednak jest rozpuszczalnikiem, używanym w chemicznych operacjach najpospoliej, i za zbytuczne uważamy zajmować się na tym stopniu nauki innemi jonizującymi rozpuszczalnikami.

Wszystkie rozpuszczalniki, powodujące jonizację są cieczami zasocjowanymi. Te natomiast, które nie jonizują substancyj rozpuszczalnych, są cieczami niezasocjowanymi jak benzen, toluen i dwusiareczek węgla. To również objaśnia fakt, że pierwsze, jak wynika z pomiarów, posiadają wysoką stałą dielektryczną, dzięki czemu zdolne są utrzymywać naładowane ciała w rozłączeniu, podczas gdy drugie posiadają stałą dielektryczną niską.

Należy wyjaśnić, że stała dielektryczna rozpuszczającego ośrodka jest to własność, która wyznacza wielkość sił między elektrycznie naładowanymi cząstkami, znajdującymi się w tym ośrodku. Im stała dielektryczna jest wyższa, tem mniejsze siły działają między cząstkami o przeciwnych ładunkach. Co do dalszych szczegółów, to można je znaleźć w podręcznikach fizyki.

**Niektóre nieporozumienia.** Zanim zakończymy ten rozdział, korzystnie będzie załatwić się z pewnemi trudnościami, w które czytelnik może popaść. Jeśli

hypotezy jonowej nie rozumie się należycie, wydawać się ona będzie tak bardzo sprzeczną z tem, czego student nauczył się w rozdziałach poprzednich, że może się on czuć beznadziejnie zbitym z tropu. Należy tedy bardzo uważnie przeczytać, co niżej piszemy o kilku możliwych nieporozumieniach i ich wyjaśnieniach. Dla większej jasności zajmiemy się w zebranych niżej pytaniach i odpowiedziach chlorkiem sodowym, jako typowym elektrolitem. Student winien wypróbować swe wiadomości w tej dziedzinie, podstawiając na miejsce chlorku sodowego inne elektrolity.

1. Dlaczego, jeśli chlorek sodowy rozpada się w wodnym roztworze na sód i chlor, nie znajdujemy jakiejś własności sodu lub chloru, wykazywanej przez roztwór? — Jest to najczęściej spotykany przykład fałszywego zrozumienia teorii jonowej. Wielu wybitnych chemików nie mogło nigdy zrozumieć, dlaczego sód (metal, który gwałtownie działa na wodę) i chlor (odrażający gaz) mogą istnieć obok siebie w roztworze chlorku sodowego, nie dając natychmiast znać o sobie, charakterystycznymi swymi reakcjami. Odpowiedź brzmi: w roztworze chlorku sodowego nie istnieje wolny sód i wolny chlor. Hypoteza jonowa nigdy tego nie twierdziła. Twierdziła jedynie, że w roztworze obecny jest jon-sodowy  $\text{Na}^+$  i jon-chlorowy  $\text{Cl}^-$ . To są zaś całkiem inne substancje, niż sód atomowy  $\text{Na}$  i chlor cząsteczkowy  $\text{Cl}_2$ . I nie więcej racji miałoby twierdzenie, że zachowują się one jak wolny sód i wolny chlor, jak to, że kryształy zwykłej soli zachowują się jak mieszanina sodu i chloru. Sód metaliczny  $\text{Na}$  reaguje z wodą, tworząc wodny roztwór wodorotlenku sodowego. W roztworze chlorku sodowego jednak jonowy sód  $\text{Na}^+$  już jest w tym samym stanie, co w roztworze wodorotlenku sodowego, więc nie potrzebuje dopiero w ten stan przechodzić.

2. Sól jest bardzo trwałą substancją. Łączenie się sodu z chlorem wywiązuje wielkie ilości ciepła. Potrzeba zatem wielkiego nakładu pracy, by chlorek sodowy rozłożyć. W jakież więc sposób może ją rozłożyć sam tylko dodatek wody? — Mamy tu to samo nieporozumienie tylko w innej postaci. Przypuszczamy, że bardzo trudno byłoby rozłożyć chlorek sodowy na wolny sód i wolny chlor, lecz jego dysocjacja na jon-sodowy i jon-chlorowy to całkiem inna sprawa. W rzeczy samej ciepło jonizacji jest bardzo małe. Chlorek sodowy trwałym jest tylko w stanie stałym, gdzie jony są mocno trzymane w określonym układzie, lub w stanie pary, gdy tworzą się prawdziwe jednostki cząsteczkowe (p. str. 57). Natomiast w roztworze reaguje on z łatwością z wieloma innymi elektrolitami.

3. Dlaczego jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  nie łączą się bezwzględnie z sobą skutkiem przyciągania się ich ładunków? — Odpowiadamy, że one dążą do połączenia się. Tej dążności jednak przeciwstawia się dążność do rozkładu na jony wolne. Ustala się przeto równowaga między temi obiema dążnościami, którą dla dogodności możemy przedstawić w równaniu reakcji odwrotnej,  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ .

4. Dlaczego nie można inaczej oddzielić jonów sodowych od jonów chloru w roztworze chlorku sodowego, jak tylko przepuszczając przez roztwór

prąd elektryczny? Czy nie wynika stąd, że prąd elektryczny jest tym czynnikiem, który powoduje rozpad chlorku sodowego? Ładunki jonów nie pochodzą z zewnętrznego źródła prądu. Wolne jony sodowe i wolne jony chlorowe obecne są w roztworze z chwilą rozpuszczenia soli, bez względu czy prąd przechodzi, czy nie. Zanim jednak przepuścimy prąd przez roztwór, każda jego część o dostrzegalnych rozmiarach zawiera taką samą ilość jonów sodowych, co chlorowych. Korzystając z faktu, że jon chlorowy dyfuduje szybciej, niż jon sodowy (do warstwy, np. czystej wody, ostrożnie nalanej na roztwór) można wywołać nieznaczne rozdzielenie obu jonów, przyczem warstwa wody ładuje się ujemnie, a roztwór dodatnio. Prąd nie wywołuje jonizacji, lecz czyni ją widoczniejszą i oddziela ewentualnie jony, zmuszając ją do wędrowania w różne strony do naładowanych przeciwnie elektrod.

**Jony a elektrony.** Spróbujemy już obecnie odpowiedzieć na pytanie: Skąd jony pobierają swe ładunki elektryczne, — mimo że do jasnego wyłożenia tej kwestji, potrzeba znajomości materiału, zawartego w jednym z dalszych rozdziałów.

Materia jest elektryczną w swej ostatecznej naturze, a atomy wszystkich pierwiastków są więcej, lub mniej złożonymi agregatami jednostek elektrycznych, dodatnich i ujemnych. Dodatnie jednostki (protony) stanowią główną masę ośrodka czyli jądra atomu i trwają tam niewzruszenie, z wyjątkiem rozkładów promieniotwórczych. Zewnętrzna powłoka atomu składa się z pewnej liczby jednostek ujemnych (elektronów), które są mniej silnie związane. Atom jako całość, jest oczywiście elektrycznie obojętny. Biorąc najprostszy przykład, atom wodoru składa się z jednego protonu i jednego elektronu. Budowa atomów innych pierwiastków jest oczywiście bardziej zawiła, lecz wszystkie one posiadają w swej zewnętrznej osłonie pewną oznaczoną liczbę elektronów, stosunkowo luźno związanych. Gdy dwa atomy różnych pierwiastków łączą się (p. str. 55) z sobą, może się wówczas zdarzyć, że jeden (lub więcej elektronów) przejdzie od jednego atomu do drugiego. Atomy, które w ten sposób tracą elektrony, stają się dodatnimi rodnikami, atomy zaś, które przyłączają elektrony, stają się rodnikami ujemnymi. W normalnych warunkach, siły przyciągające między takimi przeciwnie naładowanymi rodnikami, wystarczają, by w stanie stałym związać je silnie z sobą w określone przestrzenne ugrupowanie, jak to już widzieliśmy, zajmując się budową kryształów (str. 53-57). Chociaż naładowane cząstki w sieci przestrzennej kryształu są elektrycznie naładowanymi jonami i chociaż nie jest usprawiedliwionem przypuszczenie, że jakiegokolwiek specyficznego łączenia sąsiadujących cząstek o przeciwnych ładunkach istotnie tam zaszło z utworzeniem się obojętnych cząsteczek, mimo to pozostaje fakt stwierdzony, że siły utrzymujące cząstki w sieci krystalicznej są, wyjąwszy, gdy temperatura zbliża się do punktu topnienia, dostateczne, aby powstrzymać wszelki znaczniejszy ruch jonów pod wpływem prądu elektrycznego, tak, że sól w stanie stałym jest pod każdym względem nie-przewodnikiem, a oddzielne jony nie są wolne. Ponie-

waż są one związane w swych sieciach przestrzennych, możnaby je nazwać dla dogodności, »związanymi rodnikami«.

Jeśli jednak osłabimy siły między sąsiednimi cząstkami, jak to niewątpliwie się dzieje, gdy rozpuścimy elektrolit w jakimś rozpuszczalniku np. w wodzie (str. 321), nastąpić może znacznie łatwiej rozdzielenie związanych rodników na wolne jony dodatnie i ujemne, i zajść może wydajna jonizacja, dająca się doświadczalnie wykazać.

Dodatni jon zatem jest wolnym atomem, który stracił jeden lub więcej elektronów, jak np.  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{NH}_4)^+$ ,  $\text{Zn}^{++}$ . Ujemny jon jest analogicznie wolnym atomem lub grupą atomów—która przyłączyła jeden lub więcej elektronów, jak np.  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{NO}_3)^-$ ,  $\text{S}^-$ . Niezdysocjowana cząsteczka teorii Arrheniusa nie istnieje istotnie jako taka w przypadku związków polarnych, lecz pojęcie to można łatwo zmodyfikować tak, by się mieścił w niem stopień, w jakim siły, wywierane na jon przez jego sąsiadów, ograniczają jego swobodę. Różnica jednak między związkami polarnymi i nie-polarnymi, jest ostatecznie, jak to później jeszcze omówimy, różnicą stopnia jedynie tak, że oba typy przechodzą stopniowo jeden w drugi, i istnieje wiele związków typu pośredniego, w których przejście elektronu od rodnika dodatniego do ujemnego musi być uważane za niezupełne. Dla związków, które naogół są tylko nieznacznie w roztworach zjonizowane (tak zwanych słabych elektrolitów), jest pierwotna hipoteza Arrheniusa zasadniczo słuszna, zarówno z teoretycznego, jak praktycznego punktu widzenia (p. str. 286).

Powracając obecnie ponownie do ustępu o *jonach i rugowaniu* (str. 286), widzimy, że *szereg napięciowy metali przedstawia porządek, w jakim stopniuje się dążność wolnych pierwiastków do utraty elektronów*. Im wyżej w tym szeregu metal stoi, tem łatwiej jego atomy będą przyjmować stan jonowy przez oddanie swych elektronów dodatnim jonom metali, stojących niżej w szeregu. Jeśli przedstawimy *równoważnik elektronów* (ilość elektryczności związaną z jednym równoważnikiem chemicznym ujemnego jonu) przez  $\ominus$ , możemy wyrazić działanie cynku na roztwór soli miedziowej w postaci dwóch odrębnych reakcyj.



Podobnie dla reakcji glinu z kwasem solnym (str. 124):

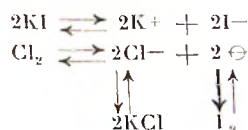


W świetle powyższych faktów, pouczającą będzie uwaga, że można formułować szczegółowo wszystkie *reakcje rugowania* ściśle według tego samego schematu, co reakcje podwójnej wymiany na str. 286. Objasnią to dwa przykłady: Działanie glinu na kwas solny, i rugowanie jonu wodorowego:





Rugowanie *rodnika ujemnego*, w reakcji chloru z roztworem jodku potasowego (str. 218):



**Wartościowość i elektrony.** Na podstawie elektronów, nasza idea wartościowości staje się nieco bardziej określona. Wartościowością pierwiastka jest liczba elektronów, jaką atom tego pierwiastka utraci lub przyłączy, wchodząc w połączenie z atomami innych pierwiastków. Atom wodoru może utracić tylko jeden elektron, jon wodorowy  $\text{H}^+$  zawiera jedynie pozostały proton. W następstwie tego wodór jest jednowartościowy. Atom cynku jednak może utracić dwa elektrony, tworząc jon  $\text{Zn}^{++}$ , a atom glinu trzy, dając  $\text{Al}^{+++}$ . Atom chloru może pozyskać jeden elektron i utworzyć  $\text{Cl}^-$ , atom siarki dwa, dając  $\text{S}^{=}$ .

Stosunkiem wartościowości do budowy atomowej tych, oraz innych pierwiastków, zajmiemy się szczegółowo później.

**Ćwiczenia.** 1. Wyjaśnić szczegółowo, jakie zmiany zajądą, gdy do ciemnobronzowego roztworu bromku miedziowego (str. 304) (a) dodamy metalicznego cynku (str. 286); (b) wprowadzimy siarkowodór ( $\text{CuS}$  jest nierozpuszczalny).

2. Sformułować według schematów na str. 307 i przedyskutować szczegółowo reakcję chlorku żelazowego i siarczocjanku amonowego (str. 247).

3. Do zobojętnienia  $77 \text{ cm}^3$  pewnego alkalicznego roztworu potrzeba  $25 \text{ cm}^3$  normalnego kwasu solnego. Jakie jest stężenie tego roztworu (str. 316)? Ile g substancji było, jeśli to był roztwór wodorotlenku sodowego? A ile g było w przypadku roztworu barowego?

4. Jakie byłyby zmiany przewodnictwa w doświadczeniach podobnych do dyskutowanego wyżej na str. 308 z roztworami siarczynu srebrnego i chlorku barowego, gdyby zmieszano dwa roztwory: (a) kwasu solnego i octanu sodowego w ilościach równoważnych (b) kwasu octowego i wodorotlenku amonowego w ilościach równoważnych, (c) chlorku amonowego i wodorotlenku sodowego w ilościach równoważnych?

W każdym przypadku sformułować najpierw szczegółowo jonowe równowagi, a następnie krótko, jak na str. 313 wypisać obok istotne zmiany, jakie zaszły przy zmieszaniu.

5. Normalny roztwór kwasu solnego zjonizowany jest w 78%, jedno-dziesięcionormalny w 92%. Który z obu tych roztworów po umieszczeniu w słoju przyrządu, przedstawionego na ryc. 123 okaże mniejszy opór? Uzgodnić odpowiedź z wynikami, otrzymanymi na str. 304-5.

6. Sformułować całkowicie według schematu na str. 308, wydzielenie, jako osadu, kwasu krzemowego z krzemianu sodowego (str. 317), wodorotlenku cynkowego z siarczynu cynkowego (str. 319), i uwolnienie chlorowodoru kwasem fosforowym (str. 200).

7. Podać listę specyficznych własności fizycznych i chemicznych (str. 310) jonu jodowego, siarczanowego, miedziowego i chlorowego.

8. Sformułować (str. 324, 336), rugowanie jodu bromem i bromu chlorem (str. 332).

9. Sformułować (str. 312) reakcje zobojętniania na str. 313-4.

10. Co zawierają twierdzenia, że nadtlenki są solami i że nadtlenek wodoru jest słabym kwasem?

11. Sformułować według schematu na str. 319 i szczegółowo przedyskutować reakcję (a) nadtlenku sodowego i kwasu solnego (str. 319), (b) wodorotlenku barowego i kwasu siarkowego.

12. Rozcieńczone roztwory chromianu potasowego  $K_2CrO_4$  i chlorku chromowego  $CrCl_3$  znajdują się w dwóch różnych próbkach. Do każdej dodano kilka kropel chlorku barowego. Dlaczego oba roztwory dają różne reakcje? Sformułować, co zajdzie w obu wypadkach?

13. Ani chlorek metylu  $CH_3Cl$ , ani kwas trójchlorooctowy nie dają osadu z roztworem azotanu srebrowego. Czego to dowodzi?

14. Każda z czterech szerokich szklanych rurek została w następujący sposób urządzona. Dolny koniec zamknięto szczelnie korkiem gumowym z dwoma otworami, przez które przechodzą elektroda i wąska rurka z korkiem. Górny koniec zatknięto również korkiem, przez który przechodzi luźno długa wąska rurka, ochraniająca drugą elektrodę, oraz lejek do napełniania rurki. Cztery rurki umocowano na desce pionowo jedną obok drugiej i każdą z nich połączono ze źródłem prądu i lampą sygnalizującą (str. 269). Następnie napełniono rurki normalnymi roztworami (a) kwasu solnego (b), kwasu octowego (c) wodorotlenku sodowego (d), wodorotlenku amonowego. Co można zauważyć, gdy po włączeniu prądu wszystkie elektrody górne znajdują się blisko wierzchołków rurki? Wyjaśnić, co można zauważyć, gdy górne elektrody w (b) i (d) zostały spuszczone na dół? Wyjaśnić.

15. Zaczepnięto z każdej rurki w ćwiczeniu 14 po połowie roztworu. Część zaczepniętą z (c) dodano do (a), a część z (d) dodano do (b). Jakiej zmianie ulegnie przewodnictwo roztworów w (a) i (b). Wyjaśnić, szczegółowo formułując reakcje.

16. Jakiej objętości 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego wymaga zobojętnienie (a) 10 cm<sup>3</sup> 0,01 N kwasu solnego, (b) 10 cm<sup>3</sup> 0,1 N kwasu octowego? Który z roztworów obydwu kwasów zawiera większe stężenie jonu wodorowego (str. 288)? Jak można uzgodnić tę odpowiedź z wynikami, dopiero co otrzymanymi?

17. Czy poprawnie jest nazywać 10 N roztwór kwasu octowego w wodzie mocnym roztworem, a 0,01 N roztwór kwasu solnego roztworem słabym? Uzasadnić, a w razie braku zgody na powyższe nazwy zaproponować inne.

18. Obliczyć stężenie jonu-wodorowego w zupełnie czystej wodzie w 25°, przyjmując, że ułamek zjonizowany wody wynosi  $2,01 \times 10^{-9}$  (str. 294). (Litr wody w 25° zawiera  $997,1/17,016 = 55,3$  moli. Stężenie  $H^+$  wynosi więc  $55,3 \times 2,01 \times 10^{-9} = 1,10 \times 10^{-7}$ ).

19. Czy stężenie jonu wodorowego w czystej wodzie wzrasta, czy też maleje ze wzrostem temperatury? (Wskazówka: zastosować prawo Le Chatelier'a do równania na str. 313).

20. Na podstawie danych rozpuszczalności, zawartych w tablicy na wewnętrznej okładce, obmyśleć dwa inne, niż na str. 308 doświadczenia, żeby zmieszanie dwu rozpuszczalnych soli doprowadziło do strącenia się obu produktów podwójnej wymiany. Sformułować szczegółowo oba przypadki.

21. Czy poprawnie jest mówić, że reakcja, która zachodzi, gdy cynk umieścimy w roztworze siarczynu miedziowego, polega na przeniesieniu ładunków dodatnich z jonów miedziowych na atomy cynku, wywołanem większym powinowactwem cynku do elektryczności dodatniej? Opisać tę reakcję na zasadzie elektronów (str. 324-5).

22. Chlorek rtęciowy jest solą, ulegającą bardzo łatwo dysocjacji przy ogrzaniu; chlorek sodowy jest znacznie trwalszy. Dlaczego zatem chlorek sodowy jest daleko więcej zjonizowany w roztworze (str. 293)?

---

## ROZDZIAŁ XX.

### RODZINA CHLOROWCÓW.

Pierwiastki, o ile można sądzić z dotąd opisanych szczegółowo, lub tylko wspomnianych, podzielić się dadzą na dwie grupy—pierwiastki metaliczne czyli dodatnie, jak sód, cynk i magnez, i niemetaliczne, czyli pierwiastki ujemne, jak tlen, chlor i siarka. Pierwsze dają jony dodatnie, jak  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , drugie dają jony ujemne jak  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^-$ . Wodór tworzy jedyny wyjątek z niemetalu, dając jon dodatni  $\text{H}^+$ .

**Naturalne rodziny pierwiastków.** Mamy proste sposoby dalszego podziału pierwiastków w obrębie każdej, z obu wymienionych wyżej grup. Możemy umieszczać razem pierwiastki o podobnym chemicznym zachowaniu się. Tak np. wśród pierwiastków dodatnich jednowartościowych podobne są do siebie bardzo w swych reakcjach sód i potas, a znowu wśród dwuwartościowych cynk i magnez. Także tlen i siarka należą do jednej grupy, a chlor, brom, jod i fluor do innej. Tego rodzaju grupy nazywamy *naturalnymi rodzinami* pierwiastków. Ostatnią grupę zwiemy rodziną *chlorowców*, od głównego jej przedstawiciela, lub *halogenami*, od greckiego tworzące sole, gdyż pierwiastki te, łącząc się z sodem, dają substancje, podobne do zwykłej soli. Zwyczajnie pierwiastki, należące do jednej rodziny, oraz odpowiednie ich związki, podobne są do siebie pod wielu względami, a zarazem wykazują interesujące stopniowanie własności.

Pierwiastkami, którym poświęciliśmy jak dotąd najwięcej uwagi, były tlen, wodór i chlor. Jeśli przypomnimy sobie chemiczne własności i stosunki tych pierwiastków, będziemy musieli uznać fakt, że każdy z nich posiada wiele odmienne własności. Gdyby wszystkie inne pierwiastki różniły się równie znacznie od siebie, jak te trzy, studjum ich chemicznych stosunków byłoby nudne i nużące, gdyż pozbawieni byłibyśmy zadowolenia z wyszukiwania podobieństw, a pierwiastki nie dałyby się ugrupować. W rzeczywistości jednak przekonujemy się, że pierwiastki można układać grupami. W jednych grupach podobieństwa są wyraźniejsze, w innych słabsze. Obecna grupa należy do pierwszej kategorii i może zatem stanowić dobry początek w pracy wykrywania stosunków między pierwiastkami i klasyfikowaniu faktów chemji opisowej.



B R O M  $\text{Br}_2$ .

Pierwiastek brom odkryty został przez Balard'a w 1826 r. i nazwany tak od przykrego swego zapachu (greckie, smród).

**Otrzymywanie.** Pokłady soli i źródła słone w Cheshire, w Stassfurtie w Niemczech, w Michigan, Ohio, Zach. Wirginji i Connecticut<sup>1)</sup> zawierają nieco bromków, obok wielkich ilości soli zwykłej. Gdy przeważną część ostatniej wydzielimy przez odparowanie i krystalizację, bromki sodu i magnezu jako bardziej rozpuszczalne, gromadzą się w lugu macierzystym.

Brom można uwolnić drogą elektrolizy na elektrodzie dodatniej (por. str. 213), zwyczajnie jednak stosuje się do tego celu proces chemiczny.

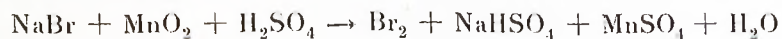
Jedną metodą stosuje rozpuszczanie chloru gazowego we wspomnianym wyżej lugu macierzystym. Chlor ruguje brom, a ten przy ogrzewaniu destyluje:



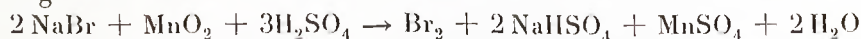
Inny proces polega na utlenianiu bromków sproszkowanym dwutlenkiem manganu w obecności kwasu siarkowego i tego sposobu można użyć w pracowni (ryc. 126).

Dwutlenek manganu redukuje się na siarczan manganawy (por. str. 215), jego tlen wiąże wodór z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na wodę, a użyty do reakcji bromek sodowy przechodzi w siarczan sodowy kwaśny (por. str. 201), brom zaś uwolnia się.

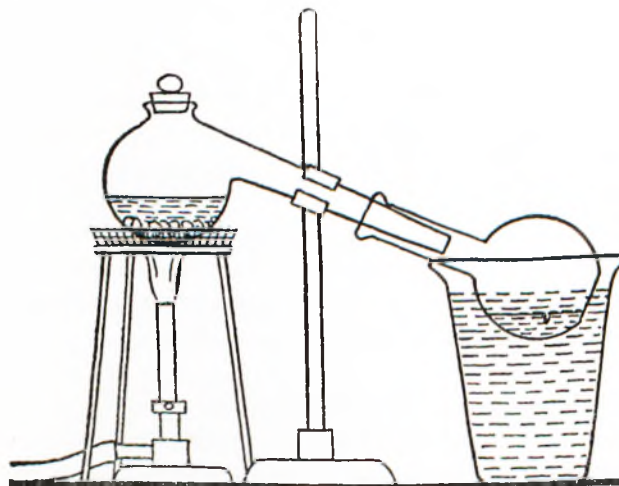
Szkiele t r ó w n a n i a :



P o u z g o d n i e n i u :



Początkujący znajdzie niewątpliwie pewną trudność, próbując o własnych siłach uzgodnić powyższe równanie, gdyż metody poprzednio zalecone (str. 64) nie łatwo dadzą się zastosować do reakcyj, w których bierze udział większa ilość substancji wyjściowych, lub tworzy się kilka produktów, a szczególnie, gdy (jak w danym przypadku) w ciągu reakcji zachodzą także zmiany wartościowości niektórych pierwiastków. Reguły, które będą mu



Ryc. 126. Otrzymywanie bromu.

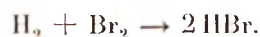
<sup>1)</sup> Oraz Rabka, Rymanów (przep. tłum.).

pomocne przy układaniu bardziej złożonych równań, podamy w rozdziale następnym.

**Własności fizyczne.** Brom jest cieczą barwy ciemno-czerwonej z odcieniem brązowym, a jego para tej samej barwy, posiada w oń dusząca. Wrzce w  $59^{\circ}$ , i nawet w zwykłej temperaturze posiada wysoką prężność pary (150 mm w  $18^{\circ}$ ); stąd też zostawiony na otwartym powietrzu szybko wyparuje. Oziębiony tworzy czerwone, igielkowate kryształy, które topią się w  $-7,3^{\circ}$ . Dość obficie rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór około 3,2% (woda-bromowa), a bardzo dobrze rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Gęstość pary odpowiada wzorowi  $\text{Br}_2$ .

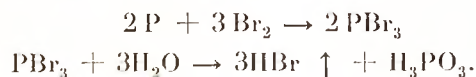
Pracować należy z bromem bardzo ostrożnie, gdyż wylany na skórę niszczy tkanki, a rany, stąd pochodzące, ulegają bardzo łatwo zakażeniu. Oparzenia wywołane bromem lub stężonymi kwasami należy natychmiast zmyć wodą, potem splókać roztworem kwaśnego węgla sodowego, a następnie powlec je grubo wazeliną, lub maścią kwasu borowego z lanoliną, by ochronić je przed zakażeniem.

**Własności chemiczne.** Strumień palącego się wodoru pali się dalej w parze bromu, dając bromowodór, gaz, który dymi w wilgotnym powietrzu, jak chlorowodór:



Wiele metali, wrzuconych do pary bromu w postaci proszku lub cienkich listków, łączy się bezpośrednio z bromem, dając bromki. Reakcje te podobne są do reakcji z chlorem, lecz mniej gwałtowne. Niektóre z niemetalu, jak fosfor i arsen, palą się w parze bromu.

**Bromowodór HBr. Otrzymywanie.** Wodór i brom w stanie pary łączą się z sobą znacznie trudniej, niż wodór z chlorem. Strumień czystego bromowodoru najłatwiej otrzymać, zwilżając sproszkowany czerwony fosfor wodą i puszczając następnie na tak otrzymaną papkę brom kroplami (Ryc. 127). Celem pochłaniania par bromu, porwanych przez gaz, przepuszcza się go przez rurkę — *U*, napełnioną suchym czerwonym fosforem, zmieszany z grubo po-tłuczonym szkłem, lub paciorkami szklanymi:



Brom łączy się w pierwszej fazie reakcji energicznie z fosforem na trójbromek fosforu, który bezzwłocznie ulega hydrolizie (por. str. 203) pod działaniem wody. Kwas fosforowy pozostaje rozpuszczony w wodzie w kolbie.

Gdy pożądanym jest roztwór gazu, dołącza się drugą *U* — rurkę, zawierającą wodę. W przeciwnym razie, można gromadzić gaz w słoju przez wyparcie powietrza do góry.

Możnaby mniemać, że najdogodniejszy sposób otrzymania tego związku

będzie podobny do tego, jaki użyto do otrzymania chlorowodoru, a mianowicie działanie stężonego kwasu siarkowego na jakiś bromek, np. bromek potasowy ( $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{KHSO}_4$ ). Okazuje się, że istotnie zrazu wydziela się bezbarwny gaz, który silnie dymi na powietrzu, tak samo jak chłowodór, i jest rzeczywiście żadaną substancją. Lecz prawie bezpośrednio potem gaz nabiera żółtawego odcienia i stwierdzamy, że równocześnie utworzył się wolny brom. Gdy cały gaz jeszcze dokładniej zbadamy, wykryjemy w nim także dwutlenek siarki. Nie można więc otrzymać tą drogą bromowodoru, wolnego od zanieczyszczeń.

Łatwo można wysledzić pochodzenie bromu i dwutlenku siarki, które komplikują tu reakcję chemiczną. Bromowodór jest mniej trwałym związkiem od chlorowodoru i jego wodór może ulec znacznie łatwiej usunięciu działaniem substancyj, zawierających tlen, niż wodór z chlorowodoru. W obecnym przypadku, działa jako czynnik utleniający kwas

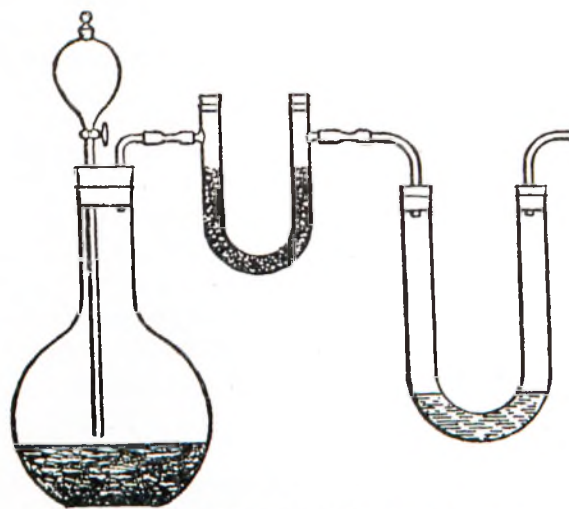
siarkowy, oddając tlen, dwutlenek siarki i wodę i chociaż nieco bromowodoru uchodzi z mieszaniny, nie uległszy utlenieniu, zmieszany on jest jednak z wielką ilością wolnego bromu i dwutlenku siarki:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2$ . Reakcja ta może jednak posłużyć do rozpoznania bromków, dzięki barwie pary bromu, oraz dymieniu powstałego bromowodoru.

Ponieważ wszystkie kwasy rozkładają wszystkie sole w większym lub mniejszym stopniu (str. 266), możnaby przeto otrzymać czysty bromowodór przez zastosowanie kwasu, który z trudnością odszczepia tlen, a więc np. kwasu fosforowego ( $\text{KBr} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Mała jednak rozpuszczalność soli w stężonym kwasie fosforowym utrudnia reakcję (str. 254) i sprawia, że wydzielanie gazu odbywa się bardzo wolno.

W związku z obecnym tematem, dotyczącym metod otrzymywania, musimy przestrzec studenta, że metoda skuteczna na papierze, nie koniecznie musi być dobrą w praktyce. Na każdym kursie spotyka się takich uczestników, którzy obstają przy otrzymywaniu bromowodoru lub jodowodoru w następujący sposób:



Mniemanie o skuteczności takiej metody ma swe źródło w myśli, że skoro chlor może rugować w związku brom, jak wyraża to reakcja



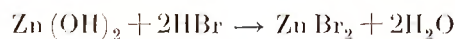
Ryc. 127. Otrzymywanie bromowodoru.

ten sam schemat powinien zachować swą moc także w przypadku chlorowodorów. Lecz zapomina się o dwóch rzeczach. Po pierwsze, że tylko wolny chlor może rugować brom, a w równaniu (1) nie mamy wolnego chloru. Po drugie, że chociaż nawet reakcja (1) w pewnym stopniu zachodzi, to jednak jest ona jako typowa wymiana podwójną reakcją odwracalną. Tego rodzaju reakcję możemy doprowadzić do końca, jedynie przez oddzielenie jednego z produktów jako gazu, osadu, lub niezjonizowanej substancji. Drugi i trzeci sposób nie są przydatne w danym przypadku, gdyż wszystkie substancje są bardzo łatwo rozpuszczalne i silnie zjonizowane w wodzie. Co się zaś tyczy metody pierwszej, to zapewne, gotując roztwór, otrzymamy nieco bromowodoru, który przedestyluje, lecz będzie zmieszany z chlorowodorem, który też jest lotny. A zatem reakcja (1), jako metoda otrzymania czystego bromowodoru, jest absolutnie bezużyteczna.

**Fizyczne własności bromowodoru.** Bromowódor jest gazem bezbarwnym, o ostrej woni. Jest on dwa i pół razy cięższym od powietrza (ciężar cząsteczkowy 81). Łatwo daje się skroplić (p. wrz.—69°). Niezmiernie łatwo rozpuszcza się w wodzie, i w zetknięciu z wilgotnem powietrzem kondensuje parę wodną na mgłę, złożoną z ciekłych cząstek. Podczas destylacji, roztwór jego w wodzie zachowuje się podobnie, jak roztwór chlorowodoru (str. 204). Utraca głównie albo wodę, albo bromowódor, zależnie czy jest rozcieńczony, czy bardzo stężony, aż wreszcie poczyna destylować kwas o stałym punkcie wrzenia (12° przy 760 mm ciśnienia), zawierający 48% bromowodoru. Czysty bromowódor tak gazowy, jak ciekły, nie przewodzi elektryczności.

**Własności chemiczne bromowodoru.** Chemiczne własności bromowodoru podobne są do własności chlorowodoru (str. 205). Jest on nieco mniej trwały i zaczyna wyraźnie dysocjować na składniki około 800°. Bezwodny nie jest kwasem (p. niżej). W stanie gazowym reaguje gwałtownie z chlorem, wytwarzając chlorowódor i wolny brom  $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Br}_2$ . Reakcja ta wydziela wiele ciepła.

**Własności chemiczne kwasu bromowodorowego.** Roztwór bromowodoru w wodzie jest kwasem aktywnym (p. str. 317). Przewodzi on prąd elektryczny doskonale. W zetknięciu z czynnymi metalami, oraz tlenkami i wodorotlenkami metali, zachowuje się ściśle jak kwas solny (str. 205). W pierwszym wypadku uwalnia się wodór i tworzy się bromek metalu. W dwóch innych wypadkach wytwarza się woda obok bromków metali. Na przykład:



Jako kwas, wchodzi kwas bromowodorowy w podwójną wymianę z zasadami i solami. Z solą srebra np. daje kremowo zabarwiony, nierozpuszczalny, osad bromku srebra:



Woda chlorowa dodana do roztworu jakiegoś bromku, ruguje brom, dający się łatwo rozpoznać po swem brązowym zabarwieniu (próbą rozpoznawczą na bromki):





Kilka kropel dwusiarczku węglowego po wyklóceniu z mieszaniną, opada na spód, porywając z sobą czerwony brom w postaci bardziej stężonej, łatwo dostrzegalnej (por. str. 195).

Utleniające czynniki, jak dwutlenek manganu  $MnO_2$ , również uwalniają brom z kwasu bromowodorowego (por. str. 214).

**Użytek ze związków bromu.** Brom wyrabiają na wielką skalę w Niemczech i Stanach Zjednoczonych. Stosuje się go do wyrobu bromku potasu i innych bromków. Ostatnie, używane są w medycynie, jako środki uspokajające, oraz do strącania bromku srebrnego przy wyrobie filmów fotograficznych i płyt. Wielkich ilości bromu używa się również do wytwarzania produktów pośrednich, mających zastosowanie przy wyrobie barwników organicznych.

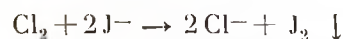
#### J O D $J_2$ .

**Występowanie.** Wszystek jod otrzymywano pierwotnie z wodorostów morskich (kelp), których pewne gatunki przyswajają związki organiczne jodu, jako pokarm. Wodorosty morskie po wysuszeniu praży się w zamkniętych retortach. Wyprażona pozostałość zawiera jodek sodowy obok wielkich ilości węglanu sodowego i węgla. Według ulepszonej metody, wylugowuje się z kelpu związki jodowe, a z pozostałości uzyskuje się jeszcze pewien gatunek żelatyny zwanej algina.

Większą część dzisiejszego zapasu jodu otrzymuje się z jodanu sodowego  $NaJO_3$ , stanowiącego około 0,2% surowej saletry chilijskiej.

**Otrzymywanie.** Metody, służące do otrzymywania jodu z jodków, są ściśle te same, co dla bromu z bromków.

We Francji stosuje się do wyparcia jodu chlor



Osad jodu oddziela się od roztworu przez wyciśnięcie.

W Anglii miesza się jodek z dwutlenkiem manganu i kwasem siarkowym i ogrzewa:



Para jodu kondensuje się na zimnych powierzchniach nie jako ciecz, lecz jako krystaliczne ciało stałe. Destylacja, dająca od razu produkt stały, zwie się *sublimacją*. Surowy jod oczyszcza się przez powtórzną sublimację.

**Własności fizyczne.** Jod (g r e e k i e, f i o l e t) jest substancją stałą, barwy czarnej (c. g. 5), krystalizującą w płytkach układu rombowego. Topi się w  $114^\circ$ , wrze w  $184^\circ$ . Para posiada barwę fioletowo-czerwoną a przy mocniejszym ogrzaniu ciemno-niebieską (p. nast. ustęp).

Jod bardzo mało rozpuszcza się w wodzie (około 1:6000), a roztwór ma ledwo dostrzegalny odcień słomkowy. Jod znacznie łatwiej rozpuszcza się

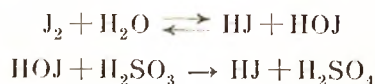
w dwusiarczku węgla (str. 174) i w chloroformie, dając roztwory fioletkowe. W alkoholu daje roztwór brązowy, przyczem znajduje się tam w stanie luźno związanym, nie zaś tylko rozpuszczonym. Wodny roztwór jodku potasu, jodoworu, lub jakiegoś innego jodku, posiada również własność rozpuszczania znacznych ilości jodu. Tę niezwykłą rozpuszczalność tłumaczy tworzenie się określonych związków w reakcji odwracalnej (jak  $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ ).

Zachowanie się wolnego jodu względem skrobi stanowi czułą reakcję rozpoznawczą dla obu substancyj (p. str. 4). Np. jasno-żółty roztwór po dodaniu zawiesiny skrobiowej, wytwarza ciemno-niebieską barwę. Ta niebieska substancja nie jest chemicznym związkiem, lecz koloidalną zawiesiną skrobi, która zaadsorbowała jod (p. str. 173).

**Własności chemiczne.** Ciężar cząsteczkowy jodu, oznaczany na podstawie gęstości pary, wynosi w obrębie temperatur od punktu wrzenia aż do  $700^{\circ}$ —253,8. Cząsteczka jodu składa się więc z 2 atomów, gdyż ciężar atomowy jodu wynosi 126,92. Powyżej  $700^{\circ}$ , gęstość pary zmniejsza się szybciej, niż wynikałoby z prawa Charles'a, a w  $1700^{\circ}$  ciężar cząsteczkowy, spada do 127 (p. str. 169). W miarę więc ogrzewania pary, coraz większy procent cząsteczek rozpada się, póki rozkład nie stanie się zupełny. Przy oziębianiu, jak to ma miejsce przy wszystkich dysocjacjach, atomy łączą się znowu na cząsteczki. Jest to najbardziej godny uwagi przypadek, w którym mamy do czynienia z jednoatomową i dwuatomową postacią tego samego pierwiastka. Ciepło, wydawane przy łączeniu się atomów na cząsteczki, jest bardzo znaczne ( $2J \rightleftharpoons J_2 + 28500$  kal.), i dowodzi, że chemiczne łączenie się atomów identycznej natury może być równie gwałtowne, jak dwu atomów chemicznie różnych substancyj. Ciepło łączenia wodoru atomowego (str. 166) jest jeszcze większe ( $2H \rightleftharpoons H_2 + 90000$  kal.). W obu wypadkach, zgodnie z prawem Van't Hoffa (str. 257), podwyższenie temperatury powiększa dysocjację, ponieważ ten właśnie proces pochłania ciepło.

Jod łączy się z wodorem bardzo wolno nawet przy ogrzaniu. Łączy się bezpośrednio także z pewnymi niemetalami i większością metali. Z białym fosforem reakcja zachodzi samorzutnie bez pomocy ciepła. Zarówno chlor, jak i brom, rugują jod z jego związków z wodorem i metalami ( $2HI + Br_2 \rightarrow 2HBr + I_2$ ).

Jod, rozpuszczony w wodzie, tworzy podobnie jak chlor, czynnik utleniający, choć znacznie słabszy. Powstający przy tem w drobnych ilościach kwas podjodawy, zamienia kwas siarkawy w kwas siarkowy:



W chemji analitycznej roztwór jodu w jodku potasowym o znanej zawartości jodu (roztwór wzorcowy) służy do oznaczenia ilości substancji, dającej się utlenić, obecnej w danej próbce. Ilość tę wyznacza się z objętości mianowa-

nego roztworu jodu, która dodana z biurety, odbarwia się (p. str. 315). Metoda ta, znana jest jako *jodometria*.

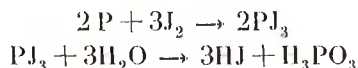
**Bezpośrednie łączenie się wodoru z jodem.** Wspomniane wyżej, wolne łączenie się jodu z wodorem, dające jodowodór, jest reakcją odwracalną:



Innymi słowy, czy rurkę napełnimy jodowodorem, czy równymi ilościami pierwiastków w należyтым stosunku ciężarowym, zawsze, o ile trzymać będziemy obie rurki w łaźni o tej samej temperaturze, zawartości rurek po upływie pewnego czasu będą identyczne (str. 250).

W 283° mieszanina wodoru i jodu daje 83% jodowodoru i 17% pierwiastków niepołączonych. W 445° zawartości jodowodoru wynosi 80% a w 508° tylko 76%. Ponieważ ilości wolnych pierwiastków wzrastają z temperaturą, wnosimy (p. str. 257), że dysocjacja związku pochłania ciepło. Zmiana ciśnienia nie narusza położenia równowagi (p. str. 252).

**Jodowodór HJ. Otrzymywanie.** Najdogodniej otrzymać gazowy jodowodór metodą, podobną do zastosowanej w przypadku bromowodoru (ryc. 127. Miesza się czerwony fosfor z jodem i puszcza na tę mieszaninę kroplami wodę:



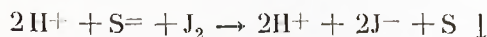
Działanie kwasu siarkowego na jodek nie daje czystego jodowodoru, mimo, że zachodzi reakcja  $\text{NaJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HJ}$  (por. str. 331). Jodowodór, znacznie mniej trwały od bromowodoru, jest jeszcze energiczniejszym czynnikiem redukującym i redukuje kwas siarkowy do siarkowodoru. Zapach ostatniego gazu występuje wyraźnie, gdy zwilżymy jodek kwasem siarkowym.



Po ogrzaniu próbkówki zauważyć można fioletową parę jodu. Reakcja ta stanowi zarazem grubszą próbę rozpoznawczą na jod.

Sproszkowany jodek sodowy, ogrzewany ze stężonym kwasem fosforowym (p. str. 331), wydziela bardzo wolno czysty jodowodór:  $\text{NaJ} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HJ} \uparrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Dawniej tej reakcji używano do otrzymywania jodowodoru.

W razie, gdy potrzebnym jest roztwór jodowodoru w wodzie, nie zaś sam gaz, stosuje się często inną metodę otrzymywania. Sproszkowany jod zawieszony w wodzie i wprowadza strumień siarkowodoru. Jod zwolna rozpuszcza się i redukuje jon siarkowy  $\text{S}^{=}$ , powstający z rozpuszczonego  $\text{H}_2\text{S}$  w wodzie. Siarka wydziela się w postaci delikatnego proszku i tworzy się roztwór jodowodoru (kwas jodowodorowy) zgodnie z równaniem:

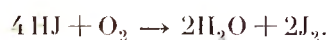


Roztwór uwalnia się od osadu siarki przez odsączenie i zagęszcza przez oddestylowanie wody do 57% kwasu jodowodorowego.

Teoria ostatniej metody zasługuje na bliższą uwagę. Widzimy, że jod nie okazujący wielkiej tendencji do łączenia się z wolnym wodorem, staje się zdolnym do rozłożenia związku, zawierającego wodór i zawładnięcia tym pierwiastkiem. Zdolność w tym kierunku zawdzięcza faktowi, że wielka ilość ciepła, wydzielana przy rozpuszczaniu jodowodoru w wodzie, zamienia endotermiczną reakcję w układzie gazowym, na egzotermiczną w roztworze wodnym. W obecności wody łatwo zachodzi reakcja w kierunku odwrotnym. W obecności wody jednak, wielkie ciepło rozpuszczania (str. 184) jodowodoru (+ 49200 kal), przewyższa znacznie ciepło, pochłonięto w przemianie chemicznej, i reakcja w całości przebiega z wydzielaniem ciepła.

**Własności fizyczne jodowodoru.** Jodowodór jest gazem bezbarwnym, o ostrej woni. Jego ciężar cząsteczkowy wynosi 128; jest on więc znacznie cięższym od powietrza, którego ciężar cząsteczkowy równa się średnio 28,955 (str. 156). Nie przewodzi elektryczności ani w stanie gazowym, ani w skroplonym. Niezmiernie obficie rozpuszcza się w wodzie tak, że w 10<sup>o</sup> — 30 gramów wody rozpuszcza 70 gramów gazu. Roztwór wodny zachowuje się podobnie jak roztwór chlorowodoru i bromowodoru (p. str. 204). Mieszanina o stałym punkcie wrzenia destyluje w 127<sup>o</sup> (przy 760 mm) i zawiera 57% jodowodoru.

**Własności chemiczne jodowodoru.** Jodowodór jest najmniej trwałym z chlorowodorów. Ogrzany zaczyna w 180<sup>o</sup> rozkładać się dostrzegalnie na swe składniki. Dzięki łatwości, z jaką odszczepia wodór, pali się w tlenie,



Przy zmieszaniu z chlorem, zachodzi wśród błysku światła gwałtowna reakcja, podlegająca na wydzieleniu się jodu i utworzeniu chlorowodoru:

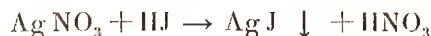


Brom w postaci pary ruguje również jod z jodowodoru.

**Własności chemiczne kwasu jodowodorowego.** Roztwór wodny jodowodoru zachowuje się pod wieloma względami podobnie jak kwas solny i bromowodorowy. Naprzykład z czynnikami utleniającymi, jak dwutlenek manganu, daje łatwo wolny jod, podobnie jak tamte dwa (str. 215, 333) dają wolny chlor i brom. Tu jednak utlenienie zachodzi bez porównania łatwiej tak, że nawet wywiera je zwolna tlen atmosferyczny, skutkiem czego kwas jodowodorowy wystawiony na działanie powietrza, zabarwia się na brązowo ( $\text{O}_2 + 4\text{HJ} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$ ).

Z powodu łatwości, z jaką jodowodór utracą wodór, używa się go często w chemji, jako czynnika redukującego.

Jon-jodowy, zawarty w kwasie jodowodorowym, daje z wszystkimi solami srebra, osad nierozpuszczalnego żółtego jodku srebra  $\text{AgJ}$ :



Woda chlorowa lub bromowa, dodana do roztworu kwasu jodowodorowego, lub jakiegóś innego jodku, ruguje jod:





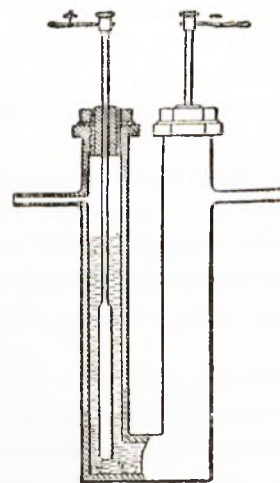
Wolny jod nawet, gdy jest obecny w drobnych ilościach, można wykryć wyklócając ciecz z kilkoma kroplami dwusiarczku węgla. Powstaje wówczas fioletowy roztwór jodu. Jeszcze czulszą reakcję rozpoznawczą otrzymuje się przez dodanie kropli rozcieńczonego kleiku skrobiowego, który zabarwia się od wolnego jodu na ciemno niebiesko (p. str. 334). Można też użyć tu bibuły, napojonej kleikiem skrobi i wysuszonej, którą zwilżamy następnie kroplą roztworu, zawierającego wolny jod (papierki skrobiowe).

**Zastosowanie jodu i jego związków.** Alkoholowy roztwór jodu (jodyna) naniany na skórę, usuwa spuchnięcie i stan zapalny. Do podobnych celów służy *jodoform*  $\text{CHI}_3$ , ciało stałe. *Jodytyryna* znowu, jest organicznym związkiem, zawartym w gruczole tarczowym człowieka i zwierząt. Wyciąg z gruczolów tarczowych owiec (thyroxina) stosuje się z wielkim powodzeniem w przypadkach zwyrodnienia, na tle niedorozwoju tego gruczolu (kretynizm). W medycynie używa się również jodku potasowego, a mianowicie do usuwania skrzepów krwi, np. w oku. Jodek srebrowy znajduje się na kliszach i niektórych papierach fotograficznych.

#### FLUOR $\text{F}_2$ .

Omówienie tego pierwiastka powinno było ze względów logicznych poprzedzać chlor, gdyż jest to pierwiastek najbardziej czynny z rodziny chlorowców. Chlorem zajęliśmy się jednak wcześniej dlatego, że związki jego są bardziej znane. Fluor występuje w przyrodzie głównie w mineralu *fluorycie* (fluorek wapniowy)  $\text{CaF}_2$ , w *kryolicie*, podwójnym fluorku glinu i sodu  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  i w *apatycie*. Drobne jego ilości znajdują się również w kościach (zwłaszcza w zębach).

**Otrzymywanie.** Przy ogrzewaniu kwasu fluorowodorowego z dwutlenkiem manganu utlenianie nie zachodzi i wolny fluor nie wydziela się. Przez długie lata wszelkie wysiłki wyodosobnienia tego pierwiastka zawodziły. Rozumiano dobrze, że powodem tych niepowodzeń jest wielka chemiczna aktywność fluoru, która w wyższym stopniu, niż u innych chlorowców, utrudnia wydzielenie go z wszelkich związków. Otrzymał go wreszcie Moissan (1886) przez elektrolizę bezwodnego fluorowodoru, który jest cieczą poniżej  $19^\circ$ . Przyrząd (ryc. 128) zbudowany był z miedzi, która po pokryciu się cienką warstwą fluorku, staje się odporną na dalsze działanie. By zmniejszyć dążność do chemicznego łączenia się, umieszczono przyrząd w mieszaninie mrożącej, utrzymującej temperaturę od  $-23^\circ$  do  $-40^\circ$ . Elektrody sporządzono ze stopu platyny z irydem, jedynego materiału, mogącego się oprzeć działaniu fluoru. Ponieważ fluorowódór po-



Ryc. 128.  
Otrzymywanie fluoru.

dobnie jak inne chlorowco-wodory jest złym przewodnikiem elektryczności, rozpuszczono w nim dla polepszenia przewodnictwa, nieco kwaśnego fluorku potasowego  $\text{KHF}_2$ . Fluor uwalnia się na elektrodzie dodatniej, a wodór pojawia się na ujemnej.  $U$  — rurkę, po wprowadzeniu fluorowodoru, zamknięto zatyczkami z fluorytu (fluorku wapniowego), niezdołnego już oczywiście do dalszego łączenia się z fluorem. Do zbierania i badania fluoru gazowego służyły inne rury miedziane, połączone boczną rurką z głównym przyrządem i zaopatrzone w razie potrzeby w małe okienka z fluorku wapniowego. Stwierdzono, że fluor, bardzo starannie wysuszony, nie działa na czyste suche szkło.

**Własności fizyczne.** Fluor jest gazem o podobnej barwie, jak chlor, lecz nieco jaśniejszej. Gęstość jego (38) wskazuje, że cząsteczka jego jest dwuatomowa  $\text{F}_2$ . Jest gazem, najtrudniejszym z chlorowców do skroplenia. Ciekły fluor wrze w  $-187^\circ$ .

**Własności chemiczne.** Fluor łączy się ze wszystkimi pierwiastkami z wyjątkiem tlenu, chloru, azotu i pierwiastków należących do rodziny helu, a czyni to w wielu przypadkach tak gwałtownie, że łączenie odbywa się samorzutnie bez użycia ciepła zewnętrznego. Z metali najmniej ulegają jego działaniu platyna i złoto w stanie suchym. Z wodorem łączy się wybuchowo w zwykłej temperaturze, bez pomocy światła. Po wprowadzeniu kropli wody do rurki z fluorem, tlen wody (pary wodnej) ulega natychmiastowemu wyrugowaniu przez fluor i rura napęlnia się ciemno-niebieskim gazem, ozonem (p. str. 344)

$$3\text{F}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{F}_2 + \text{O}_3.$$

Fluor ruguje chlor z chlorowodoru równie łatwo, jak chlor ruguje brom, lub jod z odpowiednich związków.

**Otrzymywanie fluorowodoru  $\text{H}_2\text{F}_2$ .** Czysty suchy fluorowodor najłatwiej otrzymać przez ogrzewanie kwaśnego fluorku potasowego  $2\text{KHF}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$ . Do zwykłych jednak celów wystarcza roztwór wodny. Zwyczajnie traktuje się sproszkowany fluorek wapniowy stężonym kwasem siarkowym i mieszaniną destyluje z retorty platynowej, lub ołowianej:



Ulatniający się fluorowodor chwyta się do wody destylowanej. W ten sposób otrzymany kwas fluorowodorowy można przechowywać w flaszках ołowianych, kauczukowych lub parafinowych, szkło bowiem reaguje z kwasem fluorowodorowym z wielką szybkością (patrz niżej).

**Własności fizyczne fluorowodoru.** Parę fluorowodoru można skroplić na bezbarwną ciecz, wrzącą w  $19,4^\circ$ . Z powodu wielkiej rozpuszczalności w wodzie, fluorowodor dymi silnie w wilgotnym powietrzu. Gęstość pary poniżej  $40^\circ$  odpowiada wzorowi  $\text{H}_2\text{F}_2$ , lecz w wyższej temperaturze zachodzi stopniowo dysocjacja na  $\text{HF}$ .

**Asocjacja.** Wiele substancyj składa się podobnie jak fluorowodor z cząsteczek, które są wielokrotnościami możliwie najprostszej cząsteczki. Pary np. kwasu octowego mają w punkcie wrzenia wzór  $(\text{HCO}_2\text{CH}_3)_2$ , siarki w wysokich temperaturach  $\text{S}_2$  (str. 169) w niższych natomiast stanowią mieszaninę  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_6$  i  $\text{S}_8$ . To są *pary zasocjowane*.

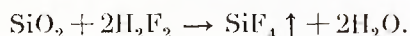
Są też *ciecze zasocjowane*. Kwas siarkowy np., i kwas azotowy, są w stanie ciekłym złożone z agregatów bardziej złożonych, niż  $\text{H}_2\text{SO}_3$  i  $\text{HNO}_3$ . Woda jest w istocie  $(\text{H}_2\text{O})_2$  lub nawet  $(\text{H}_2\text{O})_3$ , choć jej para jest  $\text{H}_2\text{O}$  (str. 179). We wszystkich tych przypadkach zachodzi ze wzrostem temperatury dysocjacja na cząsteczki prostsze.

Wiele jednak substancyj posiada wzory, które są wprawdzie wielokrotnościami najprostszych, lecz ze wzrostem temperatury nie okazują tendencji do stopniowej dysocjacji na odpowiednie najprostsze cząsteczki. Acetylen np. jest  $\text{C}_2\text{H}_2$  we wszystkich temperaturach, a kwas octowy, choć jest zasocjonowany na  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$  w punkcie wrzenia, nigdy nie staje się prostszy niż  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  w jakiegokolwiek temperaturze.

Gdy jakaś substancja zmienia się nagle w inną substancję o ciężarze cząsteczkowym podwójnym lub potrójnym, jak np., gdy aldehyd mrówkowy  $\text{CH}_2\text{O}$  — lotna ciecz — zmienia się w para-aldehyd  $(\text{CH}_2\text{O})_2$ , ciało krystaliczne, zjawisko takie zwie się nie asocjacja, lecz polimeryzacja.

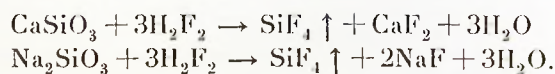
**Własności kwasu fluorowodorowego.** Wodny roztwór kwasu fluorowodorowego ma wszystkie własności kwasu średniej mocy (p. str. 294). Metale, jak cynk i magnez, reagują z kwasem fluorowodorowym z wydzieleniem wodoru (str. 317). Reakcja jest mniej gwałtowna, niż z innymi kwasami chlorowcowymi. Kwas reaguje z tlenkami i wodorotlenkami metali, tworząc fluorki (str. 206). Główna różnica, jaką wykazuje w porównaniu z innymi kwasami chlorowcowymi, jest tego rodzaju, że musimy przyznać mu wzór  $\text{H}_2\text{F}_2$ . Możemy bowiem jeden, lub dwa wodory w jego cząsteczce, zastąpić metalem. Tak np., jedną z najpospolitszych soli kwasu fluorowodorowego jest wspomniany wyżej kwaśny fluorek potasowy  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{KHF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Pod tym względem kwas fluorowodorowy zbliża się do kwasu siarkowego i innych kwasów, zawierających więcej niż jedną jednostkę wodorową, dającą się zastąpić. Odmienne niż inne kwasy chlorowcowe, kwas fluorowodorowy daje z wielką łatwością *sole kwaśne*.

Najbardziej uderzającą własnością kwasu fluorowodorowego jest to, że łatwo reaguje z dwutlenkiem krzemu  $\text{SiO}_2$ , dając gazowy cztero-fluorek krzemu, i wodę



Żaden inny kwas nie jest zdolny reagować w ten sposób z tlenkiem typowego niemetalu. W istocie, we wszystkich innych przypadkach tego rodzaju (np.  $\text{SiCl}_4$ ) woda rozkłada związek chlorowca (hydroliza) i reakcja przebiegu w kierunku odwrotnym.

Szkło, wyrabiane zwykle przez stopienie węgla sodowego, węgla wapniowego i piasku (dwutlenku krzemu), jest mieszaniną krzemianów wapnia i sodu, i ulega szybkiemu rozkładowi pod wpływem kwasu fluorowodorowego. Przebieg tej reakcji przedstawiają następujące dwa równania:





Wszystkie inne krzemiany rozkładają się w ten sam sposób. Czterofluorek krzemu uchodzi. Fluorki wapnia i sodu są ciałami stałymi, które rozpadają się na proszek, lub rozpuszczają się. W ten sposób szkło ulega zupełnemu rozkładowi. Para kwasu fluorowodorowego, wytworzona w sposób wyżej opisany z fluorku wapniowego, umieszczonego na miseczce ołowianej, służy do nagryzania szkła. Powierzchnię szkła pokrywa się parafiną dla zabezpieczenia jej przed działaniem pary, a następnie ostrą szpilką usuwa się parafinę z miejsc, które mają być wytrawione. Para w zetknięciu ze szkłem daje powierzchnię matową (*próba rozpoznawcza* na fluorki). Tą drogą wytrawia się podziałki na biuretach i innych naczyniach szklanych. Wodny roztwór, który również może być do tego celu użyty, daje gładkie wgłębienia w szkło. Kwasu fluorowodorowego *używa się* do analizy mineralów, zawierających krzemiany, na które inne kwasy często nie działają. Służy on też do oczyszczania z piasku odlewów metalowych, oraz obróbki fasad budynków granitowych i piaskowych.

#### CHLOROWCE JAKO RODZINA.

Zaleca się czytelnikowi porównać uważnie własności chlorowców i ich związków wodorowych. Okaze się wówczas, że obok uderzających podobieństw, istniejących w rodzinie chlorowców, występuje zawsze, niemal we wszystkich własnościach fizycznych i chemicznych, prawidłowe stopniowanie własności według następstwa ciężarów atomowych, mianowicie F, Cl, Br, J. Przytaczamy niżej kilka przykładów tego. Resztę powinien sobie student sam zestawić dla swej korzyści.

Barwa w stanie ciekłym: F<sub>2</sub> żółty; Cl<sub>2</sub> zielonawo-żółty; Br<sub>2</sub> brązowy; J<sub>2</sub> ciemno-fioletowy.

Punkt wrzenia: F<sub>2</sub> — 187°; Cl<sub>2</sub> — 34°; Br<sub>2</sub> 59°; J<sub>2</sub> 184°.

Działanie na wodór: F<sub>2</sub> łączy się bardzo gwałtownie na zimno; chlor tylko pod wpływem silnego światła; Br<sub>2</sub> reaguje szybko tylko przy ogrzaniu; J<sub>2</sub> nawet przy ogrzaniu łączy się wolno i niezupełnie. *Ciepło tworzenia się soli potasowych*:  $\frac{1}{2}$ K<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 118000 kal, KCl, 104300 kal; KBr 95100 kal; KJ 80100 kal.

Tablica taka bardzo ułatwia spamiętanie. W rzeczywistości jednak niekoniecznie trzeba się starać zapamiętać wszystkie własności każdego chlorowca i każdego związku chlorowca oddzielnie. Wszystkie własności bromu np. leżą pośrodku między własnościami chloru i jodu. Istotnie, gdy Liebig badał brom po raz pierwszy, uważał go za nietrwały związek chloru i jodu, i w ten sposób wypuścił z rąk sposobność zdobycia zasługi odkrycia tego pierwiastka<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Jod łączy się z chlorem tworząc dwa związki. Najlepiej znanym jest, jako czerwona, krystaliczna substancja, *chlorek jodu* JCl. *Trójchlorek* JCl<sub>3</sub>, powstaje przy użyciu nadmiaru chloru. Jod łączy się z bromem na związek JBr. Przypuszcza się też istnienie związków z fluorem JF<sub>5</sub>. Ani jeden z tych związków nie jest szczególnie trwały, a niektóre z nich rozkładają się nader łatwo.



Aktywność chlorowców, jak wynika z ich reakcji z wodorem i metalami (p. niżej potas), zmniejsza się według rosnących ciężarów atomowych. Widać to również z ich reakcji rugowania w roztworach. Znaleźliśmy mianowicie, że chlor ruguje brom z bromków, brom zaś jod z jodków. Fluor jest w stanie rugować nawet chlor z chlorków:  $2\text{Cl}^- + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^- + \text{Cl}_2$ .

Ponieważ nadto stwierdziliśmy, że chlorowce rugują siarkę z siarczków (p. str. 335) i że tlen ruguje jod z kwasu jodowodorowego, jesteśmy więc w możności ułożyć szereg aktywności dla niemetalu podobny do szeregu napięciowego (aktywności) dla metali. Szereg ten wyraża następstwo pod względem dążności, z jaką niemetale przechodzą w stan jonowy, czyli przyłączają elektrony (str. 335). Zaczynając od góry mamy następstwo: F, Cl, Br, I, S.

Ostatnim punktem godnym uwagi jest, że fluorki wykazują pod pewnymi względami osobliwe zachowanie się. Zauważyliśmy np., że fluorowodór posiada w niskich temperaturach wzów  $\text{H}_2\text{F}_2$ , a jego wodny roztwór nie jest zbyt mocno zjonizowany. Zobaczymy później, że zwyczajnie pierwsze człony rodziny pierwiastków lub związków, wykazują pewne odstępstwa od reszty pierwiastków tej rodziny. W istocie, już na początku tego rozdziału zwróciliśmy uwagę na jedną osobliwą własność, pierwszego z pośród wszystkich pierwiastków, wodoru, a mianowicie, że tworzy on, mimo że nie jest metalem, dodatni jon  $\text{H}^+$ .

*Ćwiczenia.* 1. Zestawić tabelarycznie własności fluoru, chloru, bromu i jodu oraz ich związków z wodorem.

2. W jaki sposób można odróżnić od siebie na zasadzie reakcji chemicznych chlorowcowodory i związki chlorowców z sodem?

3. Przedstawić w równaniach działanie (a) chloru na roztwór siarkowodoru (c) tlenu na roztwór jodowodoru (d) fluoru na roztwór jodowodoru.

4. Dlaczego kwas jodowodorowy zabarwia się w zetknięciu z powietrzem na brązowo?

5. Ułożyć listę wszystkich dotąd spotkanych kwasów i zaznaczyć, które z nich są słabe, a które mocne.

6. W jaki sposób można otrzymać bromek potasu, wychodząc z (a) potasu i bromu (b), bromowodoru (c) jodku potasowego

7. Ułożyć równanie na działanie kwasu bromowodorowego na roztwór azotanu srebra w pełnej jonowej postaci.

8. Czy wzrost ciśnienia mieszaniny wodoru i pary bromu wywołałby w danej temperaturze połączenie więcej, czy mniej zupełne? Kiedy reakcja będzie zupełniejsza, w wysokiej czy niskiej temperaturze?

9. Jakiej objętości chloru w  $10^\circ$  i 750 mm potrzeba, by wyrugować brom ze  $100 \text{ cm}^3$  0,5 N roztworu bromku sodowego?

10. Jakiej objętości chloru w  $10^\circ$  i 750 mm potrzeba, by wyrugować jod ze  $100 \text{ cm}^3$  0,5 N roztworu jodku potasowego?

11. Jaką objętość HBr gazowego w  $20^\circ$  i 745 mm otrzyma się przy ostrożnym dodawaniu wody do 10 g trójbromku fosforu (str. 330)?

12. Jaki ciężar jodu zawarty jest w 1 tonie surowej salety chilijskiej, jeśli analiza wykazała w niej 0,2%  $\text{NaIO}_3$ ?

13. 10-litrowy cylinder, napełniony suchym jodowodorem i nakryty szklaną płytką, został przyłożony otworem do otworu 5-litrowego cylindra, napełnionego chlorem. Co się da zauważyć po wysunięciu płytki? Wyjaśnić.

14. Jakie różnice dadzą się zauważyć, jeśli ostatnie doświadczenie wykonano (a) z cylindrem chloru w górze (b) z cylindrem jodowodoru w górze? Przedyskutować wyczerpująco.

15. Obmyśleć metodę, opartą na prawie obniżenia temperatury krzepnięcia (str. 190), przy której pomocy możnaby wykazać, że jod dodany do stężonego roztworu  $\text{KI}$ , nie znajduje się w stanie fizycznego roztworu, lecz w połączeniu z jodkiem potasowym (str. 324).

16. Rura w  $283^\circ$  zawiera mieszaninę jodowodoru i produktów jego dysocjacji w stanie równowagi (str. 335). Obmyśleć metody, których z pomocą możnaby bez zmiany temperatury doprowadzić do końca (a) reakcję wprost, (b) reakcję odwrotną.

17. Gęstość kwasu jodowodorowego o stałym punkcie wrzenia w  $15^\circ$  wynosi 1,680. Zawiera on 57% ciężarowych jodowodoru. Jaka jest jego normalność ciężarowa (str. 177)? Jaka jest jego normalność objętościowa?

18. Jaki jest skład procentowy jodoformu  $\text{CHI}_3$ ?

19. Jakiego rodzaju solą jest fluorok wodorowo-potasowy? Jak będzie on dysocjował w roztworze wodnym? Ile razy w przybliżeniu większe od normalnego otrzymamy obniżenie temperatury krzepnięcia, rozpuszczając 1 mol soli w 1000 g wody? Odpowiedź uzasadnić (str. 293-4).

20. Jaki jest skład procentowy kryolitu (str. 337)?

21. Czy twierdzenie „kwas fluorowodorowy jest to kwas mocny, ponieważ nagryza szkło”, jest poprawne? Przedyskutować krótko (str. 294).

22. Czy fluorowodor poniżej  $40^\circ$  (str. 338) jest lżejszy, czy cięższy od chlorowodoru? Jaka jest gęstość pary cztero-fluorku krzemu w odniesieniu do powietrza?

23. W jaki sposób należałoby postąpić, będąc na miejscu Liebiga (str. 340), gdyby się chciało wykazać, że badana wówczas przez niego substancja nie jest nietrwałym związkiem chloru i jodu?

24. Okazać, że przytoczone niżej dane dla rozdziału jodu między wodę i dwusiareczek węgla są w zgodzie z prawem rozdziału (str. 194). Wykreślić stężenia w warstwie wodnej względem stężeń w warstwie dwusiarczku węgla, obliczyć względną rozpuszczalność jodu w równych objętościach obu rozpuszczalników

g jodu w 100 $\text{cm}^3$ warstwy wodnej	0,044	0,032	0,016	0,010
g jodu w 100 $\text{cm}^3$ warstwy $\text{CS}_2$	17,4	12,9	6,6	4,1.

25. Co niezwykłego w zachowaniu się związków fluoru wykryć można, w porównaniu z odnośnymi związkami innych chlorowców, biorąc pod uwagę dane rozpuszczalności, przytoczone na okładce od strony wewnętrznej?

## ROZDZIAŁ XXI.

### SUBSTANCJE UTLENIAJĄCE.

W poprzednich rozdziałach spotkałiśmy kilka, niezupełnie może jasnych, reakcyj utlenienia. Naprzykład, przy otrzymywaniu chloru działaniem  $\text{KMnO}_4$  na  $\text{HCl}$  (str. 214), podano, że chlorowódór został utleniony na chlor, a nadmanganian potasu zredukowany do chlorku manganawego. Studentowi przyjdzie prawdopodobnie z trudnością zrozumieć, jak można uważać jakąś substancję za utlenioną, skoro nie dodano do niej tlenu. Celem jaśniejszego zrozumienia reakcyj utleniania, zwłaszcza w związku z pojęciem wartościowości, musimy obecnie zająć się zjawiskami utlenienia w ogólności. Najlepiej można to będzie zrobić, zapoznając się bliżej z trzema substancjami utleniającymi, prostszej natury i znajdującymi się w powszechnym użyciu. Są nimi ozon, nadtlenek wodoru i kwas podchlorawy.

#### OZON $\text{O}_3$ .

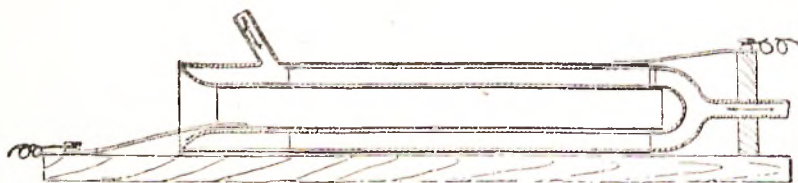
Van Marum (1785) zauważył, że w bliskości pracującej maszyny elektrycznej rozechodzi się świeży, przenikliwy zapach, przypominający chlor bardzo rozcieńczony. Schönbein (1840) wykazał, że zapach ten należy do pewnej odrębnej substancji, którą nazwał ozonem (greckie, pachnąć) i znalazł kilka sposobów jego otrzymania. Bardzo wątpliwe, czy ozon znajduje się stale w powietrzu; prawdopodobnie występuje tylko przejściowo, w okolicy wyładowań elektrycznych naturalnych, lub sztucznych.

**Otrzymywanie ozonu  $\text{O}_3$ .** Najwygodniej otrzymywać ozon przez przepuszczenie cichych wyładowań elektrycznych przez tlen. Przyrząd (ryc. 129) składa się z dwóch współśrodkowych rurek szklanych, między którymi przepływa tlen. Wyładowanie wytwarza się, łącząc zewnętrzną i wewnętrzną okładkę staniolową z biegunami cewki indukcyjnej. Suchy, zimny tlen zamienia się w ilości około 7,5% na ozon.

Ślady ozonu spotykamy w tlenie, wytwarzanym przy elektrolizie rozcieńzonego kwasu siarkowego (str. 111). Powstaje on przy powolnem utlenianiu

fosforu powietrzem, prawdopodobnie z rozkładu substancji o wysokiej zawartości tlenu, tworzących się podczas tej reakcji. Tlen o zawartości 15% ozonu powstaje przy reakcji fluoru z wodą (str. 338). Ozon tworzy się także, gdy płomień wodorowy, lub rozżarzona prądem elektrycznym spirala platynowa zanurzony w ciekłym tlenie. Metoda ta okazuje, że ozon tworzy się w wysokich temperaturach i zostaje zachowany dzięki nagłemu oziębieniu ciekłym tlenem.

W dogodny sposób zademonstrować można tworzenie się ozonu, zanurzając pod powierzchnią ciekłego powietrza, ogrzany do białości prądem elektrycznym drucik platynowy, lub mały płomień wodorowy. Ozon powstaje w warstwie, bezpośrednio przylegającej do drutu, wzgl. do płomienia, a następnie opuszczając to miejsce, studzi się raptownie przez zetknięcie się z ciekłym powietrzem ( $-190^{\circ}$ ) tak, że w gazach wyparowanych skutkiem ciepła można znaleźć 1,5 — 2% ozonu. Dostrzegalne ślady ozonu tworzą się nawet przy przedmuchiwanie cienkiego strumienia tlenu przez wierzchołek płomienia bunzenowskiego.

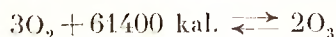


Ryc. 129. Otrzymywanie ozonu.

**Własności fizyczne ozonu.** Ozon jest gazem barwy niebieskiej. Wrze w  $-112^{\circ}$ , wobec czego, gdy mieszaninę tlenu i ozonu przepuszczamy przez  $U$  — rurę, zanurzoną w ciekłym tlenie ( $-182,5^{\circ}$ ), ozon gromadzi się w rurze jako ciecz ciemno-niebieska. Ozon znacznie więcej rozpuszcza się w wodzie, niż tlen. W  $12^{\circ}$  100 objętości wody rozpuściłyby 50 objętości ozonu pod ciśnieniem jednej atmosfery.

Podawano, że przy destylacji ciekłego ozonu, ostatnia porcja zawiera *ozozon*  $O_4$  (C Harries), lecz dowody istnienia tej substancji nie są jeszcze wystarczające.

**Własności chemiczne ozonu.** Gęstość ozonu jest półtora razy większa, niż tlenu. Jego ciężar cząsteczkowy jest więc 48, a jego wzór  $O_3$ . Jako powstający z pochłonięciem energii, ozon trwałym jest najbardziej w bardzo wysokich temperaturach (Prawo Van't Hoffa str. 257).



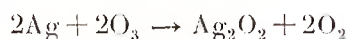
Podczas wytwarzania w zimnym tlenie, przy użyciu energii elektrycznej, ozon równocześnie rozkłada się. Osiągnięcie równowagi w tym wypadku, podobnie jak we wszystkich innych, zostaje przyspieszone przez podwyższenie temperatury. Równowaga, w której udział ozonu jest prawie żaden, osiągnięta zostaje praktycznie natychmiast w  $250^{\circ}$  do  $300^{\circ}$ . Ciekły ozon rozkłada się niekiedy wybuchowo. Jak wynika z równania 2 objętości ozonu dają 3 tlenu.

Ozon utrzymuje się bez rozkładu tylko wtedy, gdy zmieszany jest z wielką ilością tlenu. Stąd jego gęstości nie można wyznaczyć inaczej jak tylko drogą pośrednią. Jak można to zrobić, zrozumie student najłatwiej, rozwiązując następujące zadanie.

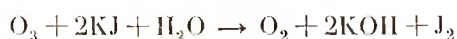


Próbkę tlenu, zawierającego ozon, podzielono na 2 części. Pierwszą przepuszczono przez terpentynę, nasyconą uprzednio tlenem zwykłym. Wszystek ozon uległ zaabsorbowaniu, tworząc trwale »ozonki«, a objętość gazu zmniejszyła się z 1000 cm<sup>3</sup> na 950 cm<sup>3</sup>. Drugą część ogrzano do 251°, a następnie ochłodzono z powrotem do pierwotnej temperatury. Znalezione, że objętość tej części wzrosła z 1000 na 1025 cm<sup>3</sup>. Obliczyć z tych danych ciężar cząsteczkowy ozonu.

Ozon jest znacznie aktywniejszym środkiem utleniającym, niż tlen. Przemienia on rtęć i srebro, nie ulegając działaniu tlenu, w tlenki. Srebro np. daje nadtlenuk Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Papierek skrobiowy, zawierający nieco jodku potasu, służy do otrzymania reakcji rozpoznawczej na ozon:



Jod używa skrobi ciemno niebieskiego zabarwienia (p. str. 334). Próba ta nie wystarczy jednak do odróżnienia ozonu od chloru, lub nadtlenuku wodoru, a przeto można ją stosować z powodzeniem tylko w razie nieobecności tamtych substancyj.

Ozon można odróżnić od chloru, dwutlenku azotu i innych czynników utleniających, z wyjątkiem wody utlenionej, stosując przy powyższej próbie zamiast zwykłego papierka skrobiowego, papierek lakmusowy czerwony, napojony roztworem jodku potasowego. Wodorotlenek potasowy, uwolniony działaniem ozonu, zmienia barwę lakmusu na niebieską. Chlor np., daje całkiem inną reakcję:  $\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{J}_2$ .

Ozon odbarwia wiele barwników roślinnych i sztucznych. Należy wiedzieć, że większość złożonych związków węgla jest bezbarwna. Nawet nieznaczna chemiczna zmiana, dotykająca tylko jednego lub dwu atomów w złożonej cząsteczce, powoduje prawie zawsze odbarwienie się, lub powstanie słabiej zabarwionego ciała. *Indygo* C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> związek barwy ciemno-niebieskiej jest przykładem barwnika roślinnego, otrzymywanego także sztucznie. Gdy przepuszczamy ozonizowane powietrze przez rozcieńczony roztwór tego barwika, indygo utlenia się na izatynę C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> i barwa znika (p. niżej).

Ozonu używa się w przemyśle do bielenia olejów, wosków, kości słoniowej, mąki i skrobi. Stosują go również do odkażania wody do picia w Leningradzie, Lille i innych miastach. Do tego celu wypada jednak taniej wapno bielące.

Tlen i ozon są odrębnymi substancjami (str. 3) t. zn. mają różne własności. Różnica w gęstości, interpretowana według hipotezy cząsteczkowej, jest potwierdzeniem różnej natury obu substancyj, wyrażonych wzorami O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>. Różnica w aktywności, rozpatrywana ze stanowiska pojęcia energii, daje nam inną metodę określania natury tej różnicy. Praktykowane od niedawna oddawanie pierwszeństwa drugiej metodzie, znajduje dobrą ilustrację w przypadku obecnie rozważanym. Pierwsza metoda ma za podstawę jedynie własność fizyczną, druga natomiast fakt, ściśle związany z całem chemicznem zachowaniem się substancji, co jest sprawą daleko większej wagi dla chemika.

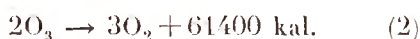
**Środki utleniające i wyjaśnienie ich aktywności.** Gdy ozon zamienia się w tlen uwalnia się wiele ciepła (równanie str. 345). Ozon posiada zatem o wiele wię-

cej energii wewnętrznej, niż tlen. Stąd przystępuje do zadania utlenienia jakiegokolwiek substancji ze znacznie większą energią niż sam tlen, a przeto działanie jego jest znacznie wydawniejsze. Wolny tlen np., nie reaguje na zimno z indygiem, ani ze srebrem, ani z jodkiem potasowym (p. wyżej), podczas gdy ozon utlenia je raptownie.

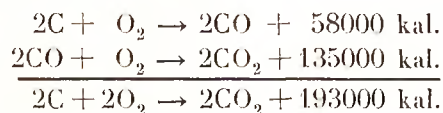
Powód tej różnicy wystąpi jaśniej, gdy przyjrzymy się uważnie odnośnym równaniom termochemicznym (str. 238). Gdy jedną cząsteczkę gramową indyga utlenia się ozonem na izatynę, uwalnia się 63,200 kal. ciepła:



Lecz wyżej widzieliśmy, że ta sama ilość ozonu, podczas swego rozkładu na tlen, uwalnia 61400 kalorii ciepła.



Równania termochemiczne charakteryzują się tem, że gdy je dodamy lub odejmiemy, efekt cieplny reakcji wypadkowej równy jest sumie lub różnicy efektów reakcyj pierwotnych (str. 240). Jest to poprostu konieczne następstwo prawa zachowania energii (str. 232). Stąd, czy węgiel spalamy (str. 76) bezpośrednio na dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ , czy też spalamy go najpierw na tlenek węgla  $\text{CO}$ , a potem dopiero na  $\text{CO}_2$ , wywiązuje się w obu przypadkach ściśle ta sama ilość ciepła.



Stosując tę zasadę, możemy dowiedzieć się, jaka ilość ciepła uwolnilaby się, gdybyśmy utlenili indygo samym tylko tlenem, mimo że taka reakcja nie może być w sposób dogodny wykonana. W tym celu należy odjąć równanie (2) od równania (1) a otrzymamy:



Ciepło uwolnione w równaniu (1) jest więc 35 razy większe, niż ciepło w równaniu (3). W świetle tego, co było powiedziane w poprzednim rozdziale (str. 116) o szybkości reakcji chemicznej i ilości energii użytecznej, jaką reakcja może dostarczyć, łatwo już zrozumieć większą aktywność ozonu, jako czynnika utleniającego.

Należy zauważyć, że gdy ozon odgrywa rolę czynnika utleniającego, wówczas dzieje się to zazwyczaj za sprawą jednego tylko atomu i powstaje tlen gazowy. Okazują to wszystkie przykłady, przytoczone w ustępie poprzednim.

**Odmiany alotropowe.** Widzieliśmy, że substancja może istnieć w więcej stanach, niż owe trzy z reguły spotykane: stały, ciekły i gazowy. Gdy substancja posiada w tym samym stanie skupienia więcej niż jedną postać, jak tlen i ozon, postaci te zwiemy *odmianami alotropowymi*.

NADTLENEK WODURU (WODA UTLENIONA)  $H_2O_2$ .

Nadtlenek wodoru znajduje się w bardzo małych ilościach w deszczu i śniegu. Tworzy się w drobnych ilościach w sposób niezupełnie jeszcze jasny, gdy utleniają się wilgotne metale, jak cynk, ołów i miedź.

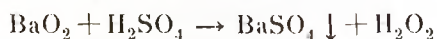
Gdy płomień wodorowy puścimy na lód, wówczas znaleźć można w wodzie, tam powstającej, znacznie większe ilości wody utlenionej, zachowanej od rozkładu, jaki zwyczajnie następuje pod wpływem ciepła reakcji. Tworzy się również w ilości do 37% przy przechodzeniu cichych wyładowań elektrycznych przez mieszaninę wodoru i tlenu, oziębioną cieplem powietrzem ( $-190^\circ$ ). Nadtlenek wodoru powstaje, gdy tlen przechodzi w bliskości katody komórki elektrolitycznej, zawierającej rozcieńczony kwas siarkowy. Tlen ulega tu redukcji działaniem wodoru, uwalnianego na blaszce platynowej.

**Otrzymywanie.** Nadtlenek sodowy  $Na_2O_2$ , wytwarzany przez spalanie sodu w suchym powietrzu, rozpuszczamy małymi porcjami w wodzie z lodem. Przy zakwaszeniu roztworu kwasem solnym lub siarkowym, zachodzi podwójna wymiana:



i otrzymuje się rozcieńczony roztwór nadtlenku wodoru (zmieszany ze solą kuchenną). Sposób otrzymania wskazuje, że nadtlenek wodoru jest kwasem o ujemnym rodniku  $O_2^{II}$ .

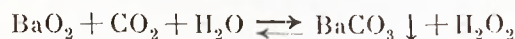
Korzystniej jest używać, celem otrzymania wody utlenionej, nadtlenku barowego, zawieszzonego w wodzie, i kwasu siarkowego:



Strącanie się nierozpuszczalnego siarczanu barowego sprzyja zupełnemu przebiegowi reakcji. Po odsączeniu osadu otrzymuje się czysty roztwór wody utlenionej.

Przy otrzymywaniu wody utlenionej w przemyśle, stosuje się często kwas fosforowy zamiast kwasu siarkowego i wielce dba się o usunięcie wszystkich zanieczyszczeń z roztworu.

Wodny roztwór nadtlenku wodoru otrzymuje się także przez przepuszczanie dwutlenku węgla przez nadtlenek baru, zawieszony w wodzie:



Czysty nadtlenek wodoru wyosabnia się z tych wszystkich roztworów przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Celem uzyskania niskiego ciśnienia, uszczelnia się całkowicie zwykły aparat destylacyjny (ryc. 12) i łączy się go boczną rurką z pompą wodną. Nadtlenek wodoru jest znacznie mniej lotny od wody, a rozkłada się już w  $100^\circ$  gwałtownie na tlen i wodę. Stąd potrzebne jest niskie ciśnienie, by umożliwić wydajne jego ulatnianie się w temperaturze niższej od owego punktu. Przy 26 mm ciśnienia oddestylowuje najpierw woda (w podblizu  $27^\circ$ ). Ostatnia porcja cieczy wrze w  $69^\circ$  i stanowi czysty nadtlenek wodoru.

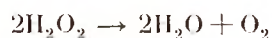
Przez odparowanie handlowego (3%) roztworu wody utlenionej w  $70^\circ$  otrzy-



mać można bez wielkich strat, wywołanych ulatnianiem się, plyn o zawartości 45% nadtlenu wodoru.

**Własności fizyczne.** Nadtlenek wodoru (100%) jest cieczą syropową, o cięż. gatunkowym 1,5. Wywołuje pęcherze na skórze. Po rozcieńczeniu, posiada niemily smak metaliczny. Czysta substancja krzepnie przy  $-1,7^{\circ}$ .

**Własności chemiczne.** Nadtlenek wodoru (100%) jest bardzo *nieatrwały* i rozkłada się zwolna nawet w niskich temperaturach. Rozcieńczony roztwór, wolny od zanieczyszczeń, trzyma się dosyć dobrze. Jego trwałość zwiększa (p. str. 84) obecność śladów wolnego kwasu, lub pewnych organicznych substancyj np. octanilidu. Wolne alkalja i większość soli ułatwiają rozkład; stąd konieczność oczyszczenia roztworów, otrzymywanych w przemyśle. Dodatek metali sproszkowanych, dwutlenku manganu, lub węgla (działanie kontaktowe) powoduje burzenie się nawet rozcieńczonych roztworów, i tlen ulatuje:



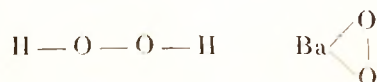
Ponieważ nadtlenu wodoru nie można zamienić w parę nawet pod niskim ciśnieniem, żeby nie uniknąć pewnego rozkładu, oznaczono jego ciężar cząsteczkowy metodą kryoskopową (obniżania p. krzepnięcia). Znalezione, że roztwór zawierający 31,8 g substancji w 1000 g wody, krzepnie w  $-1,86^{\circ}$ . Stąd, z uwagi na str. 270, otrzymujemy 31,8 jako ciężar cząsteczkowy nadtlenu wodoru (w przybliżeniu tylko, p. bezpośrednio niżej). Skoro teraz wzór HO odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu 17, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  ciężarowi cząsteczkowemu 34, widocznem jest, że ostatni wzór odpowiada nadtlenkowi wodoru.

Roztwór nadtlenu wodoru jest *slabym kwasem*. Fakt, że jest on cokolwiek zjonizowany w roztworach wodnych, objaśnia nam nieco nienormalne obniżenie punktu krzepnięcia, znalezione w poprzednim ustępie (p. str. 295). Jako kwas wstępuje łatwo w podwójną wymianę, a nadtenki są solami o rodniku ujemnym  $\text{O}_2^{\text{II}}$ . Gdy np. nadtlenek wodoru dodawać do roztworów wodorotlenków baru i strontu, pojawiają się jako krystaliczne osady, uwodnione nadtenki:



Strącanie wynika z szeregu równowag:  $\text{SrO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (rozp.)  $\rightleftharpoons \text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (stały).

Wspomnianą wyżej dwuwartościowość rodnika  $\text{O}_2$ , można wyrazić jaśniej wzorami strukturalnymi dla nadtlenu wodoru i jego najlepiej znanej soli, nadtlenu barowego:



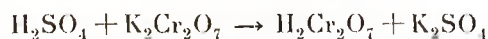
Widzieliśmy (str. 347), że gdy kwasy działają na nadtlenek barowy  $\text{BaO}_2$ , tworzy się nadtlenek wodoru:  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Lecz nie wszystkie tlenki, zawierające dwa atomy tlenu w cząsteczce, dają nadtlenek wodoru. Np. dwutlenek ołowiu  $\text{PbO}_2$  i man-



ganu  $MnO_2$ , traktowane kwasem siarkowym, dają siarczany, wodę i tlen:  $2MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$ . Wnosimy stąd, że oba szeregi dwutlenków nie są podobne. Z dwutlenkiem baru zachodzi poprostu podwójna wymiana rodników i na tej podstawie utrzymujemy, że zawiera on rodnik  $O_2$ , dwuwartościowy, jako całość  $Ba^{II}(O_2)^{II}$ . Pozostaje to w zgodzie z faktem, że nieznamy żadnego więcej związku barowego, w którym bar okazywałby chociaż pozory, że jest czterowartościowy. Natomiast dwutlenek manganu (str. 215), oraz dwutlenek ołowiu, dają czterochlorki, z czego wnosimy, że mangan i ołów są tu czterowartościowe i że rodnikiem jest  $O^{II}: Mn^{IV}(O)_2^{IV}$  i  $Pb^{IV}(O)_2^{IV}$ . Wzory strukturalne dla tych dwu substancji można napisać  $O = Mn = O$ , oraz  $O = Pb = O$ . Przy porównaniu tych wzorów z wzorami dla nadtlenu wodoru i nadtlenu barowego danemi wyżej, różnica w budowie staje się widoczna.

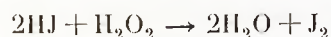
Gdyby to zależało jedynie od składu, substancje zachowywałyby się podobnie. Tak samo istnieje często dwa, lub więcej związków o identycznym ciężarze cząsteczkowym, zawierające te same pierwiastki w tych samych ilościach, a mimo to związki są całkowicie różne pod względem chemicznym i fizycznym. Dla wyjaśnienia tej różnicy uważamy często za dogodnie przypuścić (a często możemy znaleźć potwierdzenie naszego przypuszczenia), że jakkolwiek liczba i rodzaj atomów, zawartych — w dwu, lub więcej rodzajach — cząsteczek są te same, lecz *atomy te są w odmiennem geometrycznem układzie względem siebie*. Niekiedy jedna z tych substancji może być otrzymana bezpośrednio z drugiej, a to stanowi ten rodzaj przemiany chemicznej, który nazwaliśmy wewnętrznem przekształceniem (str. 207). Np. cyjanian amonowy  $NH_4NCO$  zamienia się przy ogrzewaniu w wodnym roztworze w mocznik  $CO(NH_2)_2$ , substancję o zupełnie odmiennych własnościach chemicznych.

Powstawanie pięknie niebieskiej substancji, działaniem nadtlenu wodoru na kwas dwuchromowy, służy jako *reakcja rozpoznawcza*. Reakcję tę wykonuje się, dodając kroplę dwuchromianu potasowego do zakwaszonego roztworu nadtlenu wodoru. Kwas reaguje z dwuchromianem, dając wolny kwas dwuchromowy.



Niebieska substancja, bardzo nietrwała i szybko ulegająca rozkładowi, jest kwasem nadechromowym. Otrzymano niebieski krystaliczny kwas nadechromowy  $(HO)_4Cr(OOH)_3$ , który rozkłada się powyżej  $-30^{\circ}$ . Kwas ten posiada niezwykłą u związków nieorganicznych własność, że rozpuszcza się znacznie łatwiej w eterze, niż w wodzie. Jest też znacznie mniej trwały po usunięciu obcych domieszek z wodnego roztworu. Stąd reakcja rozpoznawcza staje się o wiele wyraźniejszą, gdy roztwór wodny wyciągnię się małą ilością eteru. W warstwie eterowej barwa związku dłużej się zachowuje, a przytem dzięki większemu stężeniu jest widoczniejsza.

Nadtlenek wodoru jest o wiele aktywniejszym *środkiem utleniającym*, niż wolny tlen. Należało się tego spodziewać wobec faktu, że zawiera on znacznie więcej energii wewnętrznej, niż woda i tlen, na które się rozkłada (str. 348). Przy rozkładzie uwalnia się 23100 kal. na na jedną gramo-cząsteczkę. Uwalnia tedy jod z jodowodoru



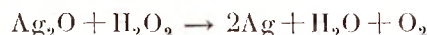
Zamienia siarczki na siarczany. Biel ołowiana, używana jako farba malarska, zamienia się pod wpływem siarkowodoru, zawartego w powietrzu miejskiem, na czarny siarzek ołowiu:  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2 + 3H_2S \rightarrow 3PbS + 4H_2O +$

+ 2CO<sub>2</sub>. Ten ostatni można jednak utlenić z pomocą wody utlenionej na biały siarczan ołowiawy:

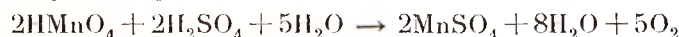


i w ten sposób można przywrócić obrazowi pierwotne jego barwy. Należy jednak przy wykonywaniu tej operacji zachować ostrożność, gdyż wiele organicznych barwników ulega działaniu nadtlenu wodoru i zmienia się w substancje bezbarwne skutkiem reakcji, podobnej do spotkanej przy ozonie (p. str. 345). Stąd też używa się nadtlenu wodoru do bielenia jedwabiu, piór, sierści i kości słoniowej, które gwałtowniejszy środek utleniający mógłby uszkodzić. Ponieważ produktami rozkładu są woda i tlen, substancje nieszkodliwe, przeto używa się wody utlenionej do odkażania (zabija drobnoustroje) ran i do płókania gardła.

Nadtlenek wodoru odgrywa w pewnych wypadkach również rolę *środku redukującego*. Redukuje np. tlenek srebra na srebro:



Roztwór nadmanganianu potasowego, w którym kwas nadmanganowy został uwolniony działaniem kwasu KMnO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightleftharpoons$  HMnO<sub>4</sub> + KHSO<sub>4</sub>, ulega również szybkiej redukcji:

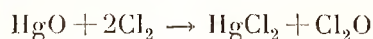


Ostatnia reakcja służy w analizie ilościowej do oznaczania ilości wody utlenionej w danym roztworze. Ilość mianowanego roztworu nadmanganianu, potrzebną do rozkładu całej zawartości nadtlenu, mierzy się z pomocą biurety (str. 315). Nadmanganian jest ciemno-fioletowy, natomiast produkty redukcji są bezbarwne. Stąd po wyczerpaniu nadtlenu, dalsza kropla nadmanganianu wytwarza wyraźne, trwałe zabarwienie cieczy. Skoro to nastąpi, wstrzymuje się dalsze dodawanie roztworu nadmanganianu i odczytuje użytą objętość.

#### KWAS PODCHLORAWY HOCl

Z wielu związków chlorowców z tlenem, jakie istnieją, wymieniono dotąd dwa, chloran potasowy KClO<sub>3</sub> (str. 72) i kwas podchlorawy HOCl (str. 249). Zajmiemy się obecnie drugim, jako jednym ze środków utleniających, poczem następny rozdział poświęcimy systematycznemu omówieniu tlenowych związków chlorowców.

**Czysty kwas podchlorawy.** Czysty roztwór tego kwasu otrzymać można przez rozpuszczenie tlenku chloru Cl<sub>2</sub>O w wodzie. *Tlenek chloru* jest brunatno-żółtym, wybuchowym gazem (p. wrz. 5<sup>0</sup>). Otrzymać go można, przepuszczając chlor gazowy nad ogrzany tlenkiem rtęciowym<sup>1)</sup> HgO (ryc. 18.). Oba składniki tlenku łączą się z chlorem:



<sup>1)</sup> Krystaliczny czerwony tlenek nie jest dostatecznie aktywny. Tlenek, nadający się do tego celu, należy wytrącić z roztworu azotanu rtęciowego wodorotlenkiem sodowym, dokładnie wymyć na sączku, a przed użyciem wysuszyć w 300 — 400<sup>0</sup>.





Skutkiem tego HCl pozostaje sam w roztworze i reakcja wsteczna zostaje powstrzymana. Tymczasem reakcja chloru z wodą odbywa się ustawicznie, wytwarzając coraz nowe ilości kwasu podchloraowego. I te ilości zostają sko-  
leń zużyte. W ten sposób niebawem wszystek chlor znika, pozostaje zaś roz-  
cieńczony kwas solny, oraz bezbarwne substancje organiczne na tkaninie lub  
w roztworze.

Często sam chlor bywa błędnie uważany za środek utleniający. Jeśli za-  
wiesimy suchą zabarwioną szmatkę w chlorze, osuszonym przez znajdujący  
się na dnie słoja stężony kwas siarkowy (ryc. 130), nie znajdzie nawet po ty-  
godniu zmiana w barwie szmatki, co najwyżej nieznacznie  
tylko. Wilgotna zaś szmatka ulegnie wybieleniu, skoro tylko  
chlor w wodzie się rozpuści i utworzy kwas podchloraowy.



Ryc. 130.  
Doświadczenie  
dla zademon-  
strowania, że  
suchy chlor  
nie jest środ-  
kiem bielącym.

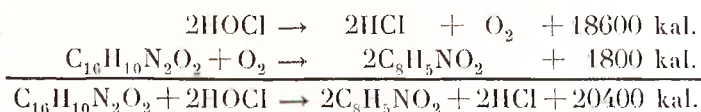
Suchy chlor wybiela kwiaty, które zawierają jak wiadomo  
niezbędną wodę.

**Termochemja kwasu podchloraowego.** Jak widzieliśmy (str. 235),  
reakcjom chemicznym, odbywającym się samorzutnie, towarzy-  
szy zamiana wolnej energii wewnętrznej w jakąś inną postać  
energji. Stąd substancja lub układ substancyj, ulegający takiej  
przemianie, posiada więcej energii chemicznej i aktywności przed  
tą przemianą chemiczną, niż po niej.

W następstwie tego, jeśli pewna reakcja chemiczna z uż y w a  
produkty innej reakcji samorzutnej i może być dokonana przez  
zastosowanie substancyj pierwotnych, wówczas zastosowanie  
tych ostatnich, połączone będzie z uwolnieniem się większych  
ilości energii i zapewni pożądany przebieg reakcji.

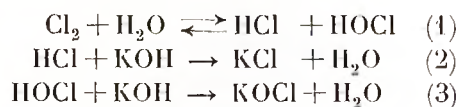
Rozkład kwasu podchloraowego i tlenku chloru przedstawiają właśnie przy-  
padki, w których zachodzą znaczne różnice w zapasie energii między substan-  
cjami pierwotnymi a produktami rozkładu: chlorowodorem i wolnym tlenem  
w pierwszym, oraz wolnym chlorem i tlenem w drugim przypadku. Stąd roz-  
kład na te substancje bywa niekiedy wybuchowy. Bardziej ważnym jest jed-  
nak fakt, że dzięki temu kwas podchloraowy i tlenek chloru są bardziej aktyw-  
nymi środkami utleniającymi, niż wolny tlen. By móc ocenić *całkowity ubytek  
energji, który jest miarą dążności do reagowania*, należy dodać (str. 345)  
energję uwolnioną przy rozkładzie kwasu podchloraowego do tej, którą dałby  
sam wolny tlen, w procesie utlenienia. Stąd substancje, które nie ulegają  
działaniu wolnego tlenu, mogą ulec natychmiastowemu działaniu kwasu pod-  
chloraowego. W ten sposób wyjaśnia się utleniające działanie kwasu podchlo-  
rawego na wiele związków węglowych łącznie ze związkami barwnymi, gdy  
w tych samych warunkach powietrze atmosferyczne nie wpływa wcale na nie.  
Ciepło, uwolnione przy utlenieniu indyga na izatynę działaniem tlenu gazo-  
wego, wynosiłoby, gdyby ta reakcja dała się przeprowadzić, 1800 kal. (str.  
346). Znacznie więcej ciepła, uwolni się przy użyciu kwasu podchloraowego,  
jak wynika z dodania równań termochemicznych:





Dawniej podawano odmienne wyjaśnienie działań takich, jak np. kwasu podchlorałego, w roli środka utleniającego. Przypuszczano, że najpierw uwalnia się z kwasu tlen:  $\text{HOCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$ , i że tak wytwarzane pojedyncze atomy pierwiastka są znacznie aktywniejsze, niż tlen cząsteczkowy. Nigdy nie wyjaśniano jednak, w jaki sposób kwas podchlorały, pozbawiony świadomości wie, że jest obcane ciało, dające się utlenić, i jak przystępuje następnie do uwolnienia atomów tlenu. Ten tlen, który jak przypuszczano, reaguje w chwili powstawania, zwano tlenem *in statu nascendi*. Lecz jak widzimy, tego rodzaju wyjaśnienie jest zgoła zbędne. Aktywność kwasu podchlorałego, wywołana wielkim zapasem jego wolnej energii, dostatecznie objaśnia fakty (p. także str. 219).

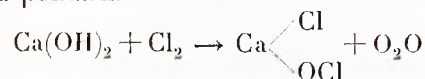
**Otrzymywanie podchlorynów.** Do celów przemysłowych, czyste podchloryny nie są z reguły potrzebne. Stąd techniczny *podchloryn sodowy* lub *potasowy* wytwarza się działaniem wodorotlenku sodowego lub potasowego na wodę chlorową. Ostatnia zawiera kwas solny obok kwasu podchlorałego, wobec czego otrzymuje się w roztworze mieszaninę chlorku sodowego, lub potasowego i podchlorynu:



Mimo że reakcja (1), jako reakcja w znacznym stopniu odwracalna, jest tylko częściowa, zobojętnianie obydwu kwasów w reakcjach (2) i (3), przesuwa pierwszą równowagę i wszystkie trzy reakcje dobiegają do końca. Opuszczając wodę, która występuje tak między substancjami pierwotnymi, jak i produktami, a pozatem obecna jest w wielkim nadmiarze jako rozpuszczalnik, opuszczając także oba kwasy, zużywane natychmiast w miarę powstawania według równania (1) i nieobecne między ostatecznymi produktami, otrzymamy, dodając trzy równania (por. str. 346), jako równanie ostateczne:



W miejsce wodorotlenku potasowego lub sodowego używa się znacznie tańszego wapna. Chlor wprowadza się do komór, zawierających wapno gaszone  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , rozłożone na półkach:



Produkt w tym wypadku otrzymany, nie jest mieszaniną, lecz solą podwójną (str. 298), znaną jako *wapno bielące*, albo »wapno chlorowe«, »chlerek bielący«. Reakcja w praktyce nie dobiega do końca i otrzymany produkt jest zawsze nieco zasadowy. W wodzie mało się rozpuszcza.

**Kwas podchlorały z wapna bielącego.** 1. Wapno bielące po rozpuszczeniu w wodzie, jest jako sól, bardzo silnie zjonizowane (p. sformułowanie poniżej).



rozcieńczony roztwór, łatwo reagującego z chlorem tiosiarczanu (»hyposiarczyn« fotografów, zwanego stąd »antichlorem«.

Bawelna i len złożone są z błonnika  $(C_6H_{10}O_5)_n$  substancji dość biernej, ulegającej tylko zwolna działaniu rozcieńzonego kwasu podchloraowego. Stąd krótkotrwałe zetknięcie się z tym czynnikiem i umiejętnie prowadzone bielnie nie wyrządza tym materiałom żadnej szkody. Natomiast wełna, jedwab i pióra złożone są przeważnie ze związków (białek), zawierających obok tamtych trzech pierwiastków jeszcze azot (aż do 15%). Substancje te reagują równie łatwo z kwasem podchloraowym, jak ślady substancyj barwiących, stąd do bielenia takich materiałów używa się kwasu siarkawego.

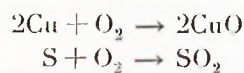
**Wapno bielące jako środek odkażający.** *Środkiem odkażającym* jest substancja, która zabija bakterje, oraz inne drobne i często szkodliwe ustroje. Wapno bielące  $CaCl(OCl)$  posiada wyraźny zapach. Jest to zapach kwasu podchloraowego, wydzielanego ze soli pod wpływem bezwodnika węglowego i wilgoci powietrza. Wapno bielące, rozsypane po ziemi, odkażać będzie otaczające powietrze, gdyż ulatniający się zeń kwas podchloraowy zabija wszelkie obecne w powietrzu bakterje przez utlenianie.

Powodem epidemji tyfusu, jest zazwyczaj obecność pewnych bakteryj w wodzie do picia. Najbardziej skutecznym sposobem zniszczenia tych bakteryj, polega na dodaniu do wody zakażonej, drobnej ilości wapna bielącego (około 1 kg na 5.000 hl. wody).

W ostatnich czasach zaczęto stosować do tego celu zamiast wapna bielącego, wodę chlorową. Podczas Wielkiej Wojny używano wielkich ilości ciekłego chloru w bombach, jako środka raczej odkażającego, niż jako gazu bojowego, poddając sterylizacji wszystką, o ile to było możliwe, wodę, przez dodanie do niej bardzo drobnych ilości chloru.

#### UTLENIANIE I REDUKCJA.

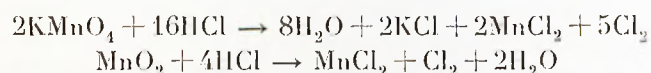
**Reakcje utlenienia poprzednio wymienione.** Najprostszymi przykładami utlenienia są reakcje, w których wolny tlen zostaje istotnie zużyty, np. włączeniu się tlenu z metalami i niemetalami:



Rugowanie tlenem jakiegoś pierwiastka ze związku jest również utlenieniem:



Przeniesienie związanego tlenu z jednej substancji na inną, jest znowu utlenieniem:



Jakaż to substancja została utleniona w ostatnich trzech reakcjach? Substancją tą jest kwas solny, a produktem jego utlenienia jest chlor.

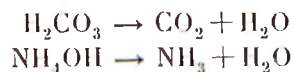
Wprawdzie w żadnej z tych reakcyj nie dodaliśmy tlenu do chloru, lecz uczyniliśmy coś, co jest ściśle równoważne dodaniu tlenu, odjęliśmy bowiem wodór, nie zastępując go innym dodatnim pierwiastkiem.

Zauważyć należy, że każdemu utlenianiu towarzyszy redukcja środka utleniającego. W pierwszej z trzech omawianych reakcyj, wolny tlen uległ redukcji na wodę. W innych reakcjach  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{MnO}_2$  zostały zredukowane na  $\text{MnCl}_2$ . Czynnikiem redukującym we wszystkich trzech przypadkach był  $\text{HCl}$ .

Pierwszą rzeczą, która zwykle zwraca naszą uwagę na fakt reakcji utlenienia, jest pojawienie się produktu, który powstać mógł jedynie przez redukcję. Gdy stężony kwas siarkowy działa na jodowodór (str. 335), uchodząca przy ogrzewaniu para jodu wskazuje, że zaszło tu utlenienie, lecz pierwszą rzeczą, którą notujemy, wykonując to doświadczenie, jest woń siarkowodoru:



Usunięcie ze związku pierwiastków wody, nie jest ani utlenianiem, ani redukcją, gdyż wodór i tlen są usuwane jednocześnie:



Widzimy obecnie, że utlenienie w powyższych wypadkach polega wszędzie na dodawaniu tlenu, lub usuwaniu wodoru.

**Inne przypadki utlenienia.** Lecz tlen jest tylko jednym z grupy pierwiastków, które zwiemy niemetalami, lub pierwiastkami ujemnymi, wobec czego nie można zacieśnić terminu »utlenienie« do reakcyj, wprowadzających tlen. Tworzenie się siarczku przez ogrzewanie metalu z siarką jest również utlenieniem:



Podobnie i zamiana chlorku żelazawego na chlorek żelazowy jest utlenianiem:



W każdym związku jeden z pierwiastków jest względnie dodatni, a drugi względnie ujemny. Żelazo jest dodatnie, siarka i chlor są ujemne.

*Utlenienie jest więc dołączeniem lub zwiększeniem zawartości pierwiastka ujemnego, bądź też usunięciem lub zmniejszeniem zawartości pierwiastka dodatniego.* Odwrotnie ma się rzecz z redukcją.

**Utlenienie i wartościowość.** Łączenie metalu z tlenem lub siarką podwyższa czynną wartościowość metalu z zera do pewnej skończonej wartości:  $2\text{Cu}^0 + \text{O}_2^0 \rightarrow 2\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}$ . Miedź metaliczna nie ma wcale wartościowości ujemnej. Podobnie zmiana  $\text{FeCl}_2$  na  $\text{FeCl}_3$  powiększa czynną wartościowość żelaza z dwu do trzech (utlenienie). Naodwrot zmiana  $2\text{HCl}$  na  $\text{Cl}_2$  zmniejsza czynną wartościowość chloru z jednej do zerowej (utlenienie).



Przy rugowaniu, np.  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ , cynk został, utleniony, ponieważ czynna wartościowość wzrosła z zera do dwóch, a wodór uległ redukcji.

Stąd *utlenienie* polega na *wzroście czynnej wartościowości pierwiastka dodatniego lub zmniejszaniu się wartościowości pierwiastka ujemnego*. Przy redukcji jest naodwrot.

Takie wyrażenie reguły wyjaśnia, dlaczego usuwanie pierwiastków wody nie jest ani utlenieniem ani redukcją. Usuwamy bowiem jednocześnie pierwiastek dodatni i ujemny, i to w równoważnych ilościach  $2\text{H}^+$  i  $\text{O}^{II}$ .

**Utlenienie, a jonizacja.** Jeśli w ostatnim przykładzie napiszemy równanie jonowo:  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$ , widzimy, że rozumując logicznie, musimy pojmować zamianę metalicznego cynku na jon-cynkowy jako utlenienie, i to bez względu czy jon-cynkowy łączy się później z jonem ujemnym na cząsteczkę, czy nie. Samo łączenie się lub rozłączanie jonów nie jest ani utlenieniem, ani redukcją. Naodwrot rozładowanie się  $2\text{H}^+$  z utworzeniem  $\text{H}_2$  jest redukcją.

A zatem *jonizacja substancji pierwiastkowej, z utworzeniem się jonu dodatniego, jest utlenieniem, a jonizacja, z utworzeniem jonu ujemnego, redukcją* i naodwrot.

**Utlenienie, a elektrony.** Wkońcu ponieważ wzrost wartościowości atomu ujemnego oznacza dodanie jednego lub więcej elektronów do tego atomu, a wzrost wartościowości dodatniej atomu, oznacza usunięcie jednego lub więcej elektronów, dostaniemy na j k r ó t s z ą definicję, gdy powiemy: *utlenienie jest usuwaniem, redukcja zaś dodawaniem elektronów*.

**Układanie równań reakcyj utleniania i redukcji.** Wyrażanie równaniami reakcyj, obejmujących utlenienie i redukcję w przypadkach, gdy jest więcej niż dwie substancje po jednej stronie równania, jest trudne (por. str. 329) i pewien system, wzgl. metoda, ma tu wielką wartość. Najogólniejsze zastosowanie posiada metoda *wartościowości dodatnich i ujemnych*. W wielu przypadkach metoda ta znacznie przejrzyściej daje się wyrazić z pomocą jonów i elektronów.

**Układanie równań na podstawie metody wartościowości dodatnich i ujemnych.** Następujące reguły okazują się tu użyteczne.

1. Każdy związek składa się z pierwiastków, które są względem siebie bądź dodatnie, bądź ujemne. Np. w  $\text{KMnO}_4$ , K i Mn są dodatnie, a O jest ujemny.

2. W każdym związku suma algebraiczna dodatnich i ujemnych wartościowości musi być równa zeru. Jest to poprostu reguła równych wartościowości (str. 120) z dodatkiem idei, że każdy pierwiastek jest względem innego dodatni lub ujemny.

Umożliwia to *określenie wartościowości każdego pierwiastka w związku*. Weźmy jako przykład  $\text{KMnO}_4$ . K jest zawsze jednowartościowy i dodatni.

O w związkach nieorganicznych jest prawie zawsze dwuwartościowy i ujemny (do nielicznych wyjątków należą związki, w których atomy tlenu są bezpośrednio z sobą związane, jak w nadtlenu wodoru  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ). Wartościowość manganu bywa różna:  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}_2^{\text{VII}}\text{O}_7$  i t. d. Na podstawie drugiej reguły możemy jednak określić wartościowość Mn w  $\text{KMnO}_4$ . Całkowita wartościowość  $\text{O}_4(4\text{O}^{\text{II}})$  jest  $-8$ . Wartościowość Mn musi być zatem  $+7$ . W  $\text{KClO}_3$  wartościowość  $\text{O}_3$  jest  $-6$ , K jest  $+1$ , a zatem wartościowość Cl musi być  $+5$ . Albo znowu w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wartościowość  $\text{O}_4$  jest  $-8$ ,  $\text{H}_2$  jest  $+2$ , a zatem wartościowość S musi być równa  $+6$ . Wreszcie w  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wartościowość  $\text{O}_7$  jest  $-14$ , K jest  $+6$ , wartościowość  $\text{Cr}_2$  jest więc  $+12$ , a temsamem wartościowość Cr z konieczności  $+6$ .

3. Ponieważ reguła 2 stosuje się do każdego związku zużytego lub wytworzonego w reakcji chemicznej, przeto gdy w reakcji wartościowość pierwiastka zmienia swą wartość liczbową, wartościowość innego, lub kilku innych pierwiastków, musi się również zmieniać tak, by zachowała się równość wartościowości obu znaków. Gdy np. jeden pierwiastek zmniejsza swą wartościowość o  $+6$ , wówczas jakiś inny pierwiastek (lub pierwiastki) musi również stracić  $-6$  lub zyskać  $+6$ . Zysk (lub strata) jednego pierwiastka musi się znosić z zyskiem (lub stratą) innego pierwiastka.

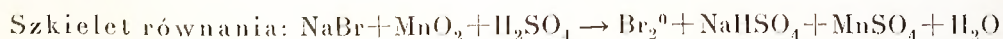
4. Wartościowość pierwiastka wolnego, to znaczy jego czynna wartościowość w stanie wolnym, jest zero. Wolny pierwiastek jest zarazem obojętny t. zn. ani dodatni, ani ujemny, nie jest bowiem związany z jakimś innym pierwiastkiem.

**Ilustracja do reguł 3 i 4.** W reakcji otrzymywania chlorku z dwutlenku manganu i kwasu solnego (str. 215):

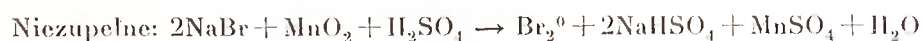


$4\text{H}$  ma po obu stronach wartościowość  $+4$ . Po lewej stronie,  $4\text{Cl}$  mają wartościowość  $-4$ ; po prawej  $2\text{Cl}$  mają wartościowość  $-2$ , a  $\text{Cl}_2$  ma wartościowość  $0$ . O ile dotyczy to chloru jest zmiana z  $-4$  na  $-2$  czyli różnica wynosi  $-2$ . Mn po stronie prawej ma wartościowość  $+2$ , natomiast po stronie lewej wartościowość  $+4$ , różnica wynosi  $+2$ . Obie różnice  $-2$  i  $+2$  znoszą się nawzajem. Innymi słowy mangan utracił  $+2$ , a chlor  $-2$  tak, że inne wartościowości  $+$  i  $-$ , będące w użyciu, pozostały liczbowo równe i równowartościowość została zachowana.

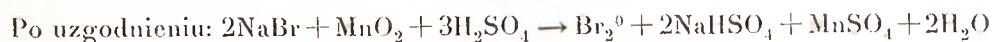
**Uzgodnienie równania.** Przypuśćmy, że mamy uzgodnić równanie otrzymania bromu działaniem dwutlenku manganu i stężonego kwasu siarkowego na bromek sodowy (str. 329). Znajdujemy, że produktami są wolny brom, kwaśny siarczan sodowy, siarczan manganawy i woda.



Badając wzory substancji wyjściowych i produktów reakcji w tym równaniu znajdujemy, że uległy zmianie tylko wartościowości Br i Mn. Po lewej stronie wartościowości tych pierwiastków są  $-1$  i  $+4$ . Po prawej stronie, wartościowości ich zmieniły się na  $0$  i  $+2$ . Każdy atom bromu biorący udział w reakcji, utracił zatem z wartościowości  $-1$ , a każdy atom manganu  $+2$ . By zachowała się równość wartościowości  $+$  i  $-$ , należy wprowadzić oczywiście dwa razy tyle atomów bromu, co atomów manganu. Możemy zatem zacząć kompletowanie naszego równania od napisania  $2\text{NaBr}$  w miejsce  $\text{NaBr}$ . Pociąga to z konieczności wprowadzenie po prawej stronie równania  $2\text{NaHSO}_4$  — dla utrzymania tej samej liczby atomów sodu. Nasze równanie brzmi obecnie:

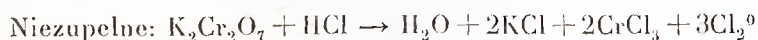


Gdy teraz policzymy atomy siarki, widzimy że po lewej stronie trzeba dla otrzymania równości napisać  $3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Po dokonaniu tej zmiany, trzeba jeszcze tylko napisać po prawej stronie  $2\text{H}_2\text{O}$ , a wtedy ilości wszystkich obecnych pierwiastków są poprawnie uzgodnione.

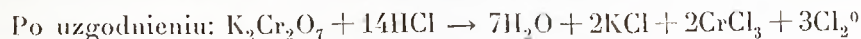


**Uzgodnienie innego równania.** Szkielet równania dla reakcji otrzymywania chloru z dwuchromianu potasowego  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  i kwasu solnego (str. 215) jest następujący: Szkielet:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2^0$

W  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wartościowość Cr jest  $+6$ . W  $\text{CrCl}_3$  jest ona  $+3$ , strata  $+3$ . Chlor też zmienia swą wartościowość z  $-1$  na  $0$ , strata  $-1$ . Widoczne, że zmiany zniosą się, jeśli na każdy atom Cr tracący  $+3$ , 3 atomy Cl utracą  $3 \times -1$  i zostaną uwolnione:



Ponieważ teraz jest razem  $14\text{Cl}$  po stronie prawej, trzeba więc będzie  $14\text{HCl}$  po stronie lewej.  $14\text{H}$  dadzą  $7\text{H}_2\text{O}$ .



**Układanie równań metodą jonów i elektronów.** Wszystkie reakcje utleniania, w których uczestniczą elektrolity, można pisać jonowo. W ten sposób można napisać np. reakcję utlenienia kwasu solnego nadmanganianem potasu. Nadmanganian potasu, dysocjując w roztworze, daje jon dodatni  $\text{K}^+$  i złożony jon ujemny ( $\text{MnO}_4^-$ ). Jasnym jest, że jon-potasowy nie ulega zmianie i może być tu pominięty. Substancjami istotnie czynnymi tutaj (p. str. 214) są:



$\text{Cl}_2$  bez ładunku przedstawia wolny chlor. Teraz możemy podzielić całą reakcję na (1) przemianę środka utleniającego i (2) przemianę substancji utlenianej.

Przemianę czynnika utleniającego, wyraża równanie:

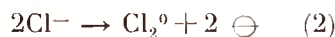


gdyż cały Mn w  $\text{MnO}_4^-$  przechodzi w  $\text{Mn}^{++}$ , a wszystkie  $\text{O}_4$  w  $\text{H}_2\text{O}$ , do czego oczywiście potrzeba  $8\text{H}^+$ .

Równanie to jest już uzgodnione, o ile chodzi o atomy obecnych tu pierwiastków, lecz gdy zbadamy ładunki elektryczne po obu stronach, znajdziemy brak 7 równoważników ujemnej elektryczności po stronie lewej, natomiast brak tylko 2 po stronie prawej. A zatem w ciągu reakcji każdy równoważnik środka utleniającego uzyskał  $7 - 2 = 5$  równoważników elektryczności ujemnej. Innymi słowy każda jednostka  $\text{MnO}_4^-$  uzyskała pięć elektronów (str. 324). Należy więc uzgodnione równanie jest zatem:



Skąd przybyły owe elektrony, dowiemy się, gdy zwrócimy uwagę na przemianę chloru. Przemianę  $\text{Cl}^-$  w  $\text{Cl}_2$  możemy wyrazić:



By uzgodnić liczbę elektronów w równaniach (1) i (2), wystarczy pomnożyć równanie (1) przez 2, a równanie (2) przez 5.

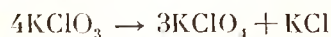
Gdy to zrobimy i dodamy oba równania, żeby przedstawić w jednym równaniu, tak redukcję manganu, jak utlenienie chloru, otrzymamy końcowe rozwiązanie naszego zagadnienia w postaci:



Student winien porównać to równanie z równaniem, poprzednio wyprowadzonym na str. 214, by przekonać się o ich istotnej identyczności.

Główne korzyści, jakie daje powyższa metoda, są następujące: (a) końcowe równanie zawiera tylko te substancje, które istotnie wzięły udział w reakcji; (b) równania (1) i (2) przedstawiają reakcje utleniania i redukcji, które istotnie zachodzą na elektrodach, gdy doświadczenie wykonamy w ogniwie, jako źródle elektrycznej energii (p. str. 231); i (c) metoda nie prowadzi do mylnych wyników w przypadku »kapryśnych« związków takich jak np.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Przedstawienie jest więc dokładniejsze pod względem praktycznym, a równocześnie znacznie lepiej zapoznaje nas z mechanizmem reakcji elektrochemicznych. Dodatkowe przykłady zastosowania tej metody do złożonych reakcji utleniania i redukcji przedstawimy w rozdziałach dalszych.

Metodzie wartościowości oddajemy pierwszeństwo naogół tylko wówczas, gdy odnośna reakcja nie jest wykonalna na drodze elektrochemicznej. Przykładem tego jest reakcja (str. 366):



Student skłonny będzie niedoceniać ważności powyższych ustępów sądząc, że zdoła zapamiętać reakcje dyskutowane, lub znaleźć uzgodnienie drogą prób, pokonując mniejsze



trudności, niż te, które następcza opanowanie zaleconych metod, lecz niech nie zapomina, że metody te oddawać mu będą ciągle usługi w przyszłym zawodzie chemicznym. Tak samo mógłby ktoś powiedzieć, że więcej czasu zajęło wybudowanie kolei z Nowego Jorku do San Francisco, niż trzeba było na przebycie tej odległości pieszo, nie stanowiłoby to wszakże mocnego argumentu przeciw budowie dróg kolejowych wogóle.

*Ćwiczenia.* 1. Jaką objętość ozonu przyjmie 100 cm<sup>3</sup> wody w 12<sup>o</sup> ze strumienia tlenu, zawierającego 7,5% ozonu (str. 194, 344)?

2. W jakiej temperaturze (w przybliżeniu) krzepnie wodny roztwór nadtlenu wodoru, zawierający 17 g tej substancji w 1000 g wody (str. 270, 348)?

3. Napisać równanie termochemiczne utlenienia indyga nadtlaniem wodoru (str. 346, 349).

4. Jaką objętość tlenu (w 0<sup>o</sup> i 760 mm) można otrzymać z rozkładu nadtlenu wodoru, zawartego w 1 kg 3%-go roztworu?

5. Dlaczego dany ciężar chloru posiada w postaci kwasu podchloraowego dwa razy tak wielką wydajność bielącą (utleniającą), co ten sam ciężar chloru w postaci wody chlorowej?

6. W jaki sposób można otrzymać czysty podchloryn potasu z wody chlorowej?

7. Określić następujące przemiany, jako utlenienia lub redukcje: (a)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$ ; (b)  $\text{HMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ ; (c)  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$ ; (d)  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ; (e)  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$ .

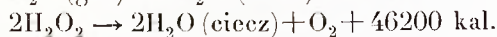
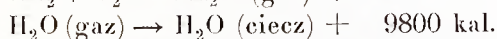
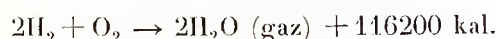
8. Zastosować metodę wartościowości dodatnich i ujemnych do napisania równań reakcyj HCl z  $\text{KMnO}_4$ .

9. Zastosować metodę jonowo-elektronową do napisania równań przedstawiających: (a) działanie dwutlenku manganu i stężonego kwasu siarkowego na bromek sodowy; (b) działanie HCl na  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

10. Nadtlenek sodu nie ulatnia się bez rozkładu. Z jakich więc powodów piszemy jego wzór raczej  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , niż NaO.

11. Które substancje działają jako »katalizatory ujemne« przy rozkładzie nadtlenu wodoru? Podać inne przypadki katalizy ujemnej.

12. Obliczyć ciepło tworzenia się ciekłego nadtlenu wodoru (t. zn. ciepło reakcji fikcyjnej  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ) na podstawie następujących danych termochemicznych:



13. Obmyśleć metodę dla okazania, że nadtlenek wodoru jest znacznie mniej trwały w roztworze alkalicznym, niż kwaśnym.

14. Trzy próbki wody, zabarwionej lekko na niebiesko indygiem, znajdują się w osobnych próbkach. Przez pierwszą przepuszczamy tlen ozonizowany, do drugiej dodajemy nadtlenu wodoru, przez trzecią przepuszczamy gazowy chlor. Co zauważymy w każdej z trzech próbek? Jak wyjaśnić pewne różnice?

15. Ułożyć tabelarycznie w s z y s t k i e substancje, które mogą być obecne w roztworze wodnym chloru w różnych warunkach temperatury i ciśnienia

(str. 351). Napisać równania, przedstawiające sposób powstawania każdej z nich (uwaga: można, uwzględniając jonizację, podać przynajmniej tuzin różnych substancyj).

16. Dlaczego absolutnie suchy chlor wybiela gwoździki ogrodowe? Dlaczego woda chlorowa, wystawiona przez jakiś czas na światło słoneczne, traci zdolności bielące?

## ROZDZIAŁ XXII.

### TLENKI I KWASY TLENOWE CHLOROWCÓW.

Główne tematy o praktycznym znaczeniu, poruszone w tym rozdziale, związane są z chloranem potasowym  $\text{KClO}_3$  i nadehloranem  $\text{KClO}_4$ . Stąd najwięcej uwagi skierujemy na sposoby otrzymania tych substancji i ich wzajemny stosunek. Uboocznie spotkamy się z kilkoma reakcjami złożonymi i poniekąd nowymi.

**Związki chloru, zawierające tlen.** Podajemy tabelkę, zawierającą nazwy i wzory substancji macierzystych:

$\text{HOCl}$ kwas podehlorawy,	$\text{Cl}_2\text{O}$ bezwodnik kwasu podehlorawego
$\text{HClO}_2$ kwas chlorawy,	.....
.....	$\text{ClO}_2$ dwutlenek chloru
$\text{HClO}_3$ kwas chlorowy	.....
$\text{HClO}_4$ kwas nadehlorowy,	$\text{Cl}_2\text{O}_7$ bezwodnik kwasu nadehlorowego

Są również sole tych kwasów, do których należą dwie substancje wymienione, na wstępie. Sam kwas chlorawy jest nieznan, otrzymano jednak chloryn potasowy  $\text{KClO}_2$  i kilka innych jego pochodnych.

Oba bezwodniki (str. 143), łączą się z wodą na kwasy, wymienione po przeciwnej stronie tabelki. Dwutlenek chloru jednak nie jest bezwodnikiem kwasowym.

Wszystkie powyższe związki różnią się tem od większości związków dotąd poznanych tem, że żadnego z nich nie można otrzymać bezpośrednio z pierwiastków.

**Słownictwo.** Kwasy i sole w obrębie jednej grupy odróżniają się przez końcówki i przystawki dodawane do głównego tematu. I tak mamy:

Kwas <i>pod-chlor-awy</i> $\text{HOCl}$	<i>pod-chlor-yn</i> sodowy $\text{NaOCl}$
Kwas <i>chlor-awy</i> $\text{HClO}_2$	<i>chlor-yn</i> sodowy $\text{NaClO}_2$
Kwas <i>chlor-owy</i> $\text{HClO}_3$	<i>chlor-an</i> sodowy $\text{NaClO}_3$
Kwas <i>nad-chlor-owy</i> $\text{HClO}_4$	<i>nad-chlor-an</i> sodowy $\text{NaClO}_4$

Jak wynika z powyższego zestawienia, brzmienie nazwy zależy od zawartości tlenu w cząsteczce odnośnego związku. Końcówka *awy* oznacza przy kwasach mniej tlenu, niż końcówka *owy*. Dla zaznaczenia jeszcze mniejszej zawartości tlenu dodajmy przystawkę *pod* lub *hypo*, nazwy zaś kwasów o większej zawartości tlenu, otrzymują przystawkę *nad* lub *per*. Nazwy odpowiednich soli tworzymy z nazw kwasów, zmieniając końcówkę *awy* na *yn*, oraz *owy* na *an*. Ewentualne przystawki przytem pozostają te same. Sole kwasu siarkowego nazywają się siarczanami, a kwasu siarkawego siarczynami.

Sole beztlenowe otrzymują końcówkę *ek*, np. chlorek potasowy KCl, siarczek żelazawy FeS.

Własności kwasu podechlorawego i podechlorynów omówiliśmy już szczegółowo w rozdziale poprzednim.

**Chlorany.** Podobnie jak sam kwas podechlorawy (str. 351), tak i podechloryny ulegają z łatwością częściowej przemianie w chlorany. Gdy wprowadza się chlor do ogrzanego, stężonego roztworu wodorotlenku potasowego, a zwłaszcza gdy użyje się nadmiaru chloru, podechloryn potasowy, w miarę powstawania, zamienia się szybko w *chloran potasowy*  $\text{KClO}_3$ .

Ponieważ reakcja ta (równanie 2) wymaga 3KOCI równanie, poprzednio podane (str. 353), musi być potrojone:



Po oziębieniu roztworu, trudniej rozpuszczalny chloran krystalizuje.

W reakcji tej pięć szóstych cennego wodorotlenku potasowego zamienia się w mniej wartościowy chlorek potasowy. Stąd w praktyce przeprowadza się całą reakcję z wodorotlenkiem wapniowym. Do powstałego roztworu, zawierającego chlorek wapniowy (bardzo rozpuszczalny) i *chloran wapniowy*  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ , dodaje się chlorku potasowego. Chloran potasowy, utworzony przez podwójną wymianę, krystalizuje po oziębieniu roztworu.

Wszystkie chlorany są przynajmniej umiarkowanie w wodzie rozpuszczalne (p. tablice rozpuszczalności). Chloran potasu używa się do sporządzania ogni sztucznych, materiałów wybuchowych i zapalek. Dokładnie zmieszany z cukrem  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , pali się z wielką gwałtownością, przyczem tlen soli łączy się z węglem i wodorem cukru na bezwodnik węglowy i wodę.

**Oddzielenie substancji na podstawie różnic rozpuszczalności.** Nawet wówczas, gdy produkty reakcji nie są trudno rozpuszczalne, można dokonać ich rozdzielania mniej lub więcej dokładnego, korzystając z różnic w ich rozpuszczalności. Przykładem tego może być otrzymanie chloranu potasowego, w praktyce, gdzie chlorek wapniowy jest niezmiernie łatwo rozpuszczalny, natomiast chloran potasowy tylko umiarkowanie. Prócz tego rozpuszczalność drugiego maleje raptownie z obniżeniem temperatury (ryc. 91, str. 180). Stąd, gdy mieszaninę oziębimy do  $-18^\circ$ , tylko około 13,5 g chloranu potasowego pozostaje rozpuszczone w każdym litrze i podlega stracie. W  $0^\circ$  strata byłaby większa, gdyż w tej temperaturze litr czystej wody zatrzymuje 33,3 g.



Rozumując w ten sposób, uważamy rozpuszczalność każdej substancji jako wielkość niezależną od obecności innej rozpuszczonej substancji. Takie rozumowanie niezawsze jest w praktyce usprawiedliwione, służy jednak często jako pierwsze przybliżenie.

Opierając się na tej zasadzie i danych rozpuszczalności na ryc. 91 (str. 180), można z grubsza przewidzieć, co zajdzie w danym przypadku. Z wykresu można wyczytać rozpuszczalność w danej temperaturze. Przypuśćmy na przykład, że pragniemy się dowiedzieć, jaką ilość chloranu potasowego dałoby się otrzymać na czysto z 3 g wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 7 g wody (roztwór 30%-owy). Z równania:



wynika, że 336 g wodorotlenku potasowego daje 122,5 g chloranu, 372,5 g chlorku i 54 g wody. Stąd przy pomocy proporcji obliczymy, że 3 g, da 1,1 g, wzgl. 3,3 g, wzgl. 0,5 g. Rozpuszczalność odczytana z wykresu, oznacza ilość soli rozpuszczalnej w 100 g wody, np. 56,5 g chlorku potasowego w 100°. W układzie tu rozważanym, całkowita ilość wody, obecna pod koniec reakcji, wynosi 7,5 g. Podajemy obecnie, w postaci tabelki kilka gotowych wyników, dotyczących rozpuszczalności obu soli w różnych temperaturach

		Chlorek potasowy	Chloran potasowy
Ilość utworzona z 3 g KOH		3,3	1,1
Rozpuszczalność . . . } w 100° }	w 100 g H <sub>2</sub> O	56,5	56,5
	„ 7,5 g H <sub>2</sub> O	4,2	4,2
Rozpuszczalność . . . } w 20° }	w 100 g H <sub>2</sub> O	34,7	7,5
	„ 7,5 g H <sub>2</sub> O	2,6	0,6
Rozpuszczalność . . . } w 0° }	w 100 g H <sub>2</sub> O	28,0	3,3
	„ 7,5 g H <sub>2</sub> O	2,1	0,25

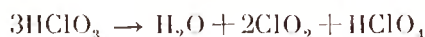
A zatem w 20° około 2,6 g z 3,3 g chlorku potasowego pozostanie w roztworze, podczas gdy połowa prawie chloranu potasowego wykrystalizuje. Przy drugiej krystalizacji otrzyma się małą ilość czystego chloranu. Jeśli jednak zbadamy rozpuszczalności, przekonamy się, że daleko łatwiej otrzymać chloran potasowy w stanie czystym, gdy zamiast chlorku potasowego obecnym jest chlorek wapniowy.

**Kwas chlorowy HClO<sub>3</sub>.** Ponieważ żaden z kwasów tej serii nie może być otrzymany z pierwiastków przez bezpośrednie ich połączenie (str. 363), sporządza się zazwyczaj najpierw ich sole, a z nich wytwarza się następnie kwasy przez podwójną wymianę. Kwas chlorowy można otrzymać w roztworze wodnym, dodając obliczoną ilość rozcieńczonego kwasu siarkowego do roztworu chloranu barowego:



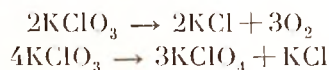
Nierozpuszczalny siarczan barowy usuwa się przez odsączenie. Należy tu podnieść, że w ten sposób *podwójna wymiana, połączona z wydzieleniem się osadu, może być użyta do otrzymania zarówno produktu rozpuszczalnego, jak i nierozpuszczalnego* (por. kwas selenowy Rozdz. XXV).

Roztwór można zagęścić (do blisko 40%) przez odparowanie, lecz nie można go ogrzewać powyżej 40°, gdyż w bliskości tej temperatury zachodzi nagły rozkład. Powstająca przez odparowanie ciecz: gęsta, bezbarwna, posiada właściwości silnie utleniające. Papier (sporządzony z błonnika  $(C_6H_{10}O_5)_4$ ), zanurzony do niej, zapala się. Jod zamienia się w kwas jodowy  $2HClO_3 + J_2 \rightarrow 2HJO_3 + Cl_2$ . Kwas chlorowy bezwodny lub w roztworze, ogrzany powyżej 40°, rozkłada się, dając *dwutlenek chloru i kwas nadchlorowy*:



**Dwutlenek chloru, kwas chlorawy.** Dwutlenek chloru  $ClO_2$  (patrz wyżej) jest to żółty gaz, dający się skroplić. Ciecz wrze w +10°. Gaz i ciecz gwałtownie wybuchają i rozkładają się na pierwiastki z wydzielaniem wielkiej ilości ciepła. Dwutlenek chloru tworzy się zawsze przy uwolnieniu kwasu chlorowego i stąd spostrzegamy go, gdy nieco sproszkowanego chloranu potasowego zwilżymy kroplą stężonego kwasu siarkowego (koniec poprzedniego ustępu)<sup>1)</sup>. On to właśnie nadaje żółtą barwę stężonemu kwasowi solnemu, po dodaniu jakiegось chloranu. Reakcje te służą jako *reakcje rozpoznawcze* na chlorany i odróżniają je od nadchloranów. Dwutlenek chloru daje z wodą mieszaninę *kwasu chlorawego*  $HClO_2$  i chlorowego, a z zasadami mieszaninę *chlorynów* i chloranów.

**Nadchlorany.** Chlorany dają przy ogrzewaniu *nadchlorany*. Równocześnie wytwarzają chlorany także tlen (str. 72)



Te reakcje, podobnie jak trzy reakcje kwasu podechlorawego (str. 351), są niezależne od siebie i przebiegają równocześnie. Są to reakcje *współczesne* (p. str. 368). Ich względna szybkość zmienia się jednak z temperaturą i rozkład na chlorek i tlen może prześcignąć całkowicie drugą reakcję, gdy doda się jakiegось środka katalitycznego, np. dwutlenku manganu (str. 84). Gdy chloran potasowy ogrzewany jest ostrożnie, wówczas jaka jedna piąta utraci całkowicie tlen, podczas gdy reszta zamienia się w nadchloran. Mieszaninę można rozdzielić, rozcierając ją z jaknajmniejszą ilością wody. Chlorek potasu rozpuszcza się, a nadchloran, posiadający rozpuszczalność dwadzieścia razy mniejszą niż chlorek, pozostaje w przeważnej części nierozpuszczony. Nadchlorany są znacznie trwalsze (str. 80), niż chlorany lub podechloryny. Wszystkie one są rozpuszczalne w wodzie i są używane do fabrykacji zapalek i ogni sztucznych. Przy silnem ogrzewaniu rozkładają się, pozostawiając chlorki.

**Kwas nadchlorowy  $HClO_4$  i bezwodnik nadchlorowy  $Cl_2O_7$ .** Czysty *kwas nadchlorowy* wybucho przy ogrzaniu powyżej 92°, lecz jego punkt wrzenia tak,

<sup>1)</sup> Mieszaninę cukru i chloranu potasowego (str. 364) można zapalić, dodając do niej kroplę kwasu siarkowego. Ostatni uwolnia kwas chlorowy, ten z kolei daje  $ClO_2$ , który będąc gwałtownym środkiem utleniającym, zapoczątkowuje palenie się cukru.

jak innych cieczy, obniża się gdy znajduje się on pod niskim ciśnieniem (por. str. 137). Pod ciśnieniem 56 mm wrze w 39°, i w tej temperaturze trudno zauważyć jakikolwiek rozkład. Stąd kwas ten można otrzymać, przepuszczając chlorowódor przez nasycony roztwór nadechloranu sodowego, dekantując następnie czystą ciecz z nad osadu trudniej rozpuszczalnego chlorku sodowego, który się utworzył (por. str. 365), i destylując ostrożnie pod niskim ciśnieniem (str. 347).



Kwas nadechlorowy jest bezbarwną cieczą, która rozkłada się, a często podczas przechowywania samorzutnie wybucha. Roztwór 70% w wodzie jest jednak zupełnie trwały. Kwas nadechlorowy, mimo że jest silnym środkiem utleniającym, nie jest jednak tak silnym, jak kwas chlorowy i nie utlenia chlorowodoru w zimnym roztworze wodnym. Stąd kropla kwasu solnego, puszczonej na kryształ nadechloranu, nie zabarwia się na żółto. Gdy uwalniamy kwas nadechlorowy stężonym kwasem siarkowym, nie daje on odrazu żółtego dwutlenku chloru (str. 366).

Bezwodnik nadechlorowy.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  można otrzymać, dodając bezwodnika fosforowego do kwasu chlorowego w naczyniu, zanurzonem w mieszaninie mrożącej.  $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{HClO}_3 \rightarrow 2\text{HPO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_7$ . W ten sam sposób używa się często bezwodnika fosforowego do odbierania składników wody także innym związkom. Łączy się on z wodą na kwas metafosforowy  $\text{HPO}_3$ . Ogrzewając ostrożnie mieszaninę, można oddestylować bezwodnik nadechlorowy. Tworzy on bezbarwną ciecz, wrzącą w 82° (760 mm) i wybuchającą przy uderzeniu, lub zbyt silnem ogrzaniu.

**Stosunek bezwodnika do kwasu lub soli.** Wyprowadzenie wzoru bezwodnika ze wzoru kwasu lub soli zasługuje na osobną wzmiankę. W umyśle chemika tak silnie kojarzą się te wzory jeden z drugim, że często myśli on o takich substancjach, jako o potencjalnie tej samej substancji. Początkujący jednak z trudnością nabywa tego przyzwyczajenia i zwykle częściej myli się przy rozdzielaniu wzoru kwasu na wzór wody i bezwodnika, niż przy jakimś innem obliczeniu.

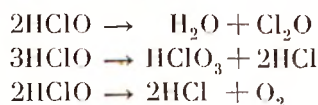
*Reguła jest taka:* jeśli wzór kwasu zawiera parzystą liczbę atomów wodoru ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) należy odjąć wszystkie składniki wody ( $\text{H}_2\text{O}$  lub  $2\text{H}_2\text{O}$ ), a resztę stanowi bezwodnik ( $\text{SO}_3$  lub  $\text{SiO}_2$ ). Wzory rozdzielone są  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  lub  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Jeśli zaś jest nieparzysta liczba atomów wodoru ( $\text{HClO}_4$  lub  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) należy podwoić wzór ( $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$  lub  $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ ) i odjąć wszystkie składniki wody jak poprzednio ( $\text{Cl}_2\text{O}_7$  lub  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Potem należy wynik sprawdzić przez ponowne dodanie wody i podzielenie przez dwa, poprawiając, jeśli został zrobiony błąd.

Jeśli substancją jest sól ( $\text{CuSO}_4$  lub  $\text{KClO}_4$ ) należy odjąć tlenek metalu ( $\text{CuO}$  lub  $\text{K}_2\text{O}$ ) uważając, by nadać metalowi tę samą wartościowość w tlenku, jaką miał w soli.

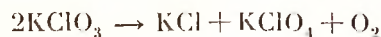


Ten sposób wyszukiwania bezwodnika, odpowiadającego danemu kwasowi lub soli, ma kilka zastosowań. Po pierwsze przy układaniu równań, w które wchodzi bezwodnik. Po drugie polega na wyszukiwaniu wartościowości niemetalu. Np. w  $\text{KClO}_4$  bezwodnikiem jest  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  a przeto wartościowość chloru wynosi siedem. W  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bezwodnikiem jest  $\text{P}_2\text{O}_5$ , stąd fosfor jest pięćwartościowy. W  $\text{HPO}_3$  (kwasie metafosforowym), bezwodnikiem jest znowu  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a zatem fosfor jest tu znowu w tym samym stopniu utlenienia — oba kwasy są fosfor-owe.

**Reakcje współczesne i następcze.** Gdy substancje ulegają równocześnie dwom lub więcej reakcjom chemicznym, reakcje te mogą być następcze (p. niżej) albo przebiegać równolegle. W ostatnim wypadku zwa się one reakcjami współczesnymi. Kwas podchloryny ulega trzem różnym reakcjom:



Jedne cząsteczki rozkładają się na wodę i tlenek chloru (str. 351), inne dają kwas chlorowy i chlorowodór, a jeszcze inne chlorowodór i tlen. Ponieważ jedna i ta sama cząsteczka może ulec nie więcej jak tylko jednej przemianie, wynika stąd, że reakcje są niezależne od siebie. Dowodzi tego fakt, iż na świetle słonecznym trzecia reakcja przeważa, podczas gdy w ciemności pozostaje ona daleko w tyle za reakcją drugą. Ponieważ stosunek ilościowy produktów jest zmienny, przeto nie można *kilku współczesnych reakcyj przedstawić w tem samym równaniu*. Zasadniczą cechą równania chemicznego jest stały stosunek ciężarowy dla każdej pary substancyj, w niem występującej. Stąd potrzebne są w takim przypadku oddzielne równania dla każdej reakcji. Tak samo jest we wszystkich przypadkach podobnych, gdy nie wszystkie stosunki są stałe. A więc np. przy rozkładzie chloranu potasowego (str. 366), błędem byłoby dodanie obydwu równań i napisanie całej reakcji w takiej postaci:



Takie równanie wyrażałoby, że stosunki produktów są zawsze stałe  $\text{KCl} : \text{KClO}_4 : \text{O}_2$  czyli  $= 74,56 : 138,56 : 32$ , podczas gdy w rzeczywistości stosunki te ulegają zmianom wraz z warunkami — temperatura, lub obecnością katalizatora, który przyspiesza tylko jedną reakcję.

*Reakcje następcze* jak (1), po której idzie (2) na str. 353, mogą być przedstawiane w jednym równaniu, ponieważ w nich wszystkie stosunki muszą być z konieczności stałe. Równania te są zależne od siebie, gdyż (2) zużywa to, co (1) wytworzy. Bardziej szczegółowe studjum reakcyj następczych podamy w rozdziale dalszym.

**Kwasy tlenowe bromu.** Tlenków bromu dotąd nie otrzymano, natomiast znane są kwasy  $\text{HOBr}$  (kwas podbromowy) i  $\text{HBrO}_3$  (kwas bromowy), oraz ich sole.



Przy działaniu bromu na rozcieńczony zimny roztwór wodorotlenku potasowego tworzą się *bromek i podbromin potasowy*:

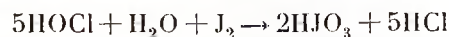


Po ogrzaniu roztworu, podbromin przechodzi w *bromian potasowy* i bromek. Reakcje te są ściśle analogiczne do odpowiednich przemian podchlorynu (str. 353, 364).

Wodny roztwór kwasu bromowego można otrzymać w identyczny sposób, jak roztwór kwasu chlorowego (str. 365). Roztwór jest bezbarwny i działa silnie utleniająco. Zamienia np. jod na kwas jodowy  $2\text{HBrO}_3 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJO}_3 + \text{Br}_2$ . Okazuje się z tego, że jod posiada większe powinowactwo do tlenu niż brom.

**Tlenki i kwasy tlenowe jodu.** Istnieje jeden tlenek, pięciotlenek jodu  $\text{J}_2\text{O}_5$ . Daje on po rozpuszczeniu w wodzie kwas jodowy  $\text{HJO}_3$ . *Jodan sodowy* znajduje w saetrze chilijskiej. Sole sodowe i potasowe kwasu jodowego można otrzymać w podobny sposób jak chlorany i bromiany (str. 364), dodając sproszkowanego jodu do gorącego roztworu wodorotlenku potasowego, lub sodowego. Są dane, że w zimnych roztworach tworzą się podjodyny, które szybko zmieniają się na jodany.

*Kwas jodowy*  $\text{HJO}_3$  łatwo jest otrzymać, przepuszczając chlor przez wodę, w której zawieszono jod:



Jeszcze lepszy sposób polega na gotowaniu jodu z kwasem azotowym  $\text{HNO}_3$ . Ostatni oddaje łatwo tlen i redukuje się tu do tlenku azotu  $\text{NO}$ :



(Student może spróbować zastosować do obu ostatnich równań metody, wskazane na (str. 357 - 360), zaczynając od równań szkieletowych jak w ćwiczeniu 9 str. 373). W obu ostatnich reakcjach wszystkie substancje wyjściowe (łącznie z nadmiarem kwasu azotowego) i produkty, z wyjątkiem samego kwasu jodowego, są lotne. Gdy zatem roztwór zagęści się przez odparowanie, krystalizować pocnie sam kwas jodowy. Jest to ciało stałe, barwy białej, zupełnie trwałe w zwykłych temperaturach i dające się przechowywać dowolnie długo. W  $170^\circ$  zaczyna oddawać wodę ( $2\text{HJO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2\text{O}_3$ ), pozostawiając *bezwodnik jodowy*. Ostatni jest białym krystalicznym proszkiem, dającym się ogrzewać do  $300^\circ$ ; powyżej rozpada się na jod i tlen.

Kwas jodowy w roztworze wodnym jest środkiem utleniającym, lecz nie rozstaje się z tlenem tak łatwo, jak kwas chlorowy lub bromowy. W rozcieńczonym roztworze utlenia on jodowodór:  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$ , przy czym uwalnia się wszystek jod. Pod tym względem przypomina stężony kwas siarkowy (str. 335). Rozcieńczony kwas siarkowy nie okazuje własności utleniających.

Różne kwasy z jednego bezwodnika; kwas nadjodowy. Niektóre kwasy pozostają w takim stosunku do swoich bezwodników, jak kwas podchlorawy (str. 351), lub kwas siarkawy (str. 393). Jedna cząsteczka bezwodnika łączy się z jedną cząsteczką wody. W innych jednak wypadkach stosunek wody może być większy lub mniejszy od powyższego. Gdyby np. kwas nadjodowy należał do pierwszego typu ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 = 2\text{HJO}_4$ ) wzór jego byłby  $\text{HJO}_4$ . Istotnie tworzy on sole, należące do tego typu, np.  $\text{NaJO}_4$  i  $\text{AgJO}_4$ . Lecz wolny kwas jest higroskopijnym ciałem stałym o wzorze  $\text{H}_5\text{JO}_6 (= 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7)$  i sól, najłatwiejsza do otrzymania  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  (p. niżej), należy do tego typu. Wszystkie typy zwane są jednak nadjodanami, ponieważ ich skład opiera się zawsze na tym samym bezwodniku. Bezwodnika nadjodowego nie otrzymano. Zazwyczaj mówimy o różnych kwasach i solach, jako pochodzących od tego samego bezwodnika, przyczem wyrazu »pochodzących« używamy w znaczeniu przenośnym, a nie dosłownym.

Różnica między dwoma kwasami  $\text{HJO}_4$  i  $\text{H}_5\text{JO}_6$  nie jest zgoła taka sama, jak między  $\text{HJO}_3$  i  $\text{HJO}_4$ . Dwa ostatnie przedstawiają różne stopnie utlenienia, pochodząc od  $\text{J}_2\text{O}_5$  i  $\text{J}_2\text{O}_7$ , wobec czego zostały nazwane kwasem jodowym i nadjodowym. Pierwsze dwa różnią się tylko o  $2\text{H}_2\text{O}$ , a dodanie lub odjęcie składników wody w ilościach równoważnikowych nie jest ani utlenieniem, ani redukcją. Stąd oba one są kwasami nadjodowymi (por. kwas fosforowy, str. 367).

Nadjodan sodowy  $\text{NaJO}_4$  znajduje się również w saetrze chilijskiej. Gdy rozpuścimy w wodzie jodan sodowy  $\text{NaJO}_3$  wraz z wodorotlenkiem sodowym i przepuszczając będziemy przez roztwór chlor jako środek utleniający, wówczas wydzielią się kryształki  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ , jako soli dość trudno rozpuszczalnej. Z tej soli można otrzymać inne sole.

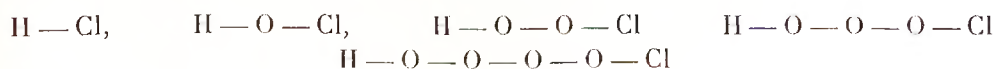
Wodny roztwór kwasu nadjodowego otrzymać można działaniem kwasu siarkowego na nadjodan barowy i odsączenie. Gdy roztwór odparujemy pozostanie biały, bardzo łatwo rozpuszczalny, stały  $\text{H}_5\text{JO}_6$ . Przy ogrzewaniu oddaje on wodę i tlen, a pozostawia tylko  $\text{J}_2\text{O}_5$ .

**Stosunki chemiczne.** Trwałość związków chlorowców z wodorem i metalami zmniejsza się ze wzrostem ciężaru atomowego chlorowca. Każdy chlorowiec ruguje z tych połączeń wszystkie następne. W przypadku związków tlenowych następstwo pod względem trwałości jest odwrotne, a związki tlenowe jodu są jedynymi, które można uważać za trwałe.

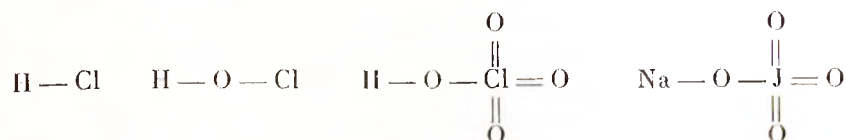
Z kwasów każdego chlorowca najtrwalsze są te, które zawierają najwięcej tlenu. Sole są we wszystkich przypadkach bez porównania trwalsze, niż odpowiednie kwasy.

Chlorowce w połączeniach z metalami i wodorem są jednowartościowe ( $\text{HJ}$ ,  $\text{KCl}$  itd.). W połączeniach z tlenem wartościowości ich są jednak zwykle wyższe. Maximum okazuje bezwodnik nadchlorowy  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , gdzie chlor okazuje się siedmiowartościowy.

Wzory kwasów chloru można napisać tak, by była zachowana jednowartościowość chloru:



Lecz związki, co do których z m u s z e n i j e s t e ś m y przyjąć, że dwa atomy tlenu są bezpośrednio z sobą połączone, są zwykle nietrwale (np. nadtlenek wodoru  $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ ), a przeto należałoby oczekiwać, że trwałość związków, zawierających trzy, lub cztery atomy tlenu z sobą połączone, jest jeszcze mniejsza. Tu natomiast musimy całkiem odwrotny stan rzeczy w naszych wzorach stwierdzić, gdyż  $\text{HClO}_4$  jest najtrwalszym z szeregu kwasów chloru. To rozumowanie łącznie z siedmiowartościowością w  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  prowadzi nas do przyjęcia siedmiowartościowego chloru w kwasie nadchlorowym (p. układ perjodyczny). Często więc pisze się wzory strukturalne, omawianych tu związków tak:



**Wyszczególnienie własności chemicznych.** Własności chemiczne substancji wymieniane bywają często tak nieporządnie, że student niema nici przewodniej w tej mierze. Poniżej podajemy więc schemat, który należy zachować w pamięci.

1. *Trwałość* (str. 142), zwłaszcza, gdy chodzi o związek, choć i przy pierwiastkach, np. jod, bierze się ją w rachubę (str. 334). Wymienić produkty rozkładu.
2. *Ciężar cząsteczkowy*, jeśli jest znany.
3. *Grupa, do której substancja należy* i zaznaczenie, gdzie to możliwe, stopnia aktywności w postaci określeń, jak np. substancja prosta, słaby kwas, mocna zasada, sól, węglowodan itd. Określenia jak kwas, zasada i sól obejmują pewne własności, których nie trzeba podawać szczegółowo.
4. *Substancje, z którymi łączy się*, np. metale (przytoczyć wyjątki), niemetale (wyjątki) woda, amonjak, itp. Wymienić potem, do jakiej grupy należą powstałe związki.
5. *Środek utleniający, czy redukujący*. a jeśli tak, ilustracje tego i ograniczenie.
6. *Inne szczególne reakcje chemiczne*, jak np. hydroliza, jeśli mowa o soli; działanie chloru przy węglowodorze itp.

*Każda chemiczna własność powinna wyrażać bezpośrednio* (lub pośrednio np. przez użycie słowa *kwas* p. str. 295)  *pewien określony rodzaj przemiany chemicznej lub sposób zachowania się chemicznego*; powinno się też podawać nazwy materiałów, lub grup materiałów tu należących.

*Stosunki chemiczne* nie są to własności substancji, lecz pierwiastka, zawartego w związkach, jak np. ciężar atomowy, wartościowość, charakter metaliczny lub niemetaliczny (tlenek kwaśny lub zasadowy, sole ulegają hydrolizie lub nie). Ogólnie omawiane one były gdzieindziej (str. 221).

Dla lepszego zrozumienia dobrze będzie przytoczyć tu niektóre niewłaściwe sposoby podawania własności chemicznych. »Tlen podtrzymuje palenie się



świecy». Początkujący nie wie, że świeca składa się z knota bawelnianego, otoczonego, mieszaniną węglowodorów i kwasów tłuszczowych tak, że żadnej chemicznej reakcji nie może on podać na zasadzie powyższego twierdzenia. Chemiczną własnością jest dążność związków węgla i wodoru do energicznego reagowania z tlenem, z utworzeniem wody i dwutlenku węgla. Palenie się świecy dla uzyskania światła jest *zastosowaniem* tej własności, lecz ono samo nie jest własnością. Zastosowanie należy oczywiście podawać, lecz niechże one idą po własnościach, a nie zajmują ich miejsce. Podobnie często, jako chemiczną własność, podają »zdolność wybielania«. Lecz podsiarczyn sodowy i inne substancje biela indygo, redukując je na biel indygową, natomiast kwas podchloryny i ozon biela indygo przez utlenienie go na izatynę. Wodorotlenek sodowy wybiela niebieski druk, ponieważ jest mocną zasadą i reaguje z żelazocyjankiem żelazowym, a woda i inne rozpuszczalniki też niekiedy wybielają przez rozpuszczenie barwnika. Bielenie zatem może zależeć w różnych przypadkach od całkiem różnych własności chemicznych lub fizycznych. Jest ono *zastosowaniem* pewnej szczególnej własności chemicznej i powinno być podawane, jako ilustracja użytkowania własności. Tak samo »zdolność odkażająca« w przypadku kwasu podchlorynego lub nadtlenku wodoru, wywołana jest utlenieniem nietrwałych substancji w bakterjach chorobotwórczych, natomiast kwas siarkawy przyłącza się do aldehydów, zawartych w protoplaźmie tych drobnoustrojów, alkohol zaś (użyty np. do odkażenia skóry przed szczepieniem) wchodzi na miejsce wody w tych organizmach, zabijając je środkami fizycznymi, formalina wreszcie jest środkiem redukującym, a przytem posiada zdolność przyłączania się do wielu organicznych związków, albo też wchodzi z nimi w ściślejsze połączenie. Zdolność odkażająca jest więc *zastosowaniem* jednej z własności, wyżej wymienionych, lub jakiejś innej własności, która będzie wyszczególniona. Gdy substancja jest trująca, należy to podkreślić, lecz nie podawać jako własność chemiczną. Nawet wówczas, gdy znane są przemiany chemiczne, jakie dana trucizna powoduje w organizmie, rzadko mogą one być wyjaśniane w chemii nieorganicznej lub elementarnej ogólnej.

Zwracamy też uwagę na spotykane często w podręcznikach wyrażenie »podtrzymuje palenie«. Powiedzenie takie niema określonego znaczenia. W codziennej mowie stosuje się to do materiałów opałowych, jak drzewo i węgiel. Mówić, że »chlor podtrzymuje palenie«, nie jest więc dostatecznie ściśle. Węgiel i drzewo nie palą się w nim. Żelazo, miedź i antymon palą się, lecz jeśli tych substancji nie wymienia się, wówczas nie podaje się czytelnikowi istotnej wiadomości, której mu brak, a którą książka powinna mu dostarczyć. Kiedyindziej znowu spotyka się twierdzenie, że chlor łączy się z miedzią i sodem, a nie wyjaśnia się równocześnie, że chlor łączy się łatwo z wszystkimi znanymi metalami, z wyjątkiem platyny i złota. Jeśli fakt, że pierwiastek łączy się z chlorem przedstawia osobną własność chemiczną, naówczas ograniczenie się do wymieniaienia dwóch tylko pierwiastków jest równoznaczne z podaniem niekompletnej listy tego rodzaju własności, zawierającej tylko



dwie takie własności na jakie sześćdziesiąt pięć. Wyszczególnienie grupy pierwiastków wraz z przykładami i wyjątkami jest należytem załatwieniem tego punktu, a przytem nie obciąża pamięci.

Negatywne twierdzenia uczą niewiele. Azot nie podtrzymuje palenia. To znaczy, że albo węgiel i świeca nie będą się w nim palić, a w takim razie należałoby wyjaśnić, że węgiel i wodór nie łączą się łatwo z azotem, albo że azot nie jest tlenem.

Własności chemiczne powinno się stwierdzać pozytywnie, a nie dochodzić do nich pośrednio przez wyłączenie wszystkich rzeczy, jedna po drugiej, których substancja nie może dać. Azot nie bieli, nie pali się, nie może się ani wspiać na drzewo, ani jeść trawy — lecz setki negatywnych wiadomości jeszcze nie poucza nas, co może robić. Gdy dwa pierwiastki są bardzo podobne do siebie, jednakże jeden z nich posiada pewną własność, której drugiemu brak, pouczającym jest, a więc pożądanem, wymienić brak tej własności, lecz takie przypadki są rzadkie. Prezentować jako własność pięciotlenku fosforu, że jest on niepalny, jest to samo, co mówić, że bankrut nie jest w stanie płacić swych długów — a więc mówić coś, co jest zbyteczne. Jeszcze bardziej niedorzecznem jest, jeśli podaje się jako własność, że chlor powstaje przez utlenianie kwasu solnego. Wszak to jest własność kwasu solnego i środka utleniającego. Chlor nie posiada własności jako substancja, póki się nie wytworzy.

*Ćwiczenia.* 1. Każdą z reakcyj wymienionych w tym rozdziale przydzielić do właściwej grupy (str. 206).

2. Jak sporządzić kwas chlorowy, wiedząc, że  $K_2SiF_6$  jest nierozpuszczalny.

3. Ułożyć równanie dla reakcji chloru z wodorotlenkiem wapniowym w gorącej wodzie (str. 364). W jaki sposób można otrzymać chloran cynku z wodorotlenku cynkowego  $Zn(OH)_2$ ?

4. Od jakich okoliczności zależy będzie otrzymanie chloranu barowego, działaniem chloru na wodorotlenek barowy (str. 364-5)? Czy łatwo możnaby otrzymać w ten sposób czysty chloran barowy (p. tabl. rozpuszczalności)?

5. Ułożyć równanie reakcyj: (a) otrzymania bromianu potasowego; (b) czystego roztworu kwasu bromowego; (c) jodu z wodnym roztworem wodorotlenku potasowego na zimno, i (d) na gorąco.

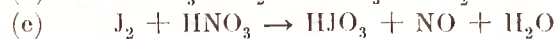
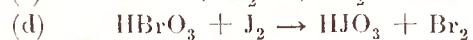
6. Ułożyć równania reakcji dwutlenku chloru z wodą i roztworem wodorotlenku potasowego.

7. Znaleźć wzory bezwodników następujących kwasów:  $HPO_3$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $H_3AsO_3$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H_6SO_6$ .

8. Znaleźć wzory bezwodników kwasów z następujących wzorów soli:  $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_3$ ,  $Na_2H_3IO_6$ .

9. Zastosować obie metody (str. 357-360) układania złożonych równań do uzgodnienia następujących równań szkieletowych:





10. Ile chloranu potasowego otrzyma się działaniem chloru w nadmiarze na 500 cm<sup>3</sup> 6 N wodorotlenku potasowego (gorącego), przyjmując 80% wydajności czystej soli.

11. Ile chloranu potasowego potrzeba do otrzymania 20 g czystego nadchloranu potasowego, przyjmując, że piątą część pierwotnego materiału traci się na bezużyteczną reakcję  $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{O}_2$  i że czwarta część utworzonego  $\text{KClO}_4$  przepada w ciągu oczyszczania?

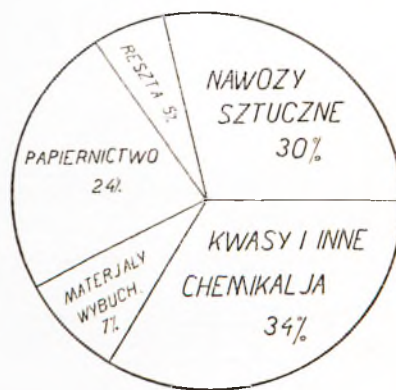
12. Przedstawić zapomocą wzorów strukturalnych podbromin potasowy, chloryn potasowy, nadjodan wapniowy, bromian wapniowy, bezwodnik jodowy, bezwodnik nadechlorowy.

## ROZDZIAŁ XXIII.

### SIARKA I SIARKOWODÓR.

Siarka, której związki często wymienialiśmy, daje nam w postaci kwasu siarkowego substancję, posiadającą rozleglejsze i ważniejsze zastosowanie w przemyśle, niż jakikolwiek inny artykuł chemiczny. Wolna siarka stanowi, obok azotanu potasowego i węgla drzewnego, składnik prochu strzelniczego. Ebonit jest związkiem kauczuku z siarką. Pozatem siarka ma zastosowanie w wyrobie dwutlenku siarki, używanego do bielenia, odkażania, jak również w fabrykacji papieru (p. ryc. 131). Używa się siarki także do tępienia grzybów na winnej latorośli.

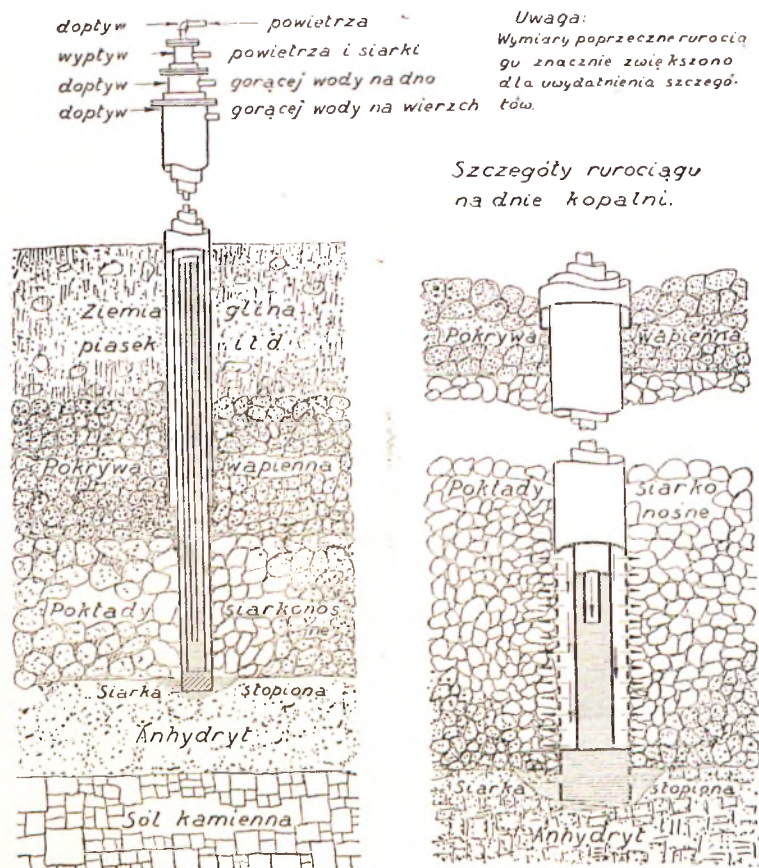
**Występowanie.** Wolną siarkę znajduje się w okolicach wulkanicznych na Sycylii, zmieszana z gipsem i innymi minerałami i wypełniająca pory skal pumeksowych. Bardzo rozległe są podziemne pokłady siarki w Luizjanie i Texasie<sup>1)</sup>. Wiele minerałów, związków siarki, posiada znaczenie głównie ze względu na inne poza siarką składniki. Dość rozpowszechnione są siarczki jak *piryt*  $\text{FeS}_2$ , *chalkopiryt*  $\text{Cu FeS}_2$ , *galena*  $\text{PbS}$ , *blendy cynkowa*  $\text{Zn S}$  i siarczany jak *gips*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *baryt*  $\text{BaSO}_4$  i *celestyn*  $\text{SrSO}_4$ . Istnieje zapatrywanie, że większość złóż wolnej siarki powstała drogą redukcji gipsu. Siarka jest składnikiem chemicznym białek, będących ważnymi składnikami ustrojów roślinnych i zwierzęcych.



Ryc. 131.

<sup>1)</sup> U nas siarka w ilościach drobnych spotyka się w pasie podkarpackim soli kamiennej i ropy naftowej (Truskawiec, Posąda, Swoszowice), w skupieniach selenitu w Kieleckim nad Nidą w powiecie Pinczowskim (Czarkowa), w Radomskim koło Piotrkowic. Por. Z. Weyberg, mineralogja, str. 539. Lwów, r. 1929. (Przyp. Red.).

**Otrzymywanie.** Na Sycylii otrzymuje się siarkę przez proste wytapianie ze skał wulkanicznych w niskiej temperaturze. Ponieważ Włochy nie posiadają węgla, a inne materiały opalowe poza siarką są za drogie, stąd potrzebne do stopienia siarki ciepło, uzyskuje się przez spalanie pewnej części siarki. Stopioną siarkę wlewa się do drewnianych form, w których krzepnie dając *siarkę w laskach*. Siarka w tej postaci jest do wielu celów wystarczająco czysta. Celem otrzymania siarki najlepszej jakości, poddaje się siarkę surową de-



Ryc. 132. Wydobywanie siarki metodą Frascha.

stylacji z retort glinianych. Para przechodzi do wielkiej komory z cegieł i kondensuje się tam na ścianach w postaci delikatnego proszku, zwanego *kwiatem siarczanym*. Gdy komora się ogrzeje, wówczas siarka kondensuje się w postaci cieczy, którą się odpuszcza na zewnątrz i odlewa we formy, jak poprzednio.

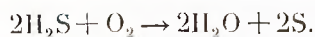
W Luizjanie i Teksasie występuje siarka w skale, pokrywającej pewne pokłady soli, a leżącej pod powłoką gliny, piasku i kamieni, grubą na jakie 300 m. Wydobywa się ją stamtąd *metodą Frascha*, zakładając cztery wspólśrodkowe rury w otwory, sięgające do pokładów siarki. Do dwóch rur ze-



wewnętrznych o średnicy 15-18 cm wtlacza się wodę, ogrzaną uprzednio pod ciśnieniem do 170°. Po pewnym czasie, gdy dostateczna ilość siarki się stopi (topi się ona w 114,5°), wtlacza się wgląd rurą środkową, o średnicy 2,5 cm, sprężone powietrze. Siarka stopiona posiada ciężar właściwy dwa razy większy od wody. Lecz powietrze wtlaczane do stopionej siarki dzieli się na małe bańki, tworząc z ciekłą siarką coś w rodzaju emulsji, posiadającej gęstość niższą, niż woda. Emulsja ta wypływa swobodnie na wierzch szybu rurą o średnicy 7,5 cm, otaczającą rurę, wprowadzającą powietrze (p. ryc. 132). Siarka spływa do drewnianych przegród o powierzchni 50×85 m, w których szybko krzepnie. Produkt jest tak czysty, że do większości celów nie wymaga dalszej przeróbki. Produkcja Luizjany i Teksasu, wynosząca 500 ton dziennie z każdego szybu, a w całości 2000000 ton rocznie — pokrywa w zupełności zapotrzebowanie w St. Zjednoczonych i może być łatwo zwiększona.

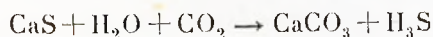
Większa część siarki-handlowej pochodziła dawniej z Sycylii, lecz rozwój eksploatacji pokładów w Stanach metodą Frascha doprowadził praktycznie do upadku starszy i prymitywniejszy przemysł sycylijski (p. ryc. 133).

Nieco siarki otrzymuje się przy oczyszczeniu gazu świetlnego. Związki siarki, obecne w gazie, (głównie siarkowódór) są przykre, gdyż powodują czernienie metali i wytwarzają przy spalaniu dwutlenek siarki. Usuwa się je obecnie, wprowadzając do gazu ograniczoną ilość powietrza, zawierającą tyle tlenu, ile trzeba do reakcji:

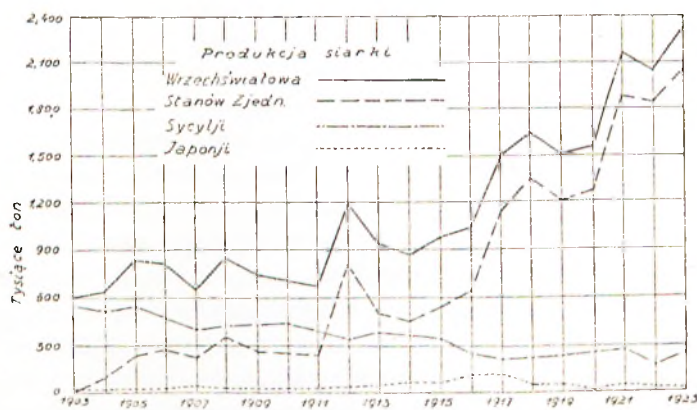


Reakcja ta zachodzi podczas przepuszczenia gazu w 300° przez ogrzaną rudę darniową (uwodniony tlenek żelazowy, wyprażony w niskiej temperaturze) działającą katalitycznie. Gorące gazy przechodzą potem przez szereg komór kondensacyjnych, gdzie siarka się oddziela.

Lokalnie służą do wytwarzania siarki odpadki, pozostałe przy fabrykacji sody metodą Le-Blanc'a. Zawarty w nich siarczek wapniowy rozkłada się dwutlenkiem węgla:



a siarkowódór przetwarza się na siarkę w sposób wyżej podany.



Ryc. 133. Wpływ metody Frascha na wytwórczość siarki.

*Odmiany alotropowe siarki.* Siarka tworzy dwie odmiany ciekłe, oraz dwie dobrze znane, wyraźnie różniące się odmiany stałe.

Dwie ostatnie odmiany zwa się od swej budowy krystalicznej *siarką rombowa* i *jednoskośną*.

*Własności fizyczne siarki rombowej.* To odmiana jest barwy żółtej i posiada gęstość 2,06. Siarka rodzima, siarka w łaskach i praktycznie wszystkie próbki kwiatu siarczanego są siarką rombowa, i jako takie, posiadają identyczne własności fizyczne. Próbkę siarki rodzimej wykazują często bardzo wyraźną budowę krystaliczną rombowa. Wszystkie odmiany siarki są nierozpuszczalne w wodzie, a wszystkie krystaliczne odmiany siarki są rozpuszczalne w dwusiarczku węgla. Piękne kryształy rombowe otrzymuje się z takiego roztworu (ryc. 9).

Postać rombowa trwała jest poniżej 96°. Powyżej tej temperatury przemienia się w siarkę jednoskośną.

**Siarka jednoskośna.** Tę odmianę najłatwiej otrzymać, gdy nieco siarki się stopi (p. t. 114,5°), a następnie powoli oziębi. Kryształy, które wydzielają się ze stopionej siarki w temperaturze powyżej 96°, stanowią siarkę jednoskośną. Kryształy mają postać długich, przeświecających i blado żółtych igieł (ryc. 134) o przekroju prawie prostokątnym, na końcach ukośnie ściętych. Odmiana ta trzyma się nieograniczenie długo powyżej 96°, lecz poniżej 96° igły stopniowo mętnieją, przyczem zmiana zaczyna się od punktów, w których kryształy były dotknięte i w końcu obejmuje całą masę. Zmętnienie pochodzi stąd, że kryształy pierwotne zamieniają się w skupienia małych kryształów siarki rombowej, a każdy z tych kryształków zajmuje mniejszą objętość od



Ryc. 134. Siarka jednoskośna.

tej ilości siarki jednoskośnej, z której się utworzył. Naodwrot, gdy ogrzeje się siarkę rombowa powyżej 96°, lecz nie do punktu topnienia, dotknięcie kawałkiem siarki jednoskośnej, a nawet samo potarcie twardym przedmiotem wyznacza punkt, od którego zaczyna się przemiana a towarzyszące przemianie rozszerzenie jest powodem, rozprzestrzeniającego się tak jak poprzednio, zmętnienia. To opóźnienie się przemiany i efekt zaszczipienia, występują przy wszystkich prawie zmianach stanu (por. str. 183).

Przemianom, odbywającym się w określonej temperaturze, jak w obecnym wypadku 96°, towarzyszą zawsze podobne zjawiska, bez względu na to, czy punkt przejścia (np. 96°) odgranicza dwa stany stałe, czy stan ciekły i stały (woda i lód), czy wreszcie stan gazowy i ciekły (para i woda). Przemiana w jednym kierunku wydziela ciepło, a w przeciwnym kierunku pochłania je. Zmiana prężności pary, przypadająca na 1°, jest różna (por. str. 190) po obu stronach punktu przejścia. Substancję, posiadającą dwa stany stałe, a zatem dwie postaci krystaliczne, zwiemy *dwupostaciową* (p. azotan amonowy).

Tylko w określonym *punkcie przejścia* mogą jakieś dwie postaci krystaliczne istnieć obok siebie w równowadze.

**Dwie odmiany ciekłe: Siarka bezpostaciowa.** Gdy siarkę stopimy i ciecz ogrzejemy, powstają dwie w sobie nawzajem rozpuszczalne, płynne odmiany siarki. Znane są one jako  $S_\lambda$  i  $S_\mu$  (siarka bezpostaciowa). W miarę wzrostu temperatury ilość drugiej odmiany wzrasta kosztem pierwszej. Przy oziębianiu zachodzi przemiana w kierunku odwrotnym:



Gdy zatem obniża się temperaturę z wolna, otrzymuje się jedynie siarkę jednoskośną (przez krystalizację  $S_\lambda$ ), przyczem reakcja dochodzi do końca w kierunku odwrotnym, skutkiem usuwania  $S_\lambda$  (por. str. 253). Lecz zmiana  $S_\mu$  w  $S_\lambda$  odbywa się bardzo wolno, z wyjątkiem temperatur bliskich punktu wrzenia. Skutkiem tego, gdy ciekłą siarkę nagle ochłodzimy, wlewając ją up. do zimnej wody, znajdziemy  $S_\mu$  jako substancję niekrystaliczną, zmieszaną z odmianą krystaliczną. Odmianę krystaliczną można wylugować dwusiarczkiem węgla, a *siarka bezpostaciowa* pozostaje nierozpuszczona. Zawartość siarki  $\mu$  waha się od 3,6% przy 120° do 11% przy 160° i dochodzi do około 34% w 445° (punkcie wrzenia siarki).  $S_\mu$  jest bardzo lepka, wobec czego ze wzrostem jej zawartości, cała ciecz gęstnieje. W 120° stopiona siarka tworzy jasno-żółtą, ruchliwą ciecz; w 260° można naczynie obrócić dnem do góry, bez obawy o wylanie się lepkiej i ciemno-bronzonej zawartości.

Siarka bezpostaciowa jest przez ochłodzoną cieczą, a nie ciałem rzeczywiste stałem, gdyż wszystkie ciała rzeczywiste stałe są krystaliczne (p. str. 50). W temperaturze pokojowej zamienia się ona w siarkę rombowa, lecz tak wolno, że przejście za ledwie niewielkiej części można wykryć (przez lutowanie dwusiarczkiem węgla) dopiero po wielu miesiącach. W 100° przemiana zachodzi całkowicie w ciągu niespełna godziny (por. str. 257).

Wiele oryginalnej pracy w tej sprawie zawilej dziedzinie wykonał sam profesor A. Smith w czasie pobytu swego na uniwersytecie w Chicago. Wśród wielu interesujących punktów odkrył on, że osiągnięcie równowagi między dwiema odmianami ciekłymi ulega przyspieszeniu lub opóźnieniu, po dodaniu drobnych śladów obcych substancyj. Amonjak działa jako katalizator dodatni, jod lub kwas siarkowy, jako katalizator ujemny. Gdy przepuszczać suchy amonjak przez lepki stop siarki, wówczas przemiany, jakie zachodzą po oziębieniu zwykle wolno, następują w obecności  $NH_3$  szybko. Natomiast w obecności śladów jodu, ochłodzony nagle materiał pozostaje przez kilka dni w stanie gęstym i plastycznym. W zwykłych warunkach t. j. gdy ogrzewa się siarkę w otwartej próbówce, tworzy się przez utlenienie siarki w wilgotnym powietrzu, drobna ilość kwasu siarkowego (str. 381), wystarczająca jednak do utrzymania stanu plastycznego po oziębieniu przez czas dłuższy.

Nowsze badania nad siarką wykazały, że stosunki są tutaj jeszcze bardziej zawile, niż przypuszczał prof. Smith. Prócz trzeciej odmiany krystalicznej, siarki perłowej, musimy przyjąć jeszcze przynajmniej dwie nowe odmiany ciekłe,  $S_\pi$  i  $S_\rho$ .

**Siarka plastyczna.** Gdy stopioną siarkę nagle się ochłodzi, siarka bezpostaciową twardnieje nie odrazu. Siarka, którą zatem ogrzano do wysokiej



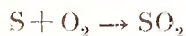
temperatury, a następnie nagle ochłodzono, tworzy zrazu gęsty, przeświecający elastyczny materiał, zwany *siarką plastyczną lub elastyczną*. W przeciągu jednak 48 godzin masa ta staje się mętną i twardą, skutkiem oddzielenia się odmiany krystalicznej i stwardnienia odmiany bezpostaciowej.

**Punkty topnienia i krzepnięcia.** Siarka bezpostaciowa, podobnie jak inne bezpostaciowe substancje, mięknie przy ogrzewaniu, lecz nie posiada ostrej temperatury topnienia. Obie odmiany krystaliczne posiadają różne punkty topnienia; rombowa w  $112,8^{\circ}$ , topiąc się na  $S_{\lambda}$ , a jednoskośna w  $119,25^{\circ}$ . Punkty te trudno jednak oznaczyć, gdyż powyżej  $96^{\circ}$  zaczyna się przemiana siarki rombowej w jednoskośną, a nadto w obu przypadkach przy stopieniu zachodzi w stanie ciekłym stopniowa przemiana  $S_{\lambda}$  w  $S_{\mu}$  z wytworzeniem mieszaniny, odpowiadającej równowadze. Stąd jedyną temperaturą, którą łatwo oznaczyć jest ta temperatura, w której obie stałe odmiany się topią, gdy się je *bardzo wolno* ogrzewa i zarazem ta, w której ciekła siarka krzepnie, gdy się ją *bardzo wolno* studzi, a mianowicie  $114,5^{\circ}$ . To jest tak zwany *naturalny punkt krzepnięcia siarki*.

**Własności chemiczne.** Gęstość pary siarki wskazuje, że para jest mieszaniną cząsteczek  $S_8$ ,  $S_6$  i  $S_2$ , przyczem liczba pierwszych maleje a liczba ostatnich wzrasta ze wzrostem temperatury (p. str. 169). Wzór siarki rozpuszczalnej według pomiarów kryoskopowych i ebuljoskopowych (str. 189-190, 269-270) jest  $S_8$ .

Nie uważamy zwykle siarki za chemicznie bardzo aktywną substancję. Przypisać to trzeba tej okoliczności, że stan stały, w jakim siarka normalnie się znajduje, przeszkadza jej wejść w ścisły kontakt z ciałem, na które działa. W istocie jednak jest ona bardzo aktywną substancją.

Wszystkie *m e t a l e* z wyjątkiem złota i platyny łączą się z siarką z utworzeniem siarczków i w większości przypadków wydziela się podczas łączenia wiele ciepła. Siarka łączy się z *chl o r e m* na chlorek siarki  $S_2Cl_2$ , używany do wulkanizacji kauczuku i spala się w *t l e n i e* na dwutlenek siarki<sup>1)</sup>.

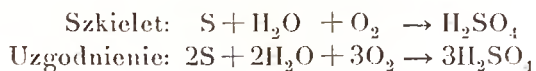


W tych związkach *w a r t o ś c i o w o ś ć* siarki okazuje się równa jedności ( $S_2Cl_2$ ) lub czterem (w  $SO_2$ ). Są to jednak wartości wyjątkowe, gdyż zwyczajnie wartościowość wynosi dwa (w  $H_2S$ ,  $ZnS$  i t. d.) i sześć (w  $SO_3$ ,  $SO_2Cl_2$  i t. d.).

Gdy siarkę traktuje się środkami utleniającymi w *o b e c n o ś c i* w o d y, nie tworzy się wcale dwutlenek siarki (lub kwas siarkawy); jedynym produktem jest kwas siarkowy (p. str. 400). Nawet tlen atmosferyczny, gdy zwołna utlenia siarkę, wytwarza przy udziale wilgoci powietrza, jedynie kwas siarkowy:

<sup>1)</sup> Równocześnie powstają ślady trójtlenku siarki. Dają one z parą wodną drobninkie kropki kwasu siarkowego, będące powodem mglistości powstającego tu gazu.





W równaniach użyto symbolu S w miejsce wzoru cząsteczkowego. Ostatniego bowiem używa się tylko wtedy, gdy w zagadnienia wchodzi objętość pary, przeważnie zaś mamy do czynienia z siarką w stanie stałym lub ciekłym. Pozatem para zawiera kilka gatunków cząsteczek, a użycie S<sub>8</sub> lub S<sub>6</sub> wprowadziłoby do równań zbyt wielkie i niedogodne współczynniki.

#### S I A R K O W O D Ó R H<sub>2</sub>S.

Ten gaz znajduje się w stanie rozpuszczonym w niektórych wodach mineralnych, zwanych stąd wodami siarczanymi. Powstaje przy rozkładzie, bez dostępu powietrza materji zwierzęcej, zawierającej siarkę (białka). Stąd zapach zgniłych jaj, powodowany jest częściowo obecnością siarkowodoru.

**Otrzymywanie.** 1. Wodór i siarka nie łączą się w sposób dostrzegalny na zimno. W 310° zachodzi połączenie prawie zupełne, lecz około 7 dni potrzeba dla osiągnięcia równowagi.

2. Siarczki metali reagują, jako sole, z większą lub mniejszą łatwością, z rozcieńczonymi kwasami, dając siarkowodór. Najtańszy z siarczków łatwiej reagujących, — żelazawy, jest ogólnie używany:

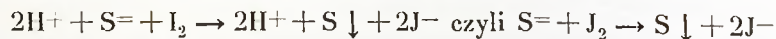


Reakcja ta, jak wszystkie podwójne wymiany, jest odwracalna. Lecz użycie nadmiaru kwasu solnego sprzyja reakcji wprost, a ulatnianie się gazowego siarkowodoru sprowadza odwrotną reakcję prawie do zera. Gaz można wytwarzać w kolbie, urządzonej podobnie jak na ryc. 67, lub w automatycznym przyrządzie Kippa (ryc. 70). Można go zbierać przez wyparcie powietrza w górę.

3. Siarkowodór jest zawsze ostatecznym produktem redukcji każdego związku siarki. Powstaje więc np. działaniem jodowodoru na stężony kwas siarkowy (str. 335). Nawet samą siarkę redukuje suchy gazowy jodowodór:



Reakcja wydaje się odwrotną do tej, która zachodzi w roztworze wodnym (str. 335), lecz w rzeczywistości jest reakcją całkiem inną. Jod i gazowy siarkowodór nie wytwarzają wolnej siarki i jodowodoru, gdyż taka reakcja połączona byłaby ze znacznym wzrostem energii układu. Natomiast w wodzie dają one jon-wodorowy i jon-jodowy, które zawierają znacznie mniej energii, niż jodowodór:



Reakcja jest tu prosto rugowaniem jonowem.

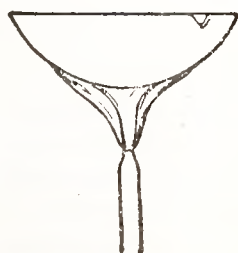
**Własności fizyczne.** Siarkowodor jest gazem bezbarwnym, w o ni zgni-  
łych jaj. Dość łatwo daje się on skroplić, a ciecz wrze w  $-61,6^{\circ}$  i krzep-  
nie w  $-82,9^{\circ}$ . Gęstość, wynikająca ze wzoru  $H_2S$ , wskazuje, że M. V. waży  
34,076 g, czyli że gęstość siarkowodoru jest o 1/6 większa, niż gęstość po-  
wietrza. Gaz rozpuszcza się niernie w wodzie (290 obj. w 100 obj. wody  
w  $20^{\circ}$ ), co umożliwia wykonywanie wielu reakcyj między siarkowodorem  
a substancjami rozpuszczonymi. Gaz można wypędzić z roztworu całkowicie  
przez gotowanie (por. str. 204).

**Własności fizjologiczne.** Należy bardzo przestrzegać, by jak najmniej siar-  
kowodoru dostawało się do powietrza i wszelkie prace z tym gazem wykony-  
wać pod dobrze ciągnącym dygestorjum. Silniejsze zatrucie objawia się jednak  
dopiero przy zawartości 1 cz. siarkowodoru na 200 cz. powietrza. Najlepsza  
odtrutkę stanowi bardzo rozcieńczony chlor.

**Własności chemiczne.** 1. Gaz pali się w powietrzu, dając wodę i dwutle-  
nek siarki:



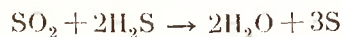
2. Związek nie jest bardzo trwały. Ogrzany, np. w wewnętrznej  
części własnego płomienia, rozkłada się częściowo na wolną siarkę i wodór.



Ryc. 135.

Na zimnej miseczce porcelanowej, trzymanej (ryc. 135)  
w płomieniu siarkowodoru, kondensuje się nieco siarki,  
a także część wodoru może ujść niespalona. Warto tu nad-  
mienić, że tego rodzaju dysocjacja poprzedza prawdopo-  
dobnie palenie się większości związków gazowych (p. pło-  
mień). Siarka osadza się również, gdy siarkowodor ulega  
częściowemu spalaniu w ograniczonym dostępie tlenu  
(str. 377).

3. Ze względu na nietrwałość i łatwość, z jaką od-  
daje wodór, siarkowodor jest środkiem redukują-  
cym. Gdy np. dwa słoje, napełnione jeden siarkowodorem, a drugi dwutlen-  
kiem siarki, złożymy otworami, pojawia się z wolna osad siarki:

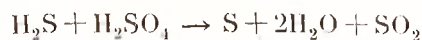


Część siarki rodzimej, spotykanej w przyrodzie, powstała prawdopodobnie  
drogą ostatecznej reakcji z gazów, występujących w okolicach wulkanicznych.  
Gazy muszą być wilgotne, gdyż w nieobecności pary wodnej, jako kataliza-  
tora, nie dostrzega się reakcji między nimi

W tej reakcji dwutlenek siarki utracą swój tlen. Powiadamy, że  $H_2S$  zo-  
stał utleniony przez  $SO_2$ , lub że  $SO_2$  został zredukowany przez  $H_2S$ .  
Jak wyżej wyłożyliśmy, każde utlenienie pociąga za sobą redukcję.

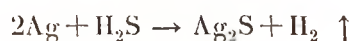
Gdy siarkowodor przepuszczamy przez stężony, lub choćby tylko normalny

kwasy siarkowe, kwasy ulegają redukcji, dwutlenek siarki uchodzi, a osadza się siarka:



Ze względu na tę reakcję, nie można suszyć gazu stężonym kwasem siarkowym. Chlorek wapniowy również do tego się nie nadaje, gdyż zachodzi częściowa wymiana z utworzeniem się siarczku wapniowego i chlorowodoru gazowego. Jedynie taki środek odwadniający, jak bezwodnik fosforowy, z którym reakcja zajść nie może, nadaje się do suszenia tego gazu.

4. Metale do srebra włącznie, wystawione na działanie siarkowodoru, powlekają się szybko powłoką siarczku:



Czernienie srebra w gospodarstwie domowym powodowane jest obecnością śladów siarkowodoru w gazie świetlnym, który uchodzi przez wąskie szczeliny w rurach.

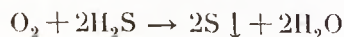
**Własności chemiczne wodnego roztworu siarkowodoru.** Podczas gdy sam gaz nie jest kwasem, jego wodny roztwór daje z lakmusem *slabo kwaśną reakcję*, i zwie się niekiedy *kwadem siarkowodorowym*. Przewodnictwo N/10 roztworu wodnego jest małe i tylko 0,0007 (0,07%) substancji jest zjonizowane:



Druga dysocjacja, małej ilości *jonu-wodorosiarczkowego*  $\text{HS}^-$  na  $\text{H}^+$  i  $\text{S}^{=}$ , jest prawie bez znaczenia, a ilość jonu-siarczkowego  $\text{S}^{=}$  jest znikomo mała.

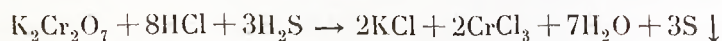
Roztwór siarkowodoru może być jako kwas zobojętniony zasadami. Z tej samej przyczyny wchodzi on w podwójną wymianę z solami (str. 388).

Działaniem *tlenu* powietrza na wodny roztwór siarkowodoru, *siarka* zostaje z wolna *wyparta* i pojawia się w postaci delikatnego białego proszku:



Reakcja ta przypomina rugowanie jonowego bromu wolnym chlorem (str. 341). Z drugiej strony wódór może być rugowany przez metale, zwłaszcza aktywniejsze, lecz z powodu małego stopnia jonizacji, reakcja odbywa się wolno.

Roztwór siarkowodoru jest, jak wynika z reakcji z jodem, *środkiem redukującym* (str. 335). Również usuwa on w obecności kwasu, tlen z kwasu dwuchromowego (otrzymanego działaniem kwasu na dwuchromian potasowy):



Jest to znowu równanie, które nadaje się do ćwiczenia się w użyciu metod, opisanych na (str. 357-360), a mających na celu osiągnięcie poprawnego uzgodnienia. Patrz ćwiczenie 8 str. 390.

**Siarczki.** Siarkowódór, jako kwas dwuzasadowy (str. 296), daje siarczki zarówno kwaśne, jak normalne (czyli »obojętne«) np.  $\text{NaHS}$  i  $\text{Na}_2\text{S}$ . Nazwy

kwaśny i obojętny, odnoszą się tu do składu związków (p. str. 297), a nie do zachowania się roztworów tych związków.

*Kwaśne siarczki* (wodorosiarczki) otrzymuje się, wprowadzając nadmiar gazu do roztworów rozpuszczalnych zasad:



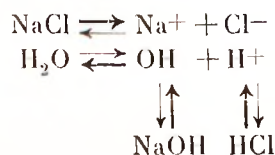
Dają one w roztworze *bardzo słabą reakcję alkaliczną*. Powód tego okaże się później (str. 385).

Dodając do ostatniego roztworu tej samej ilości wodorotlenku sodowego, jaka była użyta poprzednio, i usuwając wodę przez odparowanie, wyrugujemy z siarkowodoru drugą jednostkę wodoru i otrzymamy normalny («obojętny») siareczek sodowy:



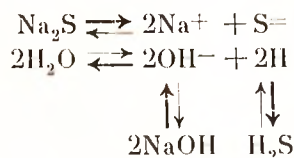
Roztwór wodny tej soli posiada reakcję *silnie alkaliczną*. *Wogóle każda, normalna sól, pochodząca od mocnej zasady i słabego kwasu, daje roztwór alkaliczny*. Wyjaśnienie tego faktu ze stanowiska teorii jonizacji ma zatem znaczenie ogólne.

Woda, jak sobie przypominamy, zjonizowana jest również, choć w stopniu niezmiernie małym. Gdy przeto rozpuści się jakaś sól w wodzie, istnieje możliwość dokonania się podwójnej wymiany. Np. z chlorkiem sodowym:



W ostatnim jednak przypadku utworzą się NaOH i HCl w stopniu znikomo małym. Tak NaOH jak HCl są bardzo silnie zjonizowane w roztworze wodnym, a przeto obecność ich w znaczniejszej ilości, spowodowałaby obecność takiej samej prawie ilości OH<sup>-</sup> i H<sup>+</sup>, a jony te połączyłyby się niezwłocznie na wodę.

Inaczej przedstawia się sprawa, jak można to zauważyć, studjując strzałki w równaniach jonowych, gdy rozpuścimy w wodzie taką sól, jak np. siareczek sodowy.

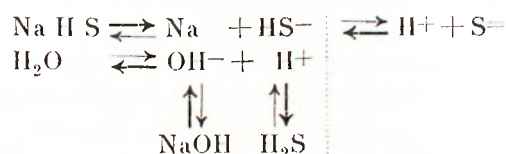


Przy podwójnej wymianie z jonami wody powstaje tu nieco NaOH i nieco H<sub>2</sub>S. Lecz ostatnia substancja jest *niezmiernie słabym kwasem*. Podczas gdy zatem NaOH, jaki się utworzy, jest prawie całkowicie zjonizowany, dostarczając roztworowi OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, jaki się tu utworzy, jest, wręcz przeciwnie, prawie całkowicie w stanie niezjonizowanym. A znowu, jak wiemy (str. 314), jeden ze sposobów doprowadzenia reakcji odwracalnej do końca, polega



na usunięciu jednego z produktów w postaci substancji niezjonizowanej. Tej reakcji nie można jednak doprowadzić tym sposobem do końca, gdyż mamy równocześnie tworzenie się innej praktycznie niezjonizowanej substancji-wody, a wobec tego także dążność do doprowadzenia do końca reakcji odwrotnej. W takich okolicznościach musi się oczywiście ustalić równowaga między obiema sprzecznymi dążnościami, a przeto otrzymamy roztwór, w którym zaszła częściowa wymiana podwójna. Lecz roztwór taki zawierać będzie znacznie większe stężenie  $\text{OH}^-$  z silnie zjonizowanego  $\text{NaOH}$ , niż  $\text{H}^+$  z praktycznie niezjonizowanego  $\text{H}_2\text{S}$ . Roztwór będzie zatem reagował zasadowo.

**Własności roztworu wodorosiarczku sodowego.** Słabo zasadową reakcję roztworu tej soli w wodzie, można także zrozumieć z pomocą podanego tu niżej sformułowania.



Ograniczając naszą uwagę do pierwszej z równowag, przedstawionych po stronie lewej linii kropkowanej widzimy, że tutaj tak samo, jak w przypadku poprzednim z siarczkiem sodowym, wszelka podwójna wymiana z jonami wody doprowadzi do roztworu alkalicznego. Lecz tutaj jeszcze inny czynnik należy brać w rachubę. Wodorosiarczek sodowy jest jako sól silnie zjonizowany na  $\text{Na}^+$  i  $\text{HS}^-$ , drugi zaś jon, jak wyżej widzieliśmy (str. 383), posiada dążność choć niezmiernie słabą, do dysocjacji znowu na  $\text{H}^+$  i  $\text{S}^{2-}$ . Gdyby ta dążność była silniejsza, roztwór wodorosiarczku musiałby niewątpliwie reagować kwaśno, dzięki utworzonemu  $\text{H}^+$ . Byłby wtedy istotnie solą kwaśną zgodnie z nazwą. Lecz tutaj ilość  $\text{H}^+$ , wynikająca z dysocjacji  $\text{HS}^-$  jest tak mała, że nie może dorównać nadmiarowi  $\text{OH}^-$ , wynikającemu z podwójnej wymiany między  $\text{NaHS}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Jest przeto jeszcze nieznaczna nadwyżka stężenia  $\text{OH}^-$  nad  $\text{H}^+$  w roztworze, w następstwie czego roztwór reaguje bardzo słabo alkalicznie.

Musimy w tem miejscu zauważyć, że sformułowanie, podane wyżej dla siarczku sodowego (str. 384), nie jest ściśle dokładne, gdyż w ostatniej pionowej kolumnie przyjęto bezpośrednią równowagę między jonami  $2\text{H}^+$  i  $\text{S}^{2-}$  a niedysocjowanymi cząsteczkami  $\text{H}_2\text{S}$ , tymczasem w istocie łączenie się tych jonów przebiega w dwóch stadjach przez jon pośredni  $\text{HS}^-$ . Niemniej, jeśli student przeprowadzi sobie dla ćwiczenia sformułowanie w owych dwóch stadjach, spostrzeże, że dochodzi się w ten sposób do tych samych wniosków. Skrócona metoda formułowania, zastosowana na str. 384, okazuje się zatem wystarczającą do obecnych objaśnień, a nadto, jak się przekonamy, odda doskonale usługi przy objaśnieniu wielu podobnych reakcyj w chemii analitycznej, o czem będzie mowa niżej.

**Hydroliza soli.** Reakcja soli z wodą zwie się *hydrolizą*. Jest to reakcja odwrotna do zobojętnienia (str. 312) t. zn., że sól i woda dają przy podwójnej wymianie kwas i zasadę. Reakcja hydrolizy zaznacza się jednak tylko wtedy, gdy kwas i zasada posiadają aktywność w wysokim stopniu różną. *Sól, która skutkiem hydrolizy daje mocną zasadę i słaby kwas, wytwarza roztwór o reakcji alkalicznej.* Tak np. roztwór węglanu sodowego w wodzie reaguje zasadowo, gdyż kwas węglowy jest słabym kwasem.

Naodwrot znowu, *jeśli sól daje przy hydrolizie słabą zasadę i mocny kwas, wówczas roztwór posiada reakcję kwaśną.* Roztwór np. siarczynu miedziowego reaguje kwaśno, gdyż wodorotlenek miedziowy jest słabą zasadą.

Rozmiary hydrolizy nawet w przypadkach, gdy dadzą się wyraźnie obserwować, jak np. u wspomnianego wyżej węglanu sodowego i siarczynu miedziowego, są naogół nieznaczne. Boraks, sól bardzo słabego kwasu (str. 293), daje reakcję wyraźnie alkaliczną w wodzie, lecz stopień jej hydrolizy w 0,1 N roztworze wynosi tylko pół procent. Przyczyną tego jest naturalnie fakt, że woda jest bezporównania mniej zjonizowana, niż nawet tak bardzo słaby kwas, jakim jest kwas borowy lub większość niezmiernie słabych zasad, do jakich należy także wodorotlenek miedziowy. Dążność do zupełnego zobojętnienia przewyższa zatem w większości wypadków znacznie dążność do zupełnej hydrolizy. Sole, zawierające rodniki dwu i trójwartościowe, są *ceteris paribus* wyraźniej zhydrolizowane, niż te, które są złożone z rodników jednowartościowych.

Niemniej, gdy mamy do czynienia z solą niezwykle słabego kwasu, lub zasady, musi wówczas oczywiście nastąpić w roztworze bardzo daleko posunięta hydroliza. Przykładem bezpośrednio nasuwającym się, jest hydroliza siarczku sodowego. Dążność do drugiego stadium jonizacji  $H_2S$ , wyrażona równaniem  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ , jest niezmiernie słaba. Innymi słowy, kwas siarkowodorowy jako kwas dwuzasadowy jest niezwykle słaby. Jest on w istocie nawet jeszcze słabszy, niż woda. Skutkiem tego stopień hydrolizy w roztworze »obojętnego« siarczku sodowego jest bardzo wielki i roztwór reaguje silnie alkalicznie. W rzeczy samej, jeśli sformułujemy hydrolizę ściśle szczegółowo w dwóch stadiach, jak wyżej przypuściliśmy, i rozważymy w sposób ilościowy różne zachodzące tam równowagi, znajdziemy, że N/10 roztwór siarczku sodowego w wodzie przy 25° jest zhydrolizowany w rozmiarze 86,4% na wodosiarczek i wodorotlenek sodowy. Z drugiej strony hydroliza wodorosiarczku sodowego jest względnie nieznaczna. Kwas siarkowodorowy, jest jako kwas jednzasadowy mimo, że zwyczajnie bywa zaliczany do kwasów słabych, bez porównania silniejszym kwasem, niż woda, i zgodnie z tem znajdujemy, że stopień hydrolizy N/10 roztworu wodnego w 25° jest tylko 0,14%.

Należy dodać, że takie substancje jak trójbromek fosforu (str. 330), czterochlorek krzemowy (Rozdz. XXXIII) i inne związki zdecydowanych niemetalii hydrolizują się całkowicie.

Substancje te nie są solami i przy ich rozkładzie nie wchodzi w grę równowagi jonowe.





przepuszczając przez mieszaninę powietrze (str. 194) i w ten sposób usuwać siarkowodor, w miarę, gdy się tworzy. Oba sposoby spowodują całkowity przebieg reakcji z siarczkiem kadmowym.

5. Gdy zastosuje się jeszcze trudniej rozpuszczalny siarczek, jak np. siarczek rtęciowy HgS, wówczas żadnym kwasem nie zdoła się osiągnąć stężenia  $H^+$ , wystarczającego do obniżenia stężenia  $S^{2-}$  poniżej wartości granicznej. Reakcja zatrzymuje się więc automatycznie prawie natychmiast, skoro się tylko zacznie.

**Podział nierozpuszczalnych siarczków.** W chemii analitycznej korzysta się z różnej rozpuszczalności siarczków celem stwierdzenia identyczności pierwiastków metalicznych i rozdzielania mieszanin, zawierających kilka takich pierwiastków. Rozróżnia się trzy grupy:

1. Siarczki srebra, miedzi, rtęci i kilku innych metali rozpuszczają się niezmiernie trudno, a przeto nie reagują z rozcieńczonymi kwasami, jak czyni to siarczek żelazawy (str. 381). Siarczki te można przeto otrzymać przez wprowadzenie siarkowodoru do roztworów ich soli:



Wytworzony kwas działa bardzo słabo na siarczek i nie dostrzega się prawie wcale reakcji odwrotnej. W tej reakcji czynną substancją jest jon-siarczkowy i jego usunięcie powoduje przesunięcie wszystkich równowag naprzód. Strącanie się siarczku ołowianego z roztworu octanu ołowianego, służy jako próba rozpoznawcza na siarkowodor.

2. Siarczki żelaza, cynku i kilku innych metali nie rozpuszczają się w wodzie, lecz nie w tym stopniu, jak siarczki poprzednie. Stąd ulegają one rozkładowi działaniem rozcieńczonych kwasów i reakcja odwrotna, z powodów wyżej przytoczonych, zachodzi prawie całkowicie. Siarczki te musi się przeto wytwarzać albo w drodze łączenia się pierwiastków, albo przez dodanie rozpuszczalnego siarczku do roztworu soli:



Przy tego rodzaju reakcji kwas nie powstaje, a bardzo mała rozpuszczalność siarczku żelaza i cynku w wodzie sprawia, że przemiana jest prawie całkowita.

3. Siarczki baru, wapnia i kilku innych metali, choć nierozpuszczalne w wodzie, ulegają hydrolizie i dają rozpuszczalne produkty, wodorotlenek i wodorosiarczek wapniowy.



Siarczki te można otrzymywać przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków, oraz z siarczanów przez redukcję węglem. Lecz nie strącają się one ani siarkowodorem, ani też siarczkiem amonowym.



*Wielosiarczki.* Siarka rozpuszcza się przy wytrząsaniu jej z roztworem rozpuszczalnego siarczku, np. siarczku sodowego, a po odparowaniu roztworu pozostaje osad o zmiennym składzie, od  $\text{Na}_2\text{S}_2$  do  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . Osad ten okazuje się mieszaniną  $\text{Na}_2\text{S}$  i określonych *wielosiarezków* o wzorach  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  i  $\text{Na}_2\text{S}_5$ , z których  $\text{Na}_2\text{S}_2$  i  $\text{Na}_2\text{S}_4$  są najtrwalsze.

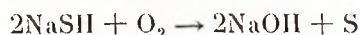
Gdy się wleje jakiś kwas do roztworu wielosiarczku, wypadają drobniutkie kuleczki siarki rombowej:



Osad ten został nazwany »rozpuszczalną siarką bezpostaciową«. Jest on istotnie całkowicie rozpuszczalny w dwusiarczku węgla, lecz cząstki jego skrecają płaszczyzną polaryzacji światła spolaryzowanego (A. Smith); nie są one zatem rzeczywiście bezpostaciową siarką, lecz zbudowane są z niezmiernie drobnych kryształków (porównaj *bezpostaciowy węgiel drzewny*, Rozdz. XXXI). Nierozpuszczalnej i istotnie bezpostaciowej siarki nie można w żadnych warunkach otrzymać z wielosiarezków w ilościach dostrzegalnych. Otrzymuje się ją jednak, wlewając roztwór tiosiarczku (str. 408) do stężonych mocnych kwasów.

Gdy naodwrot niż poprzednio, do stężonego kwasu solnego wrzucamy pięciosiarczek sodowy, nie wywiązuje się siarkowodór całkiem. Natomiast opada na dno naczynia żółty olej, *pięciosiarczku wodoru*  $\text{H}_2\text{S}_5$ .

Siarczki kwaśne, rozpuszczalne, *utleniają* się w wodnych roztworach pod wpływem tlenu atmosferycznego



Siarka nie wydziela się, lecz łączy się z nadmiarem siarczku na wielosiarczki. Równocześnie powstaje nieco tiosiarczku sodowego.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** W połączeniu z wodorem i metalami siarka jest dwuwartościowa, tworząc związki jak  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS}$  i  $\text{HgS}$ . W połączeniu z niemetałem jednak, wartościowość siarki bywa często większa, osiągając maximum w trójtlenku siarki, gdzie, jak musimy przyjąć, siarka jest sześciowartościowa. Jej tlenki są kwaso-twórcze, jest ona więc niemetałem.

Siarka wykazuje więcej podobieństwa do tlenu, niż jakikolwiek inny pierwiastek, który dotąd poznaliśmy. Oboje łączą się bezpośrednio z większością metali i niemetałów. Pod tym względem podobne są one do chloru. Lecz chlorowodór jest silnie zjonizowany w wodzie, podczas gdy wodorowe połączenia tlenu i siarki są słabo zjonizowane. Wzory związków tlenu i siarki z metalami są podobne,  $\text{CaO}$  i  $\text{CuS}$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaSH}$  i t. d., lecz wynika to po części z faktu, że oba pierwiastki są dwuwartościowe. Chemiczne podobieństwo siarki do selenu i telluru (str. 413) jest znacznie wyraźniejsze, niż jej podobieństwo do tlenu.

*Ćwiczenia.* 1. W jaki sposób można rozkład siarkowodoru w 310° (*a*) zwiększyć (*b*) zmniejszyć? Czy stopień rozkładu ulegnie zmianie (*a*) przez obniżenie ciśnienia (*b*), przez domieszanie gazu obojętnego?

2. Jakie są stosunki objętościowe gazów (str. 225) przy reakcji (*a*) jodowodoru z siarką (*b*) siarkowodoru z dwutlenkiem siarki.

3. Sformułować całkowicie według wzoru na str. 307 reakcje (*a*) siarkowodoru i roztworu siarczynu miedziowego, (*b*) siarczku amonowego i siarczynu żelazowego. W obu wypadkach wyjaśnić, która równowaga określa kierunek reakcji.

4. Czy przy zamianie siarki jednoskośnej w rombową ciepło się wydziela, czy też jest pochłaniane? Czy przy zamianie  $S_\lambda$  w  $S_\mu$  ciepło się wydziela, czy pochłania? Zastosować prawo Van't Hoffa (str. 257).

5. Czy równe ciężary siarki rombowej i jednoskośnej dają przy spaleniu jednakowe, czy różne ilości ciepła? Jeśli różne, która odmiana daje więcej ciepła?

6. Dlaczego chlor stanowi odtrutkę przy zatruciu siarkowodorem (p. str. 341).

7. Dlaczego roztwór siarczku sodowego w wodzie okazuje dążność do wydzielenia siarki, gdy pozostaje w zetknięciu z powietrzem?

8. Zastosować kolejno obie metody (str. 357-60) zestawiania złożonych równań do uzgodnienia następujących równań szkieletowych:



9. 5-litrowy cylinder, zawierający dwutlenek siarki i 10 litrowy cylinder, napełniony siarkowodorem, zostały złożone otworami, poczem usunięto płytkę przegradzającą. Doświadczenie to wykonano trzykrotnie: (*a*) umieszczając cylinder z  $H_2S$  w górze, (*b*) cylinder z  $SO_2$  w górze, (*c*) z gazami, uprzednio starannie osuszonymi. Jakie różnice w szybkościach reakcyj dadzą się zauważyć we wszystkich trzech wypadkach? Wyjaśnić wyczerpująco.

10. Jakie różnice dadzą się zauważyć między reakcjami rozcieńzonego i stężonego kwasu solnego z siarczkiem żelazowym. Co jest przyczyną tej różnicy?

11. Jaką reakcję — kwaśną, obojętną czy zasadową — dadzą roztwory następujących soli w wodzie: (*a*) octanu sodowego (*b*) fluorku potasowego (*c*) fluorku potasowego kwaśnego  $KHF_2$  (*d*) chlorku amonowego? Sformułować szczegółowo równowagę w każdym przypadku i zastosować tablicę na (str. 293).

12. Pod jakimi względami siarka podobna jest w swych chemicznych stosunkach do tlenu? Pod jakimi względami się różni?

13. Pod jakimi względami podobna jest siarka do chloru? Pod jakimi względami się różni?

## ROZDZIAŁ XXIV.

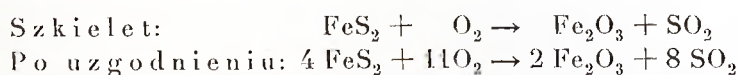
### TLENKI I KWASY TLENOWE SIARKI.

Znane są cztery tlenki siarki, przedstawione wzorami  $S_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $S_2O_7$ . Z tych jednak pierwszy i ostatni są znacznie mniej znanymi substancjami, niż dwa pozostałe. Dwutlenek i trójtlenek siarki ważne są nie tylko same przez się, lecz ze względu na stosunki do kwasów  $H_2SO_3$  i  $H_2SO_4$ , które można z nich otrzymać przez dodanie wody, nabierają one dla chemika podwójnego znaczenia.

#### DWUTLENEK SIARKI I KWAS SIARKOWY.

Otrzymywanie dwutlenku siarki  $SO_2$ . W praktyce przemysłowej otrzymuje się dwutlenek siarki trzema drogami:

1. Przez spalanie siarki (str. 76).
2. Przez spalanie siarczków naturalnych, jak piryt:



Przy dość czystym pirycie spalanie, raz rozpoczęte, idzie samo dalej, gdyż ciepło, wywiązane przez reakcję wystarcza, by pokryć straty ciepła skutkiem promieniowania i utrzymać temperaturę na należyłym poziomie. Lecz przy użyciu niektórych innych siarczków, jak blendy cynkowej, która służy również jako źródło dwutlenku siarki, a przytem cynku, powietrze dla podtrzymania palenia, musi być mocno ogrzewane:



Takie wymuszone palenie się rudy, jak tutaj, zwie się *prażeniem* lub *kalcynowaniem* i jest pierwszym stopniem na drodze do otrzymania metalu. Tlenek redukuje się następnie przez ogrzewanie go z koksem.

3. Przez wkraplanie stężonego kwasu siarkowego do ogrzanych do czerwoności retort żelaznych:



Kwas rozkłada się tu pod wpływem ciepła, zanim wejdzie w reakcję z metalem, wobec czego ostatni pozostaje niezmienny z wyjątkiem powierzchownego utlenienia.

W praktyce laboratoryjnej łatwo otrzymać ciągły strumień gazu przez wkraplanie kwasu solnego na krystaliczny kwaśny siarczyn sodowy (ryc. 67 str. 109):



Metoda ta polega na wykorzystaniu dwóch faktów: (a) kwas siarkawy jest tylko nieznacznie zjonizowany w roztworze, skutkiem czego reakcja (1) jest praktycznie całkowita, zwłaszcza w obecności nadmiaru HCl, mocnego kwasu (p. str. 387) i (b) kwas siarkawy jest nietrwały i rozkłada się (równanie 2) w razie, gdy niema wielkiego nadmiaru wody.

Dwutlenek siarki można również otrzymywać przez redukcję stężonego kwasu siarkowego miedzią w podwyższonej temperaturze:

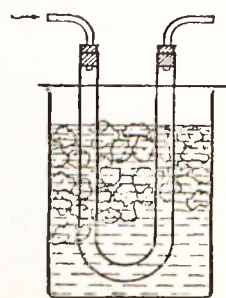


W podobny sposób reagują też niektóre łatwo utleniające się metaloidy, jak węgiel i siarka  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ .

**Własności fizyczne i chemiczne.** Dwutlenek siarki jest gazem o woni przenikliwej i charakterystycznej. Zwie się tę woń często »zapachem siarki«, zapominając, że sama siarka nie posiada wogóle żadnej woni. Ciężar M. V. gazu (65.54) wskazuje, że dwutlenek siarki jest przeszło dwa razy cięższy od powietrza. Z pomocą mieszaniny oziębiającej lodu i soli (ryc. 136), gaz daje się łatwo skroplić w U—rurce na przejrzystą ruchliwą ciecz, wrzącą w  $-8^\circ$ . W  $20^\circ$  ciecz posiada prężność pary tylko  $3\frac{1}{4}$  atmosfery tak, że można ją trzymać i przewozić w szklanych syfonach i zatopionych cynowych bańkach. Temperatura krytyczna wynosi  $156^\circ$ . Rozpuszczalność  $\text{SO}_2$  w wodzie jest znaczna, gdyż 100 obj. wody w  $20^\circ$  i 760 mm rozpuszcza około 400 objętości gazu. Roztwór utracą gaz całkowicie przez gotowanie (str. 204).

Z własności chemicznych dwutlenku siarki należy wymienić, że jest on trwały (str. 142), oraz że łączy się z wodą na kwas siarkawy  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , który jest nietrwały i istnieje tylko w roztworze.

Ponieważ maksymalna wartościowość siarki jest 6, dwutlenek siarki, w którym tylko 4 wartościowości zostały użyte, jest nienasycony (p. str. 122), a przeto jeszcze zdolny do łączenia się z pierwiastkami, jak tlen i chlor. Gdy się go zmiesza z chlorem, powstaje pod wpływem światła dwuchlorek siarki  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .



Ryc. 136. Sporządzenie ciekłego dwutlenku siarki.



Skroplony dwutlenek siarki służy do bielienia słomy, wełny i jedwabiu (p. str. 354). W olbrzymich ilościach  $\text{SO}_2$  używa się do wyrobu kwasu siarkowego i siarczynów.

*Kilka dat dotyczących skraplania gazów.* Łatwiej nam będzie przypomnieć sobie, które gazy trudno jest skroplić, a które łatwo, gdy zapamiętamy fakt, że Faraday'owi (od 1823 do 1845) udało się skroplić większość znanych gazów i tylko co do trzech próby go zawiodły, a mianowicie: *wodór* (temp. kryt. — 234°), *tlen* (T. kr. — 118°) i *azot* (T. kr. — 146°). Te trzy gazy wraz z *tlenkiem azotu*  $\text{NO}$  (T. kr. — 93,5), *tlenkiem węgla*  $\text{CO}$  (T. kr. — 140°), *metanem*  $\text{CH}_4$  (T. kr. — 96°) i sześcioma *gazami szlachetnymi* (Rozdz. XXVII) posiadają niską temperaturę krytyczną (p. str. 101) i są *trudne do skroplenia*.

Z gazów dotąd poznanych, łatwo jest stosunkowo skroplić: *chlorowodór* (T. kr. + 52°), *bromowodór*, *jodowodór*, *chlor* (T. kr. + 146°), *ozon*, *siarkowodór* (T. kr. + 100°) i *dwutlenek siarki* (T. kr. + 156°).

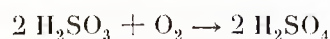
**Rozpuszczalność gazów.** Zapamiętanie rozpuszczalności gazów w wodzie, ułatwia podział ich na trzy grupy. Z gazów dotąd poznanych, należą do tych grup następujące:

1. *Trudno rozpuszczalne:* Tlen (4 obj.: 100 w 0°), wodór (2:100 w 0°).
2. *Umiarkowanie rozpuszczalne:* Chlor (2·6 obj.: 1 w 10°) siarkowodór (4:4:1 w 0°).
3. *Łatwo rozpuszczalne:* chlorowodór (505 obj.: 1 w 0°) bromowodór (404:1), jodowodór (1570:1), dwutlenek siarki (69:1 w 0°).

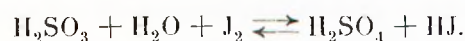
**Własności kwasu siarkawego  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .** Kwas siarkawy okazuje w roztworach wodnych wszystkie własności kwasów o średniej mocy (str. 294). Jak już wspomniano, stężone jego roztwory są bardzo nietrwale, i stąd roztwór kwasu siarkawego czuć silnie dwutlenkiem siarki.



Kwas siarkawy jest *środkim redukującym*, gdyż dość łatwo przechodzi w kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Roztwór utlenia się z wolna pod wpływem tlenu z powietrza:



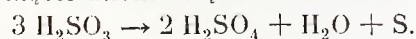
a jod przemienia w jodowodór:



Ostatnia reakcja zachodzi tylko w bardzo rozcieńczonym roztworze, gdyż stężony kwas siarkowy utlenia jodowodór i reakcja się odwraca. Reakcja ta ma zastosowanie w chemii analitycznej do oznaczania ilości kwasu siarkawego w roztworze.

Nadtlenek wodoru, nadmanganian potasowy i inne środki utleniające (co do szczegółowego przykładu p. str. 400) przemieniają tę substancję również w kwas siarkowy. Trzeba zauważyć, że przy tych utlenieniach nie przyłącza się tlen do  $\text{SO}_2$ , lecz do jonu  $\text{SO}_3^{=}$  lub do jonu  $\text{HSO}_3^{=}$  kwasu, skutkiem czego przechodzą one w jon  $\text{SO}_4^{=}$  kwasu siarkowego. Jon jest znacznie łatwiej utlenić, niż wolny dwutlenek siarki.

Przy ogrzewaniu w zatopionej szklanej rurze (150°), kwas redukuje się w części do siarki, w części utlenia się na kwas siarkowy:



Kwas siarkawy posiada zdolność bezpośredniego *łączenia* się z wieloma barwnymi substancjami organicznymi, a ponieważ produkty tego łączenia się są zazwyczaj bezbarwne, ma przeto zastosowanie, jako środek bielący. Nadaje się szczególnie w przypadku materiałów mało pod względem chemicznym odpornych, jak jedwab, wełna, i materiałów o kruchej budowie jak słoma, które zatem uległyby łatwo zniszczeniu przy użyciu wapna bielącego. Powstające tu związki są nietrwale i utracają znowu kwas siarkawy. Stąd wełna z czasem żółknie, a kapelusze słomkowe utracają swą pierwotną białość. Jako środek odkazający działa kwas siarkawy prawdopodobnie skutkiem przyłączenia się.

Beezki na wino wykadza się dwutlenkiem siarki przed ich napelnieniem, by zapobiedz rozwojowi grzybów i innych organizmów. Suszone jabłka i morele przyrządza się w ten sposób, że najpierw płatki tych owoców wystawia się na działanie dwutlenku siarki. Wystarczą ślady dwutlenku siarki, by owoce wybielić, odstręczyć owady i zapobiec powstawaniu ciemno zabarwionych substancyj w ciągu późniejszego suszenia.

Kwas siarkawy jako kwas dwuzasadowy, tworzy *sole normalne* jak  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i *sole kwaśne*, jak  $\text{Na H SO}_3$ .

**Siarczyny.** *Kwaśne siarczyny* (str. 405) metali alkalicznych  $\text{KH SO}_3$  i  $\text{Na HSO}_3$  działają w roztworze kwaśno. Roztwory *siarczynów obojętnych* reagują jednak alkalicznie. Oba szeregi soli rozkładają się łatwo pod wpływem mocnych kwasów, dając wolny kwas siarkawy, a ten znowu rozkłada się częściowo z wydzieleniem dwutlenku siarki (str. 392).

Roztwór *kwaśnego siarczynu wapniowego*  $\text{Ca (HSO}_3)_2$  służy do rozpuszczania w drzewie ligniny, przyczem pozostaje czysty błonnik (miazga papiernicza), używany do wyrobu papieru.

Siarczyny ulegają *przy ogrzewaniu* rozkładowi. Ponieważ najtrwalszemi ze wszystkich soli kwasów są siarczyny, przeto one to tworzą się przy rozkładzie wszelkich soli tych kwasów przy ogrzewaniu. Od natury poszczególnej soli zależy, jaki inny produkt jeszcze się pojawi. Np. w przypadku siarczynu sodowego  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , jedna cząsteczka siarczynu oddaje trzy atomy tlenu, wystarczającego do utlenienia trzech innych cząsteczek, a sama zamienia się w cząsteczkę siarczku sodowego:



Kwaśne siarczyny, zanim się w powyższy sposób przemienia, utracają przedtem kwas siarkawy. Kwaśny siarczyn sodowy np., rozkłada się najpierw w następujący sposób:



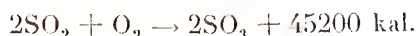
a siarczyn sodowy  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  rozkłada się w temperaturze wyższej w sposób opisany.

Wszystkie kwaśne sole kwasów lotnych rozkładają się przy ogrzewaniu w ten sam sposób (por. str. 338).

Siarczyny *utleniają* się równie łatwo jak sam kwas. Pod wpływem tlenu atmosferycznego ulegają one zwolna, tak w roztworze jak w stanie stałym, przemianie w siarczany. Szybkość reakcji w roztworze zwiększa się po dodaniu pewnych soli, szczególnie, siarczaniu miedziowego, który już w stężeniu N/10<sup>12</sup> wywiera dostrzegalny wpływ! Jest rzeczą godną uwagi, że dodatek cukru lub gliceryny do roztworu siarczynu, zmniejsza szybkość utlenienia wolnym tlenem bardzo znacznie. Okazuje się ponownie, że katalizatory nie zawsze zwiększają szybkość reakcji, jak to zazwyczaj widzimy, lecz mogą wywierać również działanie hamujące.

#### TRÓJTLENEK SIARKI I KWAS SIARKOWY.

*Trójtlenek siarki.* Dwutlenek siarki i tlen ogrzane razem do 400°, łączą się z sobą bardzo wolno na trójtlenek siarki z wydzieleniem ciepła:



Reakcji tej nie można jednak zużytkować do wyrobu kwasu siarkowego, wyjąwszy w specjalnych warunkach (patrz proces kontaktowy str. 396), ponieważ w 400° łączenie się zachodzi zwyczajnie za wolno do celów przemysłowych, podczas gdy w temperaturach wyższych reakcja odwrotna staje się znaczną i otrzymuje się małe wydajności. Gdy zastosujemy prawo Vant'Hoff'a do reakcji odwracalnej:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  widzimy, że podwyższenie temperatury będzie sprzyjać reakcji odwrotnej, gdyż przemiana na prawo jest egzotermiczną. Praktyka okazała, że w 400° łączy się 98—99% materiałów, w 700° tylko 60%, a w 900° już praktycznie nie.

Dawniej otrzymywano trójtlenek siarki przez destylację nieczystego siarczynu żelazowego  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ . Można go również otrzymać, kilkakrotnie destylując stężony kwas siarkowy z jeszcze silniejszym środkiem odwadniającym, jakim jest bezwodnik fosforowy.

**Własności fizyczne.** Trójtlenek siarki  $\text{SO}_3$  jest ciałem białym, istniejącem w dwóch krystalicznych postaciach. Jedna z nich topi się w 15°, jest więc cieczą w zwykłych temperaturach. Ciecz ta wrze w 46°, więc jest bardzo lotna w temperaturze pokojowej. W zetknięciu z powietrzem silnie dymi, gdyż para jej łączy się z wilgocią i wytwarza małe kropelki kwasu siarkowego.

Gdy do odmiany ciekłej dostanie się nieco wody powstaje druga odmiana biała, krystaliczna, która swym wyglądem przypomina bardzo azbest. Odmiana ta przechodzi w 50°, nie topiąc się, w parę  $\text{SO}_3$ . Odmiana stała, jako bardziej trwała, jest lepiej znaną postacią trójtlenku.

**Własności chemiczne.** Para trójtlenku siarki *dysocjuje* przy ogrzaniu na dwutlenek siarki i tlen (p. wyżej).

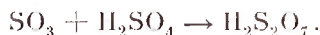
Sam trójtlenek siarki nie jest kwasem, lecz jest *bezwodnikiem* kwasu siarkowego. Łączy się z wodą gwałtownie, ze sykiem. Syk ten pochodzi od pary, która wytwarza się nagle kosztem ciepła reakcji.

Trójtlenek siarki łączy się także energicznie z wieloma tlenkami metalicznymi, wytwarzając odpowiednie siarczany:



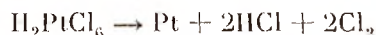
Łączenie się tlenku niemetalu z tlenkiem metalu jest jedną z ogólnych metod otrzymywania soli (por. str. 299).

Trójtlenek siarki łączy się też z kwasem siarkowym dając oleum — kwas siarkowy dymiący, w szczególności kwas pyrosiarkowy  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .



*Otrzymywanie kwasu siarkowego metodą kontaktową.* Reakcję dwutlenku siarki z tlenem przyspiesza wiele substancyj, jak szkło, porcelana, tlenek żelazowy, a zwłaszcza delikatnie rozdrobniona platyna. Pozostają one niezmienione i działają po prostu jako kontakty, czyli czynniki katalityczne. Metoda kontaktowa, jak się ją zwykle nazywa, ma obecnie rozległe zastosowanie we fabrykacji kwasu siarkowego.

Wydajność czynnika kontaktowego zależy od wielkości powierzchni zetknięcia z gazami. Działanie można zademonstrować w następujący sposób. Nieco azbestu zanurzamy do roztworu kwasu chloroplatynowego, a następnie ogrzewamy w płomieniu bunsenowskim:



Powstała z rozkładu kwasu chloroplatynowego platyna, rozpostarta jest w postaci delikatnego szarego proszku na włóknach azbestu. Platynizowany w ten sposób azbest umieszcza się w rurce (ryc. 104), a potem, ogrzewając go, przepuszczamy przez rurkę mieszaninę tlenu (lub powietrza) i dwutlenku siarki. Z drugiego końca rurki wychodzi para trójtlenku siarki, i obecność swą zdradza gęstymi dymami (kropelki kwasu siarkowego), wytwarzanymi przy zetknięciu z wilgocią powietrza. Parę można skondensować na ciecz, wprowadzając ją do oziębionej kolbki.

Stosowanym w praktyce środkiem kontaktowym jest platyna, pokrywająca w stanie bardzo rozdrobnionym jakiś materiał nośny czyli podłoże. W procesie Grilla używa się jako podłoża siarczanu magnezowego. Daje to masę katalityczną równie aktywną, jak azbest platynizowany, mimo że zużycie platyny wynosi tylko setną część tej ilości, co w przypadku azbestu. Ilość platyny w masie kontaktowej można jeszcze bardziej zmniejszyć, biorąc jako podłoże stosownie spreparowany żel krzemionkowy. Jest to bardzo ważny moment w ekonomii procesu.

Przy użyciu metody kontaktowej należy bezwzględnie usuwać z dwutlenku siarki wszelkie ślady obcych substancyj, jak tlenek arsenowy i inne zanieczyszczenia, powstające przy prażeniu pirytu lub innych mineralnych siareczków. Nawet najmniejsze ilości tych substancyj działają na czynniki katalityczne jako trucizny i wkrótce doprowadzają je do stanu całkowicie nieczynnego. Dwutlenek siarki oczyszcza się przeto bardzo starannie przed wprowadzeniem



go do komory kontaktowej. Nadmiar tlenu użyty do mieszaniny reakcyjnej, ma na celu jak najzupełniejsze utworzenie  $\text{SO}_3$  (por. str. 247). W komorze reakcyjnej utrzymuje się temperaturę między  $380^\circ$  a  $450^\circ$ . Układ posiada dążność do przegrzewania się w ciągu reakcji skutkiem wydzielanego ciepła. Gdyby się tej dążności nie przeciwdziało, doprowadziłoby to do zmniejszonej wydajności trójtlenku siarki; by więc utrzymać temperaturę na pożądanym poziomie, prowadzi się zimne gazy reakcyjne najpierw wzdłuż zewnętrznych ścian rur, zawierających katalizator, zanim wpusci się je do środka.

Wychodzące gazy, składające się głównie z pary trójtlenku siarki, i nadmiaru tlenu, kondensuje się przez wprowadzenie ich do 97 — 99% kwasu siarkowego, a równocześnie przy pomocy uregulowanego dopływu wody, utrzymuje się stężenie cieczy na należytych poziomie. Gdy potrzebny jest kwas siarkowy dymiący, dopływ wody staje się zbędny.

Wydawałoby się rzeczą prostszą, żeby dla otrzymania kwasu siarkowego, rozpuszczać trójtlenek siarki raczej w wodzie, niż w 98%-wym kwasie siarkowym, lecz tak robić nie można. Woda bowiem absorbuje mieszaninę  $\text{O}_2 + \text{SO}_3$  bardzo niedokładnie. Gdy bańka takiej mieszaniny znajdzie się w wodzie, ostatnia paruje do bańki i wewnątrz jej nasycy się parą wodną (str. 138). Lecz para wodna powstała w bańce, łączy się natychmiast z obecnym tam trójtlenkiem siarki, tworząc mgłę kropelek kwasu siarkowego, co powoduje dalsze parowanie wody do baniek. Z drugiej strony cząsteczki  $\text{SO}_3$  poruszają się z wielką szybkością, mianowicie 292 m na sekundę w temperaturze pokojowej, a jeszcze szybciej w gorącej mieszaninie gazowej, jaka tu powstaje (p. str. 100). Stąd wszystkie cząsteczki, które uniknęły połączenia się z parą wodną, uderzają o ściany bańki i łączą się z wodą w parę sekund. Natomiast kropelki kwasu siarkowego, tworząc mgłę, nie są cząsteczkami, lecz wielkimi skupieniami cząsteczek. Nie poruszają się przeto, jak cząsteczki gazu, lecz są stosunkowo mało ruchliwe. Szanse zetknięcia się ich ze ścianami baniek zmniejszają się zatem niezmiernie. Stąd, skoro już rozpuścił się trójtlenek siarki, który uniknął połączenia się z parą wodną, można potem kropelki mgły, zawarte w nadmiarze tlenu, przepuszczać przez cały szereg naczyń z wodą, nie osiągając wyraźniejszego rozpuszczenia się owej mgły w wodzie. Można również tę mgłę wytrząsać silnie i długo we flaszcze z wodą, nadarmo oczekując jakiegokolwiek znaczniejszego rozpuszczenia. Z drugiej strony, gdy mieszaninę gazów przepuszcza się przez 97 — 99%-wy kwas siarkowy, niezawierający prawie całkiem wody zdolnej do parowania, trójtlenek siarki pozostaje w stanie gazowym, a jego szybko poruszające się cząsteczki w parę sekund dostają się do kwasu siarkowego i łączą się tam z 1 — 3 procentami obecnej wody na kwas siarkowy, albo z kwasem siarkowym na kwas pyrosiarkowy  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Przypadek ten ilustruje doskonale doniosłość fizyki w chemii (str. 73). Reakcja chemiczna zachodzi co prawda z wodą, lecz stan fizyczny mgły kwasu siarkowego, stoi na przeszkodzie jej rozpuszczaniu się i gdyby do tego celu używano w fabryce wody, znaczna część kwasu siarkowego

uszlaby z nadmiarem tlenu w powietrze i byłaby stracona. Zabiłoby to nadto wegetację i uniemożliwiłoby jakiegokolwiek życie w sąsiedztwie fabryki.

**Proces komorowy.** Mimo że sole kwasu siarkowego, jak np. siarczan wapniowy  $\text{CaSO}_4$  są w przyrodzie niezwykle rozpowszechnione, to jednak otrzymywanie kwasu siarkowego drogą chemicznych działań na te sole, jest praktycznie niewykonalne. Siarczany coprawda reagują z wszystkimi solami, lecz reakcje te są odwracalne. Doprowadzenie reakcji do końca w sposób stosowany przy otrzymywaniu chlorowodoru (str. 200), a polegający na usunięciu kwasu siarkowego przez destylację, byłoby z powodu nielotności tego kwasu zbyt trudne: wrze on w  $330^\circ$ ; brak więc stosownych kwasów jeszcze mniej lotnych, których można użyć do uwolnienia kwasu siarkowego z jego soli. Zmuszeni więc jesteśmy wytwarzać kwas siarkowy z pierwiastków.

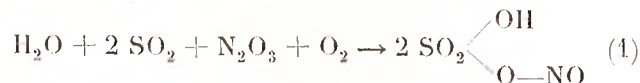
Łączenie dwutlenku siarki z tlenem *metodą kontaktową*, a następnie wiązanie trójtlenku z wodą (str. 397), przedstawia najlepszą metodę wytwarzania kwasu silnie stężonego. Do otrzymywania jednak zwykłego kwasu siarkowego »witrjoleju« ma nadal rozległe zastosowanie *proces komorowy*.

*Historja fabrykacji kwasu siarkowego.* Kwas siarkowy w postaci nieczystej znany był od wielu wieków. W piętnastym stuleciu otrzymywano go przez destylację siarczanu żelazowego z piaskiem. Produkt ten zawierał jednak wiele wody i dwutlenku siarki. Pierwsze udane próby fabrykacji na większą skalę wyszły od Warda w Richmond-on-the-Thames (1758). Proces polegał na ogrzewaniu mieszaniny siarki i azotanu potasowego  $\text{KNO}_3$  na wielkiej łyżce, umieszczonej wewnątrz szklanego balonu, napełnionego częściowo wodą. Wydzielone gazy zawierały znaczne ilości dwutlenku siarki i tlenków azotu, które w reakcji z tlenem atmosferycznym i wodą (p. niżej) wytwarzały kwas siarkowy. Otrzymywane roztwory, mimo że można je było sporządzać o dowolnym stężeniu przez spalenie dostatecznej liczby ładunków, dalekie były od czystości, a przytem drogie. Później zastąpiono balon szklany komorą, wyłożoną ołowiem. Według tych samych zasad odbywa się dzisiejszy proces komorowy.

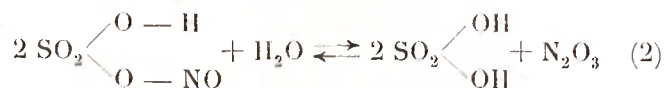
**Chemja procesu komorowego.** Powstawanie kwasu siarkowego w tym procesie polega na reakcji następujących gazów: para wodna, dwutlenek siarki, bezwodnik azotawy<sup>1)</sup>  $\text{N}_2\text{O}_3$  i tlen. Otrzymuje się je: pierwszą z kotłów, w których wrze woda, drugi przez prażenie pirytu, trzeci z rozkładu kwasu azotowego  $\text{HNO}_3$  (p. niżej str. 399), a czwarty z powietrza. Gazy mieszają się dokładnie w wielkich komorach ołowianych, a powstające kropelki kwasu siarkowego opadają na dno komór. Mimo skrupulatnych badań, do których zrozumiała podnieta była olbrzymia skala fabrykacji i związanych z tem potężnych środków finansowych, dokładny przebieg, zachodzących w tym procesie przemian chemicznych, nie jest jeszcze dokładnie znany. Według Lungego, podtrzymującego pogląd, wypowiedziany po raz pierwszy przez Berzeliusza, większa część kwasu siarkowego powstaje na drodze dwóch reakcyj

<sup>1)</sup> Gaz ten jest nietrwały i rozpada się częściowo na tlenek i dwutlenek azotu  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ . W tym procesie mieszanina zachowuje się jednak tak, jakby była złożona w całości z  $\text{N}_2\text{O}_3$  i o tyle tylko zasługuje tu na nazwę bezwodnika azotowego.

następczych, z których pierwsza wytwarza złożony związek, ulegający następnie rozkładowi pod wpływem nadmiaru wody w reakcji drugiej:



Grupę —NO, nitrozył, spotyka się w wielu związkach. Tutaj, gdyby zastąpiono ją wodorem, otrzymalibyśmy kwas siarkowy. Stąd związek ten nazwano *kwasem nitrozylo-siarkowym*:



Równania (1) i (2) nie są to częściowe równania dla jednej reakcji, lecz przedstawiają one odrębne reakcje, które mogą być wykonywane osobno. W prawidłowo pracujących komorach trudno w istocie zauważyć obecność kwasu nitrozylo-siarkowego, lecz skoro tylko dopływ wody stanie się niedostatecznym, zaraz na ścianach pojawia się ta substancja w postaci białych »kryształów komorowych«.

Pomyślny wynik tej, jak tu przyjmujemy, określonej metody wytwarzania kwasu siarkowego, wyjaśnia się w następujący sposób: Łączenie się dwutlenku siarki z wodą na kwas siarkawy jest nagle, lecz reakcja tego ostatniego z wolnym tlenem  $2 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4$  jest stosunkowo powolna. Wytwarzanie zatem kwasu siarkowego przez użycie tych dwu przemian, mimo że prowadzą one bezpośrednio do celu, w praktyce jest niewykonalne.

Z drugiej strony dwie wyżej podane reakcje (1) i (2) są znacznie szybsze, a przeto użycie ich prowadzi wprawdzie w sposób więcej zawily, lecz o wiele szybciej do wytworzenia pożądanej substancji.

Postęp pierwszej reakcji zaznacza się znikaniem brunatnego bezwodnika azotawego, a dokonanie się po wprowadzeniu wody drugiej reakcji, daje w wyniku odtworzoną z powrotem tę samą substancję. Bezwodnik azotawy bierze długi czas udział w tych reakcjach i w ten sposób ułatwia przemianę wielkiej ilości dwutlenku siarki, tlenu i wody w kwas siarkowy, sam nie doznając przytem strat. Niewielkie straty są jednakże w praktyce nieuniknione.

Straty bezwodnika azotawego wyrównuje wprowadzanie do komór pary kwasu azotowego. Kwas azotowy zaś wytwarza się z technicznego azotanu sodowego  $\text{NaNO}_3$  i stężonego kwasu siarkowego:



Dzięki lotności kwasu azotowego, niezbyt mocne ogrzanie wystarczy, by go usunąć z mieszaniny reakcyjnej, poczem inne gazy porywają ze sobą pary kwasu azotowego do komór. Pierwszą reakcję, jakiej ulega para kwasu azotowego, przedstawić można w równaniu:

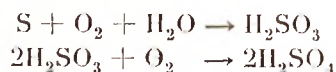




Utworzony  $N_2O_3$  może wziąć już bezpośredni udział w kolejnych cyklach opisanych wyżej reakcyj.

Względna szybkość reakcyj następczych. W reakcjach następczych druga reakcja, jak to już wspominaliśmy (str. 368), zużywa produkty reakcji pierwszej. Jeśli druga reakcja jest o wiele szybsza, niż pierwsza, produkt przejściowy nie wystąpi w ilościach dostrzegalnych. Ten przypadek spotykamy właśnie w reakcjach procesu komorowego, gdy obecny jest nadmiar pary wodnej, gdyż w tych warunkach nie osadza się całkiem kwas nitrozylosiarkowy. Jeśli druga reakcja nie jest o wiele szybsza, niż pierwsza, wówczas produkty pierwszej reakcji będą się nagromadzać i staną się widoczne.

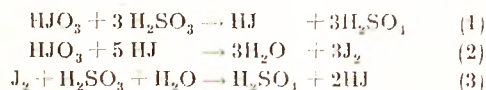
Pojęcie reakcyj następczych umożliwia nam zrozumienie niektórych znamiennych faktów. Wspomniano np. że przy utlenieniu suchej siarki powstaje dwutlenek siarki, a natomiast przy utlenieniu siarki wilgotnej działaniem powietrza lub innych czynników, jedynym produktem jest kwas siarkowy (str. 380). Reakcję tę można ujmować w dwóch stadjach:



będących reakcjami następczemi. Ponieważ utlenienie siarki stałej odbywać się może tylko na powierzchni, zachodzi ono przeto wolno. Kwas siarkawy natomiast znajduje się w stanie rozpuszczonym i każda jego cząsteczka jest jednakowo łatwo dostępna dla rozpuszczonego tlenu lub innego czynnika utleniającego, wobec czego druga reakcja może być szybsza i zużywać produkty pierwszej, skoro tylko te się utworzą. Całkiem więc naturalnie, że w obecności wody, kwasu siarkawego nie zdoła się wykryć.

Bardzo wymowną ilustrację do poruszonego w tym ustępie tematu, można otrzymać w następujący sposób: 1 cm<sup>3</sup> 0·5 N<sup>1)</sup> roztworu kwasu jodowego, wlewamy do 100 cm<sup>3</sup> przesączonej emulsji skrobiowej, znajdującej się w jednej kolbie. Do drugiej kolby dodajemy 100 cm<sup>3</sup> wody i 1 cm<sup>3</sup> 0·5 N roztworu<sup>2)</sup> kwasu siarkawego. Zawartości obu kolb mieszamy ze sobą jaknajdokładniej i patrzymy na zegarek. W ciągu więcej niż jednej minuty nie dzieje się nic widocznego. Naraz w jednej chwili cały roztwór zabarwia się na ciemnoniebiesko.

To tajemnicze zachowanie się łatwo wyjaśnić na zasadzie reakcyj następczych. Są tu trzy takie reakcje, zachodzące w roztworze:



Ilości substancyj wyjściowych dobiera się umyślnie w ten sposób, by  $HJO_3$  znajdował się w nadmiarze. Reakcja (1) wytwarzająca HJ jest dość powolna. Reakcja (2) wytwarzająca  $J_2$  jest względnie szybka. Reakcja (3), zużywająca  $J_2$ , wytwarzany w (2), jest bezporównania

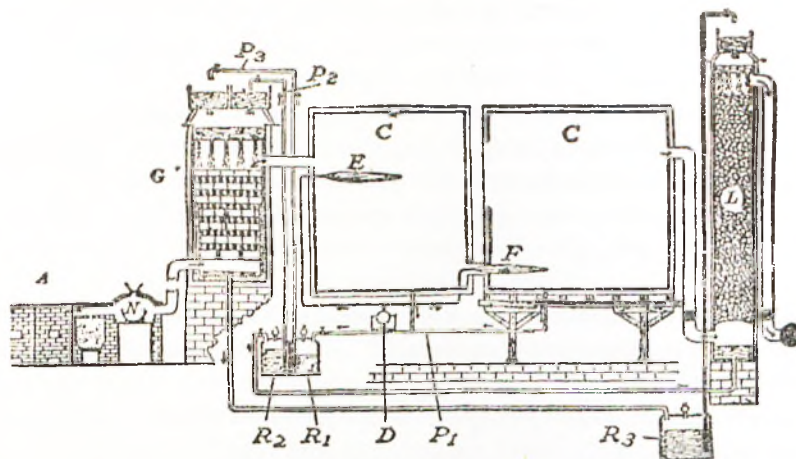
<sup>1)</sup> Roztwór taki najdogodniej otrzymać przez rozpuszczenie pewnej ilości jodanu potasowego  $KJO_3$  w wodzie, dodanie równoważnej ilości kwasu siarkowego  $H_2SO_4$  w postaci roztworu np. 2 N i rozcieńczenie wodą do takiej objętości, by powstał 0·5 N roztwór.

<sup>2)</sup> Ten najłatwiej przyrządzić, rozpuszczając znaną ilość kwaśnego siarczynu sodowego w świeżo wygotowanej wodzie i rozcieńczając do pożądanej objętości.



szybsza. Wobec tego, dopóki znajduje się w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jod nie występuje, gdyż skoro tylko się utworzy, natychmiast zostaje zużyty. Lecz skoro tylko wszystek  $\text{H}_2\text{SO}_3$  się wyczerpie, reakcja (3) nie może się już więcej odbywać i jod wydzielony w reakcji (2) bezwzględnie daje znać o sobie, wywołując wyraźne zabarwienie skrobi.

**Szczegóły procesu komorowego.** Dwutlenek siarki wytwarza się w szeregu pieców pirytowych A (ryc. 137). Gazy z pieców dostają się do długiego kanału odpylającego, gdzie mieszają się w należytych stosunkach z powietrzem i osadzają tlenki żelaza, arsenu i innych materiałów, unoszonych mechanicznie.



Ryc. 137. Proces komorowy do fabrykacji kwasu siarkowego.

Z kanałów piecowych wchodzi gazy do wieży Glovera *G*, gdzie zasilają się tlenkami azotu. Pobrawszy w ten sposób wszystkie składniki z wyjątkiem wody, wchodzi do pierwszej z komór ołowianych *C*, wyłożonych całkowicie blachą ołowianą. Komory w liczbie 3—5 posiadają znaczne rozmiary, bo około  $30 \times 12 \times 12$  m, oraz objętość od 4000—5000 m<sup>3</sup>. Zachodzi w nich przede wszystkim dokładne zmieszanie gazów, a nadto wdmuchuje się do nich w różnych punktach *E* i *F* parę wodną w ilości, znacznie przewyższającej ilość niezbędną. Utworzony kwas siarkowy łącznie z nadmiarem pary, kondensuje się i gromadzi na dnie komór, skąd rurą *P*, splywa do zbiornika *R*, podczas gdy gazy niezużyte, głównie bezwodnik azotawy i azot, pochodzący z dodatkowego pierwotnie powietrza, uchodzą do wieży Gay-Lussac'a *L*.

Ta wieża ma około 15 m wysokości i jest wypełniona ceglami, po których splywa ustawicznie stężony kwas siarkowy. Zadaniem wieży Gay-Lussac'a jest chwycić bezwodnik azotawy i zwracać go ponownie do obiegu. Spełnia się to dzięki odwróceniu reakcji (2) na str. 399. Kwas, który się zbiera na dnie wieży, jest więc kwasem nitrozylosiarkowym zwanym inaczej nitrozą; kwas ten przenosi się przy użyciu sprężonego powietrza ze zbiornika *R*<sub>2</sub> rurą *P*<sub>2</sub> do naczynia umieszczonego na szczycie wieży Glovera *G*. Sąsiednie naczynie na szczycie tej wieży napelnia się rozcieńczonym kwasem siarkowym, wtlaczanym tutaj w miarę potrzeby sprężonym powietrzem ze zbiornika *R*<sub>1</sub> rurą *P*<sub>1</sub>.

Zawartości obu naczyń wyciekają z wolna i spływają w dół wieży. Podczas tego mieszają się one ze sobą, a bezwodnik azotawy pod działaniem wody w rozcieńczonym kwasie, uwalnia się (reakcja 2). Wieżę Glovera wypełnia się krzemieniami lub dachówkami, a to w tym celu, by spływająca w dół ciecz posiadała jaknajwiększą powierzchnię wobec gorących gazów, wchodzących do wieży od dołu, gdyż w ten sposób gazy łatwiej mogą pobrać wystarczającą ilość bezwodnika azotawego. Ich wysoka temperatura przyczynia się znowu do znacznego zagęszczenia rozcieńczonego kwasu, spływającego w dół wieży. Kwas ten dostaje się następnie do zbiornika  $R_3$ , skąd w miarę potrzeby wprowadza się go sprężonym powietrzem na szczyt wieży Gay-Lussac'a, by użyć go następnie do absorpcji bezwodnika azotawego.

By zastąpić część nieuniknionie straconego bezwodnika azotawego, zasila się proces kwasem azotowym, parującym z małych naczyń  $N$ , zawierających azotan sodowy i kwas siarkowy. Naczynia te umieszcza się w kanałach pieców piritowych w strumieniu gorących gazów, zdużających do wieży Glovera. W ten sposób około 4 kg azotanu zużywa się na każde 100 kg siarki.

**Zagęszczanie kwasu siarkowego »komorowego«.** Kwas, ściekający z komór do zbiornika  $R$ , (kwas komorowy) zawiera 60 — 70% kwasu siarkowego i ma gęstość  $1 \cdot 5$  —  $1 \cdot 62$ .

Ten surowy kwas siarkowy znajduje bezpośrednie zastosowanie w kilku gałęziach chemicznego przemysłu, jak np. przy wyrobie superfosfatów (Rozd. XXXIX). Do wielu celów potrzebny jest jednak kwas bardziej stężony, (W części zaspokaja te potrzeby bardziej stężony kwas, gromadzący się w zbiorniku  $R_3$ ). Zagęszczanie kwasu komorowego osiąga się przez odparowanie w panwiach, wyłożonych ołowiem, umieszczanych często nad piecami piritowymi dla oszczędzenia paliwa. W ten sposób dochodzi się do kwasu o gęstości 1,7 odpowiadającej 77% kwasu siarkowego. Aż do tego punktu siarczan ołowiu, wytworzony działaniem kwasu siarkowego, ochrania zwartą powłoką metal od dalszego działania. Celem otrzymania kwasu jeszcze bardziej stężonego, muszą być zastosowane inne metody usuwania wody, jak np. system kaskadowy, lub wieża Gaillard'a.

*System kaskadowy* składa się z małych basenów kwarcytowych lub żelazo-krzemowych, ułożonych rzędem w pochyło biegnącym kanale, przyczem każdy z basenów posiada ujście do basenu, niżej stojącego. Kanał ogrzewa się gazem lub koksem spalonym u wyjścia, a równocześnie rozcieńczony kwas dopływa ustawicznie do basenu, umieszczonego na górnym końcu. W miarę jak kwas przepływa z basenu do basenu, napotyka on coraz wyższą temperaturę i coraz mocniej się zagęszcza.

Urządzenie *Gaillard'a* składa się zasadniczo z wieży, zbudowanej z materiału odpornego na działanie kwasów, wypełnionej kawkami takiego samego materiału. Rozcieńczony kwas spływa z góry wieży po materiale wypełniającym i spotyka się z gorącymi gazami piecowymi, wdmuchiwaniem

od dołu. Większa część wody, zawarta w kwasie, ulatnia się i zostaje przez gazy porwana, a na dnie wieży gromadzi się kwas stężony.

Bardziej dogodną metodą otrzymywania kwasu bardzo stężonego z całkowitem ominięciem trudności odparowywania polega na dodaniu do kwasu komorowego odpowiedniej ilości *kwasu dymiącego*, otrzymywanego w opisanym już procesie kontaktowym.

Kwas *siarkowy handlowy* (witrjolej) ma gęstość 1.83-1.84, zawiera około 93.5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jest on zawsze *zanieczyszczony*. Zawiera np. siarczan ołowiaowy, który pojawia się jako osad po rozcieńczeniu kwasu, nadto trójtlenek arsenu i związki tlenków azotu.

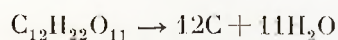
**Własności fizyczne.** Czysty kwas siarkowy (100%-owy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ma gęstość 1.85 w  $15^\circ$ . Przy oziębianiu krystalizuje (t. top.  $10.5^\circ$ ). W  $150-180^\circ$  zaczyna dymić z wydzieleniem  $\text{SO}_3$ , wrze w  $330^\circ$ , przyczem utracą więcej  $\text{SO}_3$  niż  $\text{H}_2\text{O}$  i w końcu, daje kwas o stałym punkcie wrzenia ( $338^\circ$ ) i stałym składzie (98.33%). Para kwasu siarkowego jest znacznie rozłożona na wodę i trójtlenek siarki, które łączą się ponownie przy oziębianiu.

Kwas siarkowy miesza się z wodą we wszystkich stosunkach z wydzieleniem znacznej ilości ciepła (p. str. 184). Jego roztwór wodny jest zatem znacznie trwalszy (t. zn. zawiera wiele mniej energii), niż substancja czysta i dlatego ta ostatnia tak chętnie chłonie wodę.

Handlowy kwas siarkowy miewa często brudne zabarwienie od cząstek słomy, które uległy zwęgleniu i w końcu zupełnie się rozłożyły. Zawiera on też siarczan ołowiaowy, pojawiający się przy rozcieńczaniu kwasu jako osad, nadto trójtlenek arsenu, tlenki azotu w stanie związanym i ślady wielu innych obcych substancji. Czysty kwas siarkowy, stosowany w pracowniach chemicznych, poddaje się uprzednio specjalnemu traktowaniu celem usunięcia zanieczyszczeń.

**Własności chemiczne kwasu siarkowego.** 1. Związek ten *nie* jest nadzwyczaj *trwały*, gdyż dysocjacja jego na trójtlenek siarki i wodę zaczyna się, jak wyżej wspomniano, znacznie poniżej punktu wrzenia. W stanie pary jest praktycznie zupełnie zdysocjowany już w  $416^\circ$ , jak wynika z gęstości pary. Ogrzany nagle do czerwoności, rozpada się całkowicie na wodę, dwutlenek siarki i tlen (p. str. 391).

2. Kwas siarkowy łączy się gwałtownie z wodą, dając szereg wodzianów, które można wyosobnić. Najważniejszym z nich jest kwas siarkowy *jedno wodny*  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p. t.  $10^\circ$ ). Tłumaczy to, dlaczego bardzo stężony kwas siarkowy jest w stanie wielu związków, zawierającym tlen i wodór odebrać składniki wody, zwłaszcza zaś tym związkom, które zawierają owe pierwiastki w stosunku: 2H : 1O. Papier np., który zawiera głównie błonnik ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>, drzewo, które zawiera wiele błonnika, albo np. cukier  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , siarkowy kwas zwęglą, t. zn. pozostawia wolny węgiel:



Z tego samego powodu kwas siarkowy służy do suszenia gazów, o ile



z niemi nie reaguje. Używa się go w chemji jako najpospolitszego *środku osuszającego*.

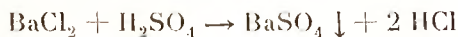
3. Dzięki wielkiej zawartości tlenu i nietrwałości przy ogrzaniu, kwas siarkowy stężony zachowuje się również jako *środek utleniający*. Własność tę już kilkakrotnie podnosiliśmy w związku z działaniem kwasu siarkowego na węgiel, siarkę, miedź (str. 392), cynk (str. 409), siarkowodór (str. 382), jodowodór (str. 335) i bromowodór (str. 332). Kwas siarkowy ulegał w tych reakcjach redukcji na dwutlenek siarki, lub nawet na siarkę i jeszcze dalej na siarkowodór. Metale od najbardziej czynnych aż do srebra włącznie (str. 92) redukują kwas siarkowy czysty w umiarkowanie wysokich temperaturach i wytwarzają siarczany<sup>1)</sup>. Bardziej czynne metale jak cynk, redukują go na siarkowodór, mniej czynne jak miedź, dają dwutlenek siarki. Jedynie złoto i platyna nie ulegają reakcji. Wolny wodór, przy przepuszczaniu przez czysty kwas siarkowy w 160° utlenia się na wodę:



**Własności chemiczne kwasu siarkowego rozcieńczonego.** 1. Z wyjątkiem roztworów stężonych (normalnych lub ponad) utleniające działanie tej substancji w stanie cząsteczkowym, niezdysojowanym, jest nieznanne. Jonizacja zachodzi w dwóch stadiach:



2. W roztworach rozcieńczonych kwas siarkowy jest znacznie mocniejszym kwasem, niż kwas siarkawy, lecz ustępuje nieco pod względem mocy kwasowi solnemu HCl i azotowemu HNO<sub>3</sub>. Podobnie jak inne mocne, rozpuszczalne kwasy, roztwór jego czerwieni lakmus, wydziela z aktywnymi metalami wodór i wchodzi w wymianę podwójną z zasadami i solami. I tak, każdą rozpuszczalną sól barową, daje z rozcieńczonym kwasem siarkowym biały osad nierozpuszczalnego siarczynu barowego:

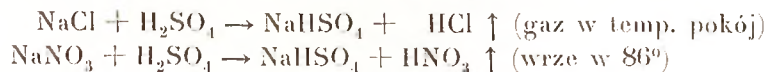


Wszelki rozpuszczalny siarczyn dawać będzie naturalnie taki sam osad z chlorkiem barowym i stąd reakcja ta służy jako *reakcja rozpoznawcza* na jon-siarczynowy. Kilka innych soli barowych jest również nierozpuszczalnych w wodzie, lecz siarczyn barowy wyróżnia się od innych tem, że jest zbyt mało rozpuszczalny, by ulec działaniu rozcieńczonego kwasu solnego lub azotowego. Inne nierozpuszczalne sole barowe reagują z temi kwasami i rozpuszczają się. Dodatek jednego z tych kwasów stanowi przeto uzupełnienie *reakcji rozpoznawczej* na jon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

<sup>1)</sup> Zwraća się uwagę, że *nie* wytwarzają się tu tlenki metali. Tlenki metali nie mogą się tworzyć w stężonym kwasie siarkowym, ponieważ reagują one z czystym kwasem siarkowym jeszcze energiczniej, niż metale, tworząc siarczany (por. str. 206).



Dzięki wysokiemu punktowi wrzenia, można użyć stężonego kwasu do otrzymania kwasów lotniejszych w drodze podwójnej wymiany:



4. Kwas siarkowy jako *dwuzasadowy* (str. 296) tworzy sole kwaśne i normalne jak  $\text{NaHSO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Kwaśne siarczany zwano<sup>1)</sup> także dwusiarczanami, gdyż zawierają dwa razy więcej  $\text{SO}_4$  w stosunku do Na, oraz dlatego, że ich sporządzenie wymaga dwa razy tyle kwasu siarkowego, co w przypadku siarczanów obojętnych.

Jonizacja kwasów dwuzasadowych. Kwas, zawierający tylko jeden atom wodoru w cząsteczce, może dawać tylko dwa rodzaje jonów. Kwas chlorowy np. daje tylko  $\text{H}^+$  i  $\text{ClO}_3^-$ . Gdy jednak więcej, niż jeden wodór jest obecny, wówczas powstawać może więcej, niż dwa rodzaje jonów. Kwas siarkowy np. wytwarza w pierwszej linii jon wodorosiarczany:



Ostatni jest także kwasem, lecz *znacznie mniej czynnym* niż kwas siarkowy. Stąd dalsza jonizacja tego jonu:  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  pozostaje daleko w tyle poza jonizacją pierwszą. W stężonych roztworach tego kwasu jest więc obecnych wiele jonów  $\text{HSO}_4^-$ . W roztworach bardzo rozcieńczonych przeważa jednak  $\text{SO}_4^{2-}$ . Że  $\text{HSO}_4^-$  jest słabszym i że dysocjuje w wodzie z większą trudnością niż  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wiemy stąd, że kwaśne sole jak  $\text{KHSO}_4$  jonizują się tak jak kwasy, znacznie słabsze od  $\text{HCl}$  i  $\text{HClO}_3$ , z którymi substancja  $\text{HSO}_4^-$  może być słusznie porównywana. Zachowanie takie nie jest wyłącznie znamienne dla kwasu siarkowego, gdyż okazują je wszystkie kwasy, zawierające więcej niż jedną jednostkę wodoru w cząsteczce (por. siarkowódór, str. 383).

**Siarczany.** *Kwaśne siarczany* można otrzymywać, albo dodając do rozcieńczonego kwasu siarkowego jeden równoważnik zasadowy i odparowując:  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4$ , albo stosując reakcje, przy których inny kwas zostaje wyparty, jak np. przy otrzymywaniu chlorowodoru (str. 200). Sole te są kwaśne nie tylko z nazwy, lecz i z odczynu.

Kwaśne siarczany, jak  $\text{NaHSO}_4$ , oddają przy ogrzewaniu wodę i przechodzą w *pyrosiarczany* (przystawka z greek.,  $\pi\rho\rho = \text{o g i e n}$ ):



Pyrosiarczany są solami kwasu siarkowego dymiącego, czyli pyrosiarkowego, o którym wyżej była wzmianka. Kwas pyrosiarkowy posiada odwadniające i utleniające własności kwasu siarkowego, lecz w stopniu spotęgowanym i dla tych własności posiada rozległe zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Podczas Wielkiej Wojny służył on do osłaniania statków przed łodziami podwodnymi. W tym celu rozpylano go u wylotu kominów, skąd gorące gazy porwały go w górę w postaci pary. Para ta w zetknięciu z zimnym wilgotnym powietrzem oceanicznym, kondensowała się w postaci bardzo drobnych krope-

<sup>1)</sup> W polskiej terminologii nie używa się tego rodzaju imion dla soli kwaśnych (przyp. red).

lek kwasu siarkowego, dając utrzymującą się długo nad powierzchnią wód mgłę, niezmiernie trudną do odróżnienia od mgły prawdziwej.

*Siarczany normalne* (czyli obojętne) otrzymuje się przez zupełne zobojętnienie i odparowanie, lub drugą z powyższych metod, polegającą na użyciu podwójnej ilości soli w temperaturze podwyższonej:

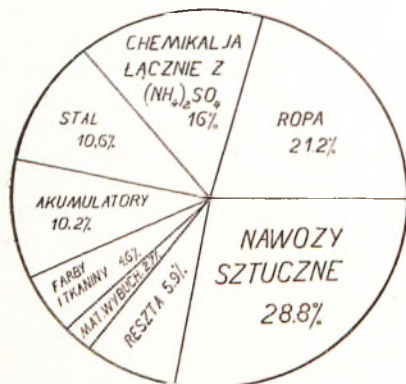


Można je także otrzymywać przez strącanie, utlenianie siarczków w wysokich temperaturach,  $\text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ , lub przyłączenie trójtlenku siarki do tlenku metalu.

Normalne siarczany metali ciężkich rozkładają się w czerwonym żarze, przyczem jedne wydzielają trójtlenek siarki, inne dwutlenek siarki i tlen.

Siarczany metali bardziej czynnych oraz ołowiu, nie ulegają rozkładowi przy ogrzewaniu.

Gdy siarczan lub wogóle jakąkolwiek sól tleno-siarkową, ogrzewać silnie z węglem, tlen zostaje usunięty i tworzy się siarczek:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ . Na tem polega ogólna *reakcja rozpoznawcza*, pozwalająca wykryć obecność siarki w substancji. Badany materiał miesza się z węglanem sodowym. Małą ilość tej mieszaniny umieszcza się na końcu zapalki, która przedtem została zwęglona i przez impregnację węglanem sodowym zamieniona w trudno palną. Jeśli teraz trzymać będziemy koniec zapalki w redukującej części płomienia bunsenowskiego, związek siarki, zawierający tlen, ulegnie redukcji na siarczek. Ten w reakcji z węglanem sodowym utworzy siarczek sodowy  $\text{Na}_2\text{S}$ . Gdy produkt redukcji umieścimy na blaszce srebrnej i zwilżymy, siarczek sodowy, o ile jest obecny,



Ryc. 138. Udział kwasu siarkowego w przemyśle.

wytworzy czarną plamę siarczku srebra. Próba ta znana jest pod nazwą *próby heparowej*; hepar, jest to dawna nazwa siarczku.

*Zastosowanie kwasu siarkowego.* Kwas siarkowy posiada rozliczne zastosowania. Niektóre z nich znajdują szczegółowe omówienie w dalszych rozdziałach.

Niema prawie gałęzi przemysłowej, w której nie używanoby kwasu siarkowego (p. ryc. 138) stąd też w samych tylko St. Zjednoczonych wytwarza się go rocznie 6.000.000 ton. Używa się go do fabrykacji siarczanów, kwasu solnego, azotowego, węglanu sodowego i t. p., dalej do oczyszczania ropy, wytwarzania nawozów sztucznych i barwników, do bielienia i t. d. Z jego zdolności odwadniającej, korzysta się szczególnie przy fabrykacji materiałów wybuchowych (Rozdz. XLIV).

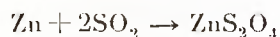
## INNE KWASY SIARKI.

Po kwasie siarkawym i siarkowym, najważniejszymi są kwas podsiarkawy, tiosiarkowy i nadsiarkowy. Stosunek wzajemny tych kwasów wynika z ich składu

Kwas <i>podsiarkawy</i> . . .	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	<i>Podsiarczyn sodowy</i> . . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Kwas <i>siarkawy</i> . . . .	$\text{H}_2\text{SO}_3$	<i>Siarczyn sodowy</i> . . . .	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
Kwas <i>siarkowy</i> . . . .	$\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>Siarczan sodowy</i> . . . .	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
Kwas <i>tiosiarkowy</i> . . .	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<i>Tiosiarczan sodowy</i> . . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Kwas <i>nadsiarkowy</i> . . .	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<i>Nadsiarczan sodowy</i> . . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

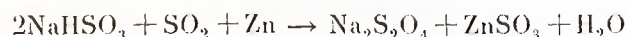
Kwas tiosiarkowy (greckie,  $\theta\epsilon\iota\sigma\nu$  = siarka) został tak nazwany, ponieważ w miejsce jednego atomu tlenu w cząsteczce kwasu siarkowego, zawiera jeden atom siarki. Prócz kwasów powyższych mamy jeszcze szereg kwasów polytionowych, mianowicie: kwas dwutionowy  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , trójtionowy  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ , czterotionowy  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  i pięcioletionowy  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ .

**Kwas podsiarkawy  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .** Sól cynkowa tego kwasu krystalizuje, gdy pyłem cynkowym działamy na roztwór dwutlenku siarki w alkoholu:

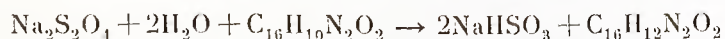


Moissan odkrył, że gdy przepuszcza się dwutlenek siarki nad wodorkiem sodowym, tworzy się podsiarczyn sodowy:  $2\text{NaH} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$ .

W technice otrzymuje się roztwór, zawierający sól sodową tego kwasu, działając cynkiem na roztwór kwaśnego dwusiarczynu sodowego, nasyconego dwutlenkiem siarki:



Sole tego kwasu utleniają się szybko na powietrzu, dając siarczyny, a potem siarczany. Roztwór podsiarczynu sodowego ma zastosowanie w farbiarstwie indygowym i przy innych barwnikach kadziowych, dzięki swej wielkiej zdolności redukcyjnej. Indygo  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , które jest nierozpuszczalne, po zredukowaniu podsiarczynem na biel indygową  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , przechodzi do roztworu:



Gdy jednak tkaninę, nasyconą tą mieszaniną wystawimy na powietrze, biel indygowa ulega utlenieniu i tworzy się szybko z powrotem nierozpuszczalne niebieskie indygo (p. barwienie).

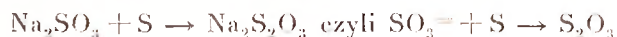
Kwas podsiarkawy powstaje, gdy kwas siarkawy znajduje się w okolicy ujemnej elektrody i roztwór poddany jest elektrolizie:



Zwał się on dawniej (od odkrywcy) kwasem Schützenbergera. W ten sam sposób otrzymuje się z kwaśnego siarczynu sodowego podsiarczyn sodowy.

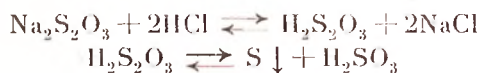


**Kwas tiosiarkowy.** Ten kwas w stanie wolnym nie jest znany, lecz sole jego są w powszechnym użyciu w pracowni i w przemyśle. Tiosiarczan sodowy otrzymuje się przez gotowanie roztworu siarczynu sodowego z siarką wolną. Reakcja przypomina przyłączenie tlenu przez kwas siarkawy:



Tiosiarczan sodowy (popularnie lecz niewłaściwie zwany hyposulfitem) służy do utrwalania klisz fotograficznych.

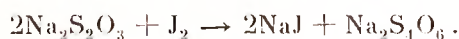
Po dodaniu kwasu do roztworu tiosiarczanu sodowego uwalnia się kwas tiosiarkowy, a ten bezzwłocznie ulega rozkładowi, wydzielając osad siarki:



Nawet dwutlenek węgla z powietrza, wytwarzający kwas węglowy, powoduje zwolna ów rozkład roztworów utrwalających. Ponieważ jednak odnośne reakcje są odwracalne, dodanie siarczynu zawczasu do roztworu, pomaga do odwrócenia reakcji i w ten sposób działa na roztwór konserwująco.

Opóźnienie w pojawieniu się siarki przy rozkładzie roztworu tiosiarczanu tłumaczy się przejściowym tworzeniem się koloidalnego roztworu (por. str. 183) wolnej siarki. Dowodzi tego fakt, że natychmiastowe zobojętnienie wolnego kwasu nie zapobiega ostatecznemu pojawieniu się siarki.

Jod działa na roztwór tiosiarczanu sodowego, dając czterotioanian sodowy:



Reakcja ta, wykonana z pomocą mianowanego roztworu tiosiarczanu sodowego, służy w analizie do ilościowego oznaczania wolnego jodu. Znikanie barwy jodu wskazuje, czy użyto dostatecznej ilości tiosiarczanu. Woda chlorowa utlenia roztwór tiosiarczanu na siarczan sodowy i kwas siarkowy:



Wobec tego, że jak widzimy, tiosiarczan sodowy może w ten sposób wielkie ilości wolnego chloru przeobrazić, ma on zastosowanie jako antichlor do usuwania resztek chloru z tkanin, poddanych bieleniu.

**Kwas nadsiarkowy.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .** Kwas ten, podobnie jak inne kwasy, dopiero co wspomniane, jest nietrwały i daje się zachować tylko w roztworach rozcieńczonych. Jego sole jednak wchodzi w użycie do celów technicznych i do »redukcji« negatywów w fotografii. Nadsiarczan sodowy  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  otrzymuje się, poddając elektrolizie kwaśny siarczan sodowy w roztworach stężonych (Hugh Marshall). Kwas nadsiarkowy, powstający z łączenia się rozładowanych na anodzie jonów wodosiarczanowych,



ulega podwójnej wymianie z kwaśnym siarczanem sodowym, obecnym w nad-



miarze, poczem wykrystalizowuje mniej rozpuszczalny nadsiarezan sodowy. Z tej zaś soli otrzymuje się inne przez podwójną wymianę.

Nadsiareczany rozkładają się łatwo przy ogrzewaniu, dając pyrosiareczany i tlen:



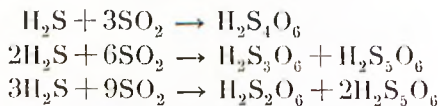
Przy cichych wyladowaniach elektrycznych, przepuszczanych przez mieszaninę trójtlenku siarki i tlenu, tworzą się krople cieczy, które zdają się mieć skład  $S_2O_7$ , a rozpuszczone w wodzie dają kwas nadsiarkowy,  $S_2O_7 + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8$ . Bardziej znamieną dla charakterystyki chemicznej kwasu nadsiarkowego jest ta okoliczność, że tworzy się on w pewnym stopniu przy zmieszaniu stężonego kwasu siarkowego i stężonego roztworu nadtlenu wodoru:



Ostatnia reakcja jest odwracalna. W pewnych warunkach, w szczególności przy użyciu czystego (100%-wego) nadtlenu wodoru i trójtlenku siarki, tworzy się jednozasadowy kwas jednonadsiarkowy (kwas Caro, p. t. 459):



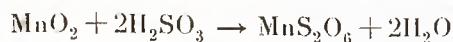
**Kwasy polytionowe.** Mimo że gazowy dwutlenek siarki i siarkowodór, reagując ze sobą (str. 382), wytwarzają tylko siarkę i wodę, to jednak jeśli wprowadzamy je naprzemian do wody, powstają kwasy dwu-, trój-, cztero-, i pięcioletionowy, wszystkie równocześnie (obok tego zaś wolną siarkę):



Większość tych kwasów i ich soli ma znaczenie drugorzędne i nie wymaga tu omówienia.

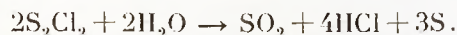
Powstawanie czterotlionianu sodowego działaniem jodu na tiosiarczan sodowy było już wspomniane (str. 408).

Gdy na dwutlenek manganu działamy zimnym kwasem siarkawym, zachodzi gwałtowna reakcja i powstaje roztwór dwutlionianu manganawego:



Sole kwasów polytionowych są często dość trwale, lecz same kwasy w stanie wolnym łatwo się rozkładają.

**Związki siarki i chloru.** Podczas przepuszczania chloru nad ogrzaną siarką chlor ulega pochłonięciu i powstaje *chlerek siarki*, jako czerwonawo-żółta ciecz, wrząca w 138°. Ciężar cząsteczkowy tego chlorku, oznaczony z gęstości pary, wskazuje wzór  $S_2Cl_2$ . Związek ten w zetknięciu z wodą ulega szybko hydrolizie, wytwarzając dwutlenek siarki i siarkę:



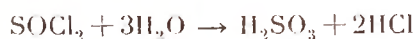
Chlorek siarki rozpuszcza wiele siarki i roztwór taki służy do wulkanizacji kauczuku.

Traktując chlorek siarki, umieszczony w mieszaninie ziębiącej, nadmiarem chloru, otrzymujemy ciekły *dwuchlorek*  $\text{SCl}_2$  i *czterochlorek*  $\text{SCl}_4$ . Oba są nie-trwale.

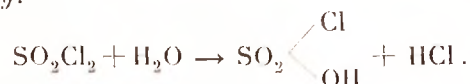
Przy działaniu dwutlenku siarki na pięciochlorek fosforu, część tlenu w pierwszym zostaje zastąpiona chlorem:



Produktami są *chlorek tionylu* i tlenochlorek fosforu. Pierwszy jest bezbarwną cieczą, wrzącą w  $78^\circ$  i dającą się oddzielić od drugiego (p. wrz.  $107^\circ$ ) przez frakcjonowaną destylację (p. ropa). Chlorek tionylu w zetknięciu z wodą rozkłada się bezzwłocznie:

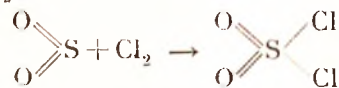


Dwutlenek siarki łączy się na świetle słonecznym z chlorem na ciecz, znaną jako *chlorek sulfurylu*  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . W obecności kamfory łączenie odbywa się znacznie szybciej, dzięki katalitycznemu działaniu powyższej substancji. Chlorek sulfurylu jest bezbarwną cieczą, wrzącą w  $69^\circ$ . Z wodą daje on kwas siarkowy i chlorowódór (str. 386). Przy użyciu ściśle ograniczonej ilości wody, zachodzi hydroliza tylko częściowo, a powstający produkt znany jest jako kwas *chlorosiarkowy*:

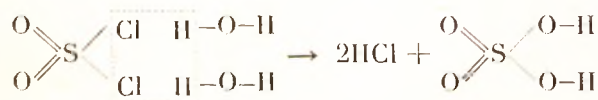


Ten pośredni produkt (przypominający kwas pyrosiarkowy pod względem fizycznym), można również otrzymać przez wprowadzenie chlorowodoru do trójtlenku siarki.

**Wzór budowy kwasu siarkowego.** Reakcje, ostatnio wymienione, dają klucz do budowy kwasu siarkowego. Ponieważ chlor nie łączy się bezpośrednio z tlenem, natomiast łączy się łatwo z siarką, możemy przyjąć, że przy tworzeniu się chlorku sulfurylu,  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ , chlor łączy się z siarką zawartą w cząsteczce  $\text{SO}_2$ :



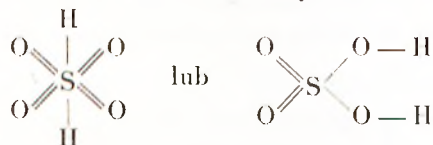
Działanie wody na ten produkt jest przypuszczalnie podobne do działania wody na trójbromek fosforu (str. 330):



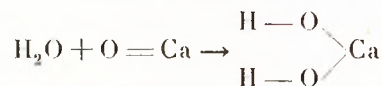
Ostatni wzór zwie się *wzorem strukturalnym* kwasu siarkowego. Nie zamierzamy przez to jednak powiedzieć, że atomy w jego cząsteczkach są ściśle w ten właśnie sposób z sobą połączone, lecz jedynie, że wzór ten symboli-

zuje chemiczne zachowanie się kwasu siarkowego, jako związku, będącego w części tlenkiem, w części zaś wodorotlenkiem siarki. Tego rodzaju *wzory strukturalne* posiadają wielką wartość przy przedstawianiu chemicznego zachowania się związków węgla, zwłaszcza złożonych.

Inna metoda wyprowadzenia wzoru strukturalnego dla kwasu siarkowego jest następująca: Trójtlenkowi siarki przypisujemy wzór  $O=S\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ . Staramy się naogół operować wartościowością możliwie najmniejszą, tu jednak nie można inaczej zredukować wartościowości siarki poniżej sześciu, jak tylko w ten sposób, że połączy się jednostki tlenowe ze sobą, odpowiednio do wzoru  $O=S\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ . Wzór taki wskazywałby jednak na pewien stosunek do wody utlenionej  $\begin{matrix} O-H \\ | \\ O-H \end{matrix}$ , co się nie potwierdza. O ile zatem przyjmujemy pierwszy wzór dla trójtlenku siarki, dodanie do niego w sposób najprostszy składników wody wiedzie do dwóch możliwych wzorów:



Z tych dwóch sposobów przyłączenia wody drugi jest tym, który w przypadkach analogicznych jest zwykle najbardziej możliwy. Trudno o inną możliwość, gdy np. formułujemy gaszenie wapna (str. 143).



Drugi sposób formułowania pociąga za sobą tylko nieznaczne przegrupowanie pierwotnych struktur bez zmiany wartościowości, podczas gdy pierwszy wymaga nieuzasadnionego zwiększenia wartościowości siarki od dziesięciu. Są jeszcze inne zarzuty przeciwko pierwszemu wzorowi. Przyjmuje się w nim wodór złączony bezpośrednio z siarką, tymczasem zaś, o ile mamy do czynienia z wolnymi pierwiastkami, wodór łączy się łatwiej z tlenem i tworzy z nim trwalszy związek, niż z siarką. Z drugiej strony związki jak siarkowodór  $H-S-H$ , w których wodór jest niewątpliwie połączony z siarką, są tylko nieznacznie zjonizowane, natomiast kwas siarkowy jest silnie zjonizowany.

*Ćwiczenia.* 1. Na jakiej podstawie przyjmuje się dla dwutlenku siarki wzór  $SO_2$ , zamiast  $S_2O_4$  (str. 392)?

2. Wyjaśnić dlaczego kwas siarkowy ruguje całkowicie kwas azotowy z azotanu sodowego (str. 404).

3. Jakie są objętości względne (*a*) dwutlenku siarki i azotu (str. 8), pow-

stające przy prażeniu pirytu (str. 391), (b) dwutlenku siarki i powietrza przy wytwarzaniu kwasu siarkowego, (c) azotu (pozostalego) w stosunku do dwutlenku siarki (użytego) w wyrobie kwasu siarkowego z pirytu?

4. Podać dwa powody, dlaczego wrzący kwas siarkowy, wylany na ciało, wytwarza silne oparzenie.

5. Dlaczego jest niepożądanem wytwarzanie w komorach ołowianych kwasu siarkowego o stężeniu wyższym niż 60-70%?

6. Usprawiedliwić słownictwo w przypadku kwasu podsiarkawego i nadsiarkowego.

7. W jaki sposób należy postąpić, żeby otrzymać (a) siarczan sodowy, (b) kwaśny siarczan sodowy, wychodząc z roztworów normalnych wodorotlenku sodowego i kwasu siarkowego.

8. Wyjaśnić z pomocą równań jonowych, dlaczego roztwór kwaśnego siarczynu sodowego okazuje reakcję kwaśną a roztwór siarczynu sodowego reakcję alkaliczną.

9. Zastosować obie metody opisane na str. 357-60 do uzgodnienia następujących równań szkieletowych:



10. Jaką objętość dwutlenku siarki w 20° i 760 mm otrzyma się, dodając stężonego kwasu siarkowego w nadmiarze do 10 g kwaśnego siarczynu sodowego? Jakiej objętości wody wymaga rozpuszczenie otrzymanego gazu w podanych warunkach (str. 392)?

11. Ułożyć tabelarycznie poznane gazy w dwie grupy. (a) gazy, które można przez gotowanie usunąć zupełnie z ich roztworów i (b) gazy, które dają mieszaniny o stałym punkcie wrzenia. Zbadać obie grupy z uwzględnieniem tablicy na str. 293. Jakie wnioski możnaby stąd wyciągnąć str. 320?

12. Ile 98%-wego kwasu można otrzymać przez spalenie 1000 kg pirytu  $\text{FeS}_2$  i poddanie otrzymanego  $\text{SO}_2$  procesowi kontaktowemu? Przyjąć, że piryt jest 90% pod względem czystości i że wydajność procesu równa się 99%.

13. Zastosować metodę elektronowo-jonową do ułożenia uzgodnionych równań dla redukcji kwasem siarkawym (a) nadtlenku wodoru, (b) nadmanganianu potasowego, (c) dwuchromianu potasowego.

14. Kwas siarkawy jest dobrym środkiem redukującym, kwas siarkowy jest dobrym środkiem utleniającym. Wyjaśnić dlaczego nie się nie dzieje, gdy obie te substancje razem zmieszamy.

15. Dlaczego bezpieczniej jest przy mieszaniu kwasu siarkowego i wody dodawać raczej kwasu do wody, niż wody do kwasu?

16. Zastosować metodę elektronowo-jonową do zanalizowania i uzgodnienia złożonych równań utleniania kwasem siarkowym (a) siarki (b) węgla (c) jodowodoru.

17. Wyszukać zależności między głównymi zastosowaniami kwasu siarkowego a jego własnościami fizycznymi i chemicznymi.



## ROZDZIAŁ XXV.

### SELEN I TELLUR. UKŁAD PERJODYCZNY.

W jednym z poprzednich ustępów (str. 328) widzieliśmy, że pierwiastki: fluor, chlor, brom i jod okazywały uderzające podobieństwa w swym zachowaniu chemicznym, dlatego też zgrupowaliśmy je razem pod nazwą rodziny chlorowców. Obecnie mamy znów dwa dość rzadkie pierwiastki: *selen* (Se c. at. 79,2) i *tellur* (Te c. at. 127,5), które bardzo wyraźnie przypominają siarkę pod względem chemicznym.

**Występowanie i własności selenu Se.** Selen (greckie — księżyc) występuje w stanie wolnym w niektórych okazach siarki rodzimej, a w stanie związanym zastępuje często małą część siarki w pirycie ( $\text{FeS}_2$ ). W stanie wolnym spotykamy go w odpylających komorach pieców pirytowych. Znane są dobrze dwie odmiany selenu. Jedna, barwy czerwonej, otrzymywana przez strącanie, jest bezpostaciowa i rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Drugą ołowiano-szara, quasi—metaliczną otrzymuje się przy powolnym chłodzeniu stopionego selenu. Odmiana ta nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla i topi się w  $217^\circ$ , odznacza się przewodnictwem elektrycznym, wzrastającym przy naświetlaniu proporcjonalnie do natężenia światła. Joel Stebbins (1914) wyzyskał tę własność do zbudowania fotometru, pozwalającego mierzyć względne natężenie światła różnych gwiazd. Selen wrze w  $680^\circ$  i posiada w wysokich temperaturach gęstość pary, odpowiadającą wzorowi  $\text{Se}_2$ .

Selen łączy się bezpośrednio z wieloma metalami, spala w tlenie na dwutlenek selenu i łączy energicznie z chlorem.

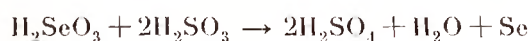
Małe ilości selenu używane są w hutach szklanych do usuwania ze szkła zielonawego odcienia, pochodzącego od śladów żelaza. Dodanie większych ilości daje szkło rubinowo-czerwone, używane do celów zdobniczych.

**Związki selenu.** Selenek żelazawy, otrzymany przez ogrzanie opilków żelaznych z selenem (por. str. 16), wytwarza pod działaniem stężonego kwasu solnego selenowodór:

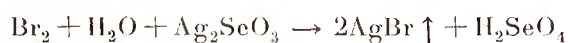


Selenowodór jest gazem trującym, o woni, przypominającej zgniłą rzodkiew; rozpuszcza się w wodzie. Roztwór posiada słabo-kwaśną reakcję i wydziela pod działaniem powietrza selen (por. str. 383). Inne selenki, nierozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem potasowego i sodowego, można wydzielać, wprowadzając selenowodór gazowy do roztworów soli odpowiednich metali (por. str. 388).

*Dwutlenek*  $\text{SeO}_2$  jest ciałem stałym, powstającym przy spalaniu Se. Kwas selenawy  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  można otrzymać przez rozpuszczenie dwutlenku w gorącej wodzie lub przez utlenienie selenu gorącym kwasem azotowym. W przeciwieństwie do siarki (str. 381), selen wytwarza przytem pewną ilość wyższego kwasu  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Kwas selenawy ulega redukcji pod wpływem kwasu siarkawego, dając selen:



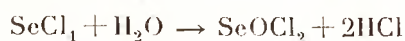
*Trójtlenek* jest nieznany. *Kwas selenowy*  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , substancja stała, barwy białej, powstaje przy utlenieniu seleninu srebra wodą bromową.



Jest on znacznie silniejszym środkiem utleniającym, niż kwas siarkowy, gdyż nawet w rozcieńczonych roztworach uwalnia chlor z kwasu solnego  $\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Kwas siarkowy natomiast (por. str. 404) jest środkiem utleniającym tylko w postaci bardziej stężonej, ale i wówczas nie jest w stanie utlenić kwasu solnego, lecz co najwyżej kwas bromowodorowy (str. 331).

*Chlorki* selenu powstają przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków. *Czterochlorek*  $\text{SeCl}_4$ , substancja żółta, krystaliczna, wytwarza się przy ogrzewaniu chlorku  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ :  $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{Se} + \text{SeCl}_4$ ; zachowanie to jest wręcz przeciwne, niż w przypadku chlorków siarki.

*Tlenochlorek selenu*  $\text{SeOCl}_2$  jest bardzo interesującym związkiem, powstającym łatwo przy częściowej hydrolizie *czterochlorku*  $\text{SeCl}_4$



Jest to silnie gryząca, nadzwyczaj aktywna ciecz (Lenher).

**Tellur Te.** Tellur (łacińskie — *ziemia*), występuje w *sylwanicie* w połączeniu ze złotem i srebrem. Tellur jest substancją białą, metaliczną i krystaliczną, topiącą się w  $452^\circ$  (p. wrz.  $1400^\circ$ ). Wolny pierwiastek łączy się bezpośrednio z metalami; spala się w powietrzu, wytwarzając dwutlenek.

Związki telluru przypominają składem i sposobem otrzymania związki selenu. Pewne jednak różnice zaznaczają się w sposób charakterystyczny. *Kwas tellurawy*  $\text{H}_2\text{TeO}_2$  jest kwasem bardzo słabym a równocześnie związkiem zasadowym, gdyż znane są: siarczan ( $2\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ) i azotan  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ . Pod tym względem różni się wyraźnie od kwasu siarkawego. *Kwas tellurawy* nie działa na wskaźniki, a zatem jest jeszcze słabszym kwasem, niż siarkowodór. *Trójtlenek telluru*  $\text{TeO}_3$ , stały, barwy żółtej, nie wykazuje

skłonności do łączenia się z wodą i przypomina pod tym względem krzemionkę. Tellurany metali alkalicznych otrzymywać można przez ogrzewanie tellurynów z azotanem potasowym lub sodowym:  $K_2TeO_3 + KNO_3 \rightarrow K_2TeO_4 + KNO_2$ .

*Czterochlorek telluru*  $TeCl_4$ , mimo, że woda go hydrolizuje, istnieje w roztworze wobec nadmiaru chlorowodoru:  $TeCl_4 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2TeO_3 + 4HCl$ . Wynika stąd, że kwas tellurowy posiada własności zarazem zasadowe i że tellur jest w pewnym stopniu pierwiastkiem metalicznym.

**Charakterystyka chemiczna pierwiastków, należących do rodziny siarki.** Siarka, selen, tellur są, jak widzieliśmy, pierwiastkami dwuwartościowymi w związkach z metalami i wodorem. W połączeniu z tlenem tworzą one nienasycone związki o wzorze  $X^{IV}O_2$ , a najwyższą wartościowość — sześć — wykazują w  $SO_2$ ,  $TeO_3$  i  $H_2SeO_4$ . Ogólne zachowanie się odpowiednich związków jest bardzo podobne. Równocześnie zaznacza się we wszystkich przypadkach stopniowanie w zmianach, gdy przechodzimy od siarki przez selen do telluru. Same substancje pierwiastkowe stają się coraz podobniejsze do metali pod względem fizycznym i posiadają coraz wyższe temperatury topnienia. Powinowactwo do wodoru maleje, jak wynika z coraz większej łatwości, z jaką związki  $H_2X$  utleniają się na powietrzu: Powinowactwo do tlenu również maleje, gdyż pierwiastki coraz trudniej doprowadzić do najwyższego stopnia utlenienia. Z drugiej strony zauważyć można wzrost dążności do tworzenia wyższych chlorków. Zwraca też uwagę, że związki  $H_2XO_4$  stają się coraz mniej aktywne jako kwasy, a zasadowy ich charakter wzrasta.

Pozatem, podobnie jak w rodzinie chlorowców, pierwszy człon fluor wykazuje pewną odrębność, tak samo i w rodzinie siarki spotykamy lekki pierwiastek o szczególnych własnościach mianowicie tlen. Tlen tworzy z wodorem związek  $H_2O$ , pokrewny jako słaby kwas z  $H_2S$ , i jak można przewidzieć, znacznie trwalszy. Metaliczne tlenki są w swoich własnościach bardzo podobne do siarczków metalicznych. Ozon można uważać za dwutlenek tlenu  $OO_2$  związek analogiczny do dwutlenku siarki  $SO_2$ . W innych jednak związkach rodzinne podobieństwo zacierają się.

W sposób naturalny wylania się obecnie pytanie, czy wszystkie pierwiastki można grupować w rodziny, podobne do chlorowców i siarki. Klasyfikacja czyli grupowanie faktów na zasadzie podobieństwa jest częścią metody naukowej. Mnogość faktów jest w chemii niemniejsza, niż w innych naukach, a więc i potrzeba grupowania jest równie pilna. Odczuwa się potrzebę systematycznego opisu udowodnionych faktów i ustalenia wytycznych, któreby wskazywały, w jakich kierunkach należy poszukiwać nowych ważnych faktów. W ten sposób z wielką ulgą dla pamięci omawialiśmy chlorowce jako jedną rodzinę, a S, Se i Te jako drugą. W obu przypadkach scharakteryzowaliśmy własności wspólne wszystkim członkom danej rodziny, a następnie określiliśmy różnice istniejące między nimi. Skoro odkryliśmy, że siarka i selen są pierwiastkami spokrewnionymi, zdobyliśmy tem samym kierunek, w jakim



można oczekiwać owoenych wyników badań i przystąpiliśmy do wytworzenia odpowiednich związków, zwracając zarazem uwagę na podobieństwo i różnice pod względem warunków otrzymywania, oraz własności otrzymanych związków.

Na pierwsze wejście możnaby przypuszczać, że najwłaściwszą metodą klasyfikacji będzie grupowanie pierwiastków według wartościowości. Wówczas jednak należałoby umieścić razem sód i chlor, t. zn. pierwiastek, którego związek z wodorem jest nietrwały i bez wyraźnych charakterystycznych własności, związek wodorotlenowy zaś jest mocną zasadą, obok pierwiastka, którego związek wodorowy jest mocnym kwasem, a związek wodorotlenowy również kwasem, choć słabym. Taka metoda prowadziłaby zatem do wymuszonego łączenia w rodziny pierwiastków, niepodobnych do siebie.

**Metale i niemetale.** Stwierdziliśmy już wyżej wielką użyteczność podziału pierwiastków na metale i niemetale (str. 372). Tego podziału będziemy się trzymać nadal. *Pierwiastki metaliczne czyli dodatnie* (str. 143) tworzą rodniki dodatnie i jony proste (p. str. 265). Metale tworzą więc siarczany, azotany, węglany i inne sole, dające jon metaliczny jak  $\text{Na}^+$  lub  $\text{K}^+$  razem z jonami  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^-$ . Ich wodorotlenki:  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i t. d. dają prosty jon metaliczny, a reszta cząsteczki tworzy jon wodorotlenowy. Wodorotlenki te są więc zasadami, a odpowiadające im tlenki są zasadowe. Metaliczne pierwiastki wstępują często, lecz tylko łącznie z innymi pierwiastkami w skład jonów ujemnych, jak w przypadku manganu w  $\text{K.MnO}_4$ , chromu w  $\text{K}_2.\text{Cr}_2\text{O}_7$  i srebra  $\text{K.Ag}(\text{CN})_2$ <sup>1)</sup>. Większość zdecydowanych metali tworzy jednak jony ujemne z tlenem wtedy tylko, gdy wykazuje *odmienną* wartościowość od tej, jaką posiada jako pierwiastki dodatnie. Mangan np. posiada jako pierwiastek dodatni wartościowość dwa i trzy,  $\text{MnO}$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  i  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  i t. d., w nadmanganianie natomiast mamy potencjalnie tlenek  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{KMnO}_4$ ), w którym mangan jest siedmiowartościowy. Wzory strukturalne uwydatniają wyraźniej owe różnice wartościowości:



Gdybyśmy znali tylko te związki, w których mangan jest siedmiowartościowy, uważalibyśmy go za niemetal, mimo metalicznego wyglądu wolnego pierwiastka.

*Niemetale czyli pierwiastki ujemne* występują głównie w rodnikach i jonach ujemnych. Nie tworzą one azotanów, siarczanów, węglanów i t. p., ponieważ musiałyby wówczas same tworzyć jony dodatnie. Tego rodzaju soli tlen, siarka, węgiel lub fosfor nie tworzą. Wodorotlenki ich, których wzory możnaby pisać  $\text{ClO}_2\text{OH}$ ,  $\text{P}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ , nie dają jonów wodorotlenowych. Rozpa-

<sup>1)</sup> Sposób podziału na jony zaznaczony jest położeniem kropki we wzorze.



dają się przy dysocjacji w ten sposób, że niemetal tworzy część złożonego rod-  
nika ujemnego, drugim zaś jonem staje się jon—wodorowy,  $\text{ClO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3\text{H.H}_2$ ,  
 $\text{SO}_4.\text{H}_2$ . Tlenki ich są kwasowe. Ich związki chlorowcowe jak  $\text{PBr}_3$  (str. 330)  
i  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (str. 409) woda rozkłada całkowicie. Związki chlorowcowe typowych  
metali nie ulegają naogół daleko posuniętej hydrolizie (p. str. 386), a w przy-  
padku metali nietypowych, reakcję łatwo odwrócić przez dodanie odpowied-  
niego kwasu chlorowcowego.

Niezawsze różnice te występują tak wyraźnie, — widzieliśmy to przy sele-  
nie i tellurze. Cynk obok soli jak siarczan  $\text{ZnSO}_4$  i chlorek  $\text{ZnCl}_2$  tworzy  
takie związki, jak cynkan sodowy  $\text{ZnO}_2.\text{Na}_2$ , wykazując w obu grupach zwią-  
ków tę samą wartościowość:



Jego wodorotlenek ulega jonizacji w dwojaki sposób  $\text{Zn}.\text{(OH)}_2$  i  $\text{H}_2.\text{ZnO}_2$ .  
Dwoisty charakter wykazują również, jak zobaczymy, szczególnie związki ar-  
senu i antymonu. Mimo częściowego zatarcia granicy między metalami i nie-  
metalami dobrze jest jednak zachować ten ogólny podział.

**Podział na podstawie ciężarów atomowych.** Ścisłejszy podział pierwiastków  
osiągnięto dopiero po dokładnem zbadaniu szeregu, jaki tworzą pierwiastki,  
ulożone według ciężarów atomowych.

Pierwsze oznaki szczególniejszej zależności między ciężarami atomowemi  
a własnościami pierwiastków, ujawniły się dzięki spostrzeżeniom, dokonany  
przez Döbereinera (1826). Zwrócił on uwagę na występowanie ściśle podob-  
nych pierwiastków w grupach, liczących po trzy pierwiastki (*triady*), przyczem  
pierwiastek środkowy okazywał pod względem własności stanowisko pośrednie  
względem pierwiastków skrajnych, a ciężar atomowy był niemal ściśle średnią  
arytmetyczną ciężarów dwu pozostałych pierwiastków. Zależności te objaśniają  
przytoczone niżej trzy typowe triady:

chlor	35,46	siarka	32,06	wapń	40,07
brom	79,92	selen	79,2	stront	87,63
jod	126,93	tellur	127,5	bar	137,7
średnia		średnia		średnia	
z Cl i J	81,2	z S i Te	79,8	z Ca i Ba	88,7

**Prawo oktav Newlands'a.** Newlands (1863-4) odkrył zadziwiającą prawidło-  
wość, ujawniającą się, gdy pierwiastki znane, ułożymy według wzrastających  
ciężarów atomowych. Opuszczając wodór (c. at. 1) otrzymujemy, że pierwsze  
siedem pierwiastków daje szereg następujący: lit (7), beryl (9), bor (11), wę-  
giel (12), azot (14), tlen (16), fluor (19). Pierwiastki te należą do różnych grup.  
Pierwszy z nich jest metalem, tworzącym mocno zasadowy wodorotlenek, na-

<sup>1)</sup> Należy zauważyć, że rodzina gazów szlachetnych hel, neon i t. d. (Rozdz. XXVII) zo-  
stała odkryta dopiero w wiele lat po ustaleniu prawa Newlands'a.

stępny także metalem lecz mniej czynnym, potem idzie pięć niemetałów, o potęgającym się ujemnym charakterze, przyczem ostatni jest najbardziej aktywnym, jaki znamy, niemetałem. Najbliższy po fluorze (19) sód (23) tworzy nagły przeskok do pierwiastków, charakteryzujących się silnie zasadowymi wodorotlenkami. Dalej następuje sześć pierwiastków: magnez (24,3), glin (27), krzem (28,1), fosfor (31), siarka (32), chlor (35,5). W tym szeregu, zaczynającym się od sodu, są trzy metale o słabnącym charakterze dodatnim, po nich cztery niemetały o wzrastającej aktywności ujemnej, z których ostatni jest chlorowcem, bardzo podobnym do fluoru. Ze względu na to, że każdy pierwiastek podobny jest najbardziej do pierwiastka ósmego, znajdującego się przed nim, lub następującego w szeregu po nim, nazwano tę zależność *prawem oktaw*. Po chlorze oktawy stają się mniej wyraźne. Potas (39), następujący po chlorze, odpowiada w sposób zadowalający sodowi, lecz dopiero siedemnasty, następujący po potasie pierwiastek — brom, — jest podobny do chloru.

Ta okresowość we własnościach chemicznych nie jest dziełem przypadku, gdyż także *wartościowość* oraz *wiele własności fizycznych*, jak np. ciężar właściwy, okazuje podobne prawidłowe zmiany w poszczególnych szeregach i powtarzanie się ich w każdym szeregu następnym. W pierwszych dwu szeregach związki z innymi pierwiastkami tworzą następujące grupy:

LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub> ;	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FH
Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	—	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub> ;	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	CH
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	—	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

Okazuje się, że wartościowość względem chloru lub wodoru (wymieniono w każdym przypadku związki bardziej znane) wzrasta do czterech, a potem spada do jedności w obu oktawach. Maksymalna wartościowość względem tlenu wzrasta od litu do azotu, przybierając wartości od jedności do pięciu i tu urywa się z braku odpowiednich związków. W drugiej jednak oktawie różnie ona w sposób ciągły od jedności do siedmiu.

Przytoczymy tu jeszcze ciężary właściwe pierwiastków w drugim szeregu, uwzględniając fosfor czerwony i chlor ciekły:

Na 0,97, Mg 1,75, Al 2,67, Si 2,49, P 2,14, S 2,06, Cl 1,33.

**Układ okresowy Mendelejewa.** W r. 1869 chemik rosyjski Mendelejew wykrył ważną zależność, rozwiązującą trudności w uszeregowaniu pierwiastków następujących po chlorze, i tak wszechstronnie opracował całą kwestję, że stworzony przez niego układ klasyfikacyjny (*układ okresowy* albo *perjodyczny*) nosi odtąd jego nazwisko. Tablica na str. 420 podaje układ Mendelejewa w postaci zmodyfikowanej, obejmującej później odkryte pierwiastki.

Główna zmiana, jakiej dokonał Mendelejew w porównaniu z poprzednim podziałem na oktawy proste, polegała na tem, że szereg trzeci, zaczynający się od potasu, podzielił on na *dwie oktawy*, jedną od potasu do manganu, druga od miedzi do bromu. Szereg ten nazwany został okresem *wielkim*. Przy ukła-

dzie takim wartościowości zgadzają się bardzo dobrze. Miedź, choć zwykle dwuwartościowa, tworzy także szereg związków, w których jest jednowartościowa. Żelazo, kobalt i nikiel wypadają poza oboma oktawami, gdyż nie można ich tam zadowalająco pomieścić. Każdy wielki okres zawiera trzy takie pierwiastki, bardzo podobne do siebie. Jak widzimy z tablicy, owe *przejsciowe pierwiastki*, jak je nazwano, mogą być umieszczone razem w grupie ósmej. Gdy Mendelejew układał swą tablicę, musiał pozostawić trzy puste miejsca w 3 okresie, gdyż brakowało wówczas jeszcze pierwiastka trójwartościowego (Sc) w oktawie pierwszej, oraz jednego pierwiastka trójwartościowego (Ga) i jednego czterowartościowego (Ge) w oktawie drugiej tego okresu. Miejsca te, jak widzimy, zostały już zapelnione.

Czwarty okres, ściśle podobny do trzeciego, zawierał za czasów Mendelejewa jeszcze więcej miejsc pustych, lecz obecnie jest on już także wypelniony. Zaczyna się od bardzo czynnego metalu rubidu, a kończy na jodzie. Reguła wartościowości jest ściśle zachowana w całym okresie i naogół pierwiastki przypadają pod temi, do których są najwięcej podobne.

Piąty okres jest dotąd jeszcze niezupełny, lecz następstwo ciężarów atomowych i wartościowych, pozwala nam rozmieścić większość znanych pierwiastków w sposób zadawalający (p. jednak ziemie rzadkie str. 424). Położenie każdego z nich usprawiedliwione jest stosunkami chemicznymi do pierwiastków okresu czwartego. Cez np. jest najbardziej aktywny z pośród metali alkalicznych, bar łączyło zawsze ze strontem, bizmut zaś z antymonem.

Okres szósty i zarazem ostatni zawiera tylko kilka pierwiastków promieniotwórczych. Nie odkryto dotąd pierwiastka, któryby miał ciężar większy, niż uran (238).

Najważniejszą zmianą, jaka zaszła w tablicy od czasów Mendelejewa było dodanie nowej grupy, *gazów szlachetnych* (Rozdz. XXVII). Pierwiastki te były nieznanne do r. 1894. Utworzona z nich grupa, znalazła odpowiednie miejsce po lewej stronie podanej tu tablicy.

**Ogólne zależności w układzie.** W każdej oktawie *wartościowość* względem tlenu wzrasta od jedności do siedmiu, natomiast względem chloru lub wodoru (p. str. 418) wzrasta do czterech i znowu spada do jedności. Oktawy w długich okresach wykazują więc te same *perjodyczne zmiany wartościowości*, jak omówione już oktawy okresów krótkich. Poza tem, pierwiastki w nowej grupie po lewej stronie tablicy uzupełniają się należycie z resztą, wykazując *wartościowość zero*. Innemi słowy gazy szlachetne nie tworzą związków z innemi pierwiastkami. Przejsciowe pierwiastki po prawej stronie tablicy usprawiedliwiają również swe położenie, tworząc kilka związków, w których ujawniają *wartościowość osiem*, np. »kwas osmowy«  $OsO_4$ . Trzeba jednak przyznać, że pierwiastki przejsciowe wykazują częściej wartościowości niższe.

*Własności fizyczne* zarówno pierwiastków samych, jak i ich związków, wykazują *perjodyczne zmiany*, analogiczne w obrębie każdego szeregu. Np.



Tablica układu okresowego.

Perjodyczność wartościowości w każdym okresie (p. str. 418) zaznaczono w górnej linii (E = pierwiastek). Człony tej samej rodziny pierwiastków ułożone są pionowo pod sobą. W każdej z kolumn środkowych są dwie rodziny, jedna po lewej, a druga po prawej.

	$E^0$	$E^I Cl$ $E_2^I O$	$E^{II} Cl_2$ $E^{II} O$	$E^{III} Cl_3$ $E_2^{III} O_3$	$E^{IV} H_4$ $E^{IV} O_2$	$E^{III} H_3$ $E_2^{V} O_5$	$E^{II} H_2$ $E^{VI} O_7$	$E^I H$ $E^{VII} O_7$	$E^{VIII} O_4$
Pierwszy (mały) okres . . .	He 4,0	Li 6,9	Be 9,0	B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16	F 19,0	—
Drugi (mały) okres . . .	Ne 20,2	Na 23,0	Mg 24,3	Al 27,0	Si 28,1	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5	—
Trzeci (wielki) okres . . .	A 39,9	K 39,1 Cu 63,6	Ca 40,1 Zn 65,4	Se 45,1 Ga 69,6	Ti 48,1 Ge 72,6	V 51,0 As 75,0	Cr 52,0 Se 79,2	Mn 54,9 Br 79,9	Fe 55,8 Co 58,9 Ni 58,7
Czwarty (wielki) okres . . .	Kr 82,9	Rb 85,4 Ag 107,9	Sr 87,6 Cd 112,4	Yt 88,9 In 114,8	Zr 91,0 Sn 118,7	Nb 93,1 Sb 121,8	Mo 96,0 Te 127,5	Ma ? J 126,9	Ru 101,6 Rh 102,9 Pd 106,7
Piąty (wielki) okres . . .	Xe 130,2	Cs 132,8 Au 197,2	Ba 137,4 Hg 290,6	La 139,9 Tl 204,4	Hf 178,6 Pb 207,2	Ta 181,5 Bi 209,0	W 184,0 Po ?	Re ? .....	Os 190,8 Ir 193,1 Pt 195,2
Szósty (niezupełny) okres	Rn 222,0	.....	Ra 226,0	Ac ?	Th 232,1	U- $X_{II}$ ?	U 238,2	—	—

Ciężary atomowe podano w tej tablicy z dokładnością do pierwszego znaku dziesiętnego.

Wylączone z tablicy wodór i pierwiastki ziem rzadkich od lantanu do hafnu.



*punkty topnienia* pierwszych ośmiu pierwiastków trzeciego okresu są następujące:

Λ — 189°, K 62°, Ca 810°, Sc 1200°, Ti 1800°, V 1710°, Cr 1615°, Mn 1260°

Niewszystkie jednak pierwiastki tej samej kolumny wykazują ten sam stopień wzajemnego podobieństwa. Okazuje się natomiast, że każda kolumna rozpada się na dwie dobrze odgraniczone rodziny. W każdym długim okresie pierwiastek pierwszej oktawy należy do jednej z tych rodzin, a znajdujący się pod nim pierwiastek drugiej oktawy do drugiej. W tabeli na str. 420 odróżniono owe rodziny w każdej z kolumn, przesuwając jedne na lewo, drugie bardziej na prawo. W ten sposób mamy w drugiej kolumnie rodzinę metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs) i rodzinę miedzi (Cu, Ag, Au). Wszystkie czony pierwszej rodziny i ich odpowiednie związki są uderzająco do siebie podobne pod względem fizycznym i chemicznym. Człony drugiej rodziny mało mają wspólnego z członami pierwszej z wyjątkiem wartościowości  $a$  i pod tym względem występują wartości nienormalne w związkach dobrze znanych, np. u soli miedziowych, które zawierają rodnik  $Cu^{II}$ .

Gazy szlachetne, po lewej stronie oktaw, tworzą rodzinę pojedynczą. Co się tyczy pierwiastków przejściowych po stronie prawej, mamy tu podobieństwo, idące w dwóch kierunkach, bo i w obrębie każdego okresu trzy sąsiadujące pierwiastki są do siebie podobne, a nadto istnieje niedająca się zaprzeczyć analogja zgodnie z ich pionowym rozmieszczeniem, widocznym z tabeli, wobec czego można całą tę grupę podzielić na trzy rodziny.

Porównując własności fizyczne następujących po sobie pierwiastków lub ich odpowiednich związków, zauważymy, że w obrębie każdej rodziny istnieje regularne stopniowanie, zupełnie jak w rodzinie chlorowców lub ich wodorowych związków (str. 340, patrz jednak str. 425). Np. punkty topnienia metali alkalicznych są następujące:

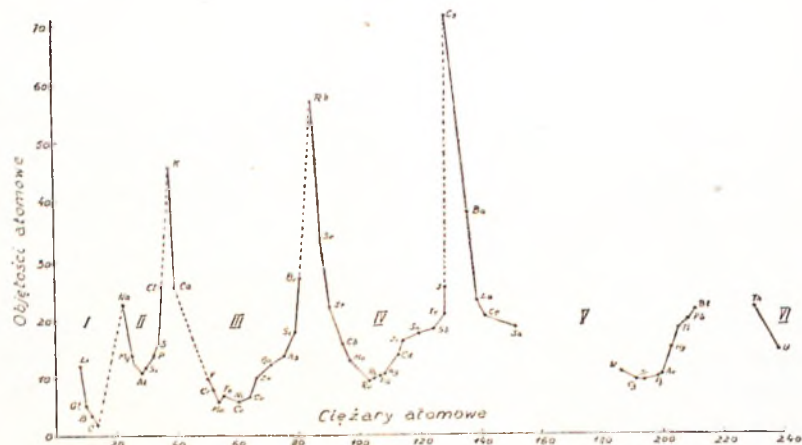
Li 186°, Na 97,5°, K 62°, Rb 38°, Cs 26°

Łatwo wykazać, że *stosunki chemiczne* pierwiastków zmieniają się podobnie, jak własności fizyczne substancyj prostych. Każdy wykres zaczyna się od aktywnego metalu, a kończy na aktywnym niemetalu; pierwiastki pośrednie wykazują mniej lub więcej ciągle stopniowanie między owymi krańcami. Z drugiej strony pierwiastki naczelne są w swoich kolumnach pierwiastkami najmniej metalicznymi. Gdy schodzimy w dół, natrafiamy na pierwiastki coraz wybitniej metaliczne (w kolumnach pierwszych), lub co na jedno wychodzi, na coraz mniej niemetaliczne (w ostatnich kolumnach).

**Prawo okresowości.** Uprzedzając odkrycie jakiegoś bardziej ścisłego sposobu wyrażenia zależności w każdym wypadku i pamiętając, że podobne wartości każdej własności tak chemicznej jak fizycznej, powtarzają się okresami, zazwyczaj w odstępach, odpowiadających oktawom lub okresom, możemy wypowiedzieć ogólne prawo tych zależności t. j. *prawo okresowości* w nastę-

pujący sposób: *wszystkie własności pierwiastków są okresowymi funkcjami ich ciężarów atomowych.*

Bardzo charakterystyczną ilustrację prawa periodyczności daje nam ryc. 139, na której *objętości atomowe* przyjęto jako rzędne względem ciężarów atomowych, jako odciętych. Objętość atomowa pierwiastków, będąca ilorazem z ciężaru atomowego przez ciężar właściwy, jest własnością zasadniczą, przedstawiającą objętość, zajmowaną przez równe liczby atomów różnych pierwiastków (por. »Ciepło atomowe« str. 47). Ściśle biorąc, objętości atomowe powinny się odnosić we wszystkich przypadkach do pierwiastków w stanie stałym w tych samych warunkach. Stąd pewne wartości, zamieszczone na wykresie, nie są ściśle porównywalne, gdyż nie można było uzyskać dla wszystkich pierwiastków warunków normalnych, mimo to periodyczny charakter własności, zauważony po raz pierwszy przez Lothara Meyer'a, istnieje niewątpliwie. Człony tej samej rodziny zajmują stale podobne pozycje na wznoszących się i opadających gałęziach krzywej.



Ryc. 139. Okresowość obj. atomowych.

**Zastosowanie układu okresowego.** Układ znalazł szerokie zastosowanie:

1. *Przepowiednie nowych pierwiastków.* Mendelejew (1871), zauważywszy puste wówczas miejsce między wapniem (40) i tytanem (48) przewidział, że pierwiastek, który zajmie to miejsce, będzie miał ciężar atomowy 44 i będzie trójwartościowy. Opierając się na naturze pierwiastków, otaczających to miejsce, wyprowadził bardzo zręcznie szereg własności fizycznych i chemicznych nieznanego pierwiastka i jego związków. Nadał mu nazwę eka-boru (sanskryckie eka, jeden). W r. 1879 Nilson odkrył skand (44) i okazało się, że zachowanie się tego pierwiastka, zgadza się ściśle z przepowiedzianiem dla ekaboru. Mendelejew opisał także dwa inne pierwiastki, naówczas również jeszcze nieznanne. Miały one zająć wolne miejsca między cynkiem i arsenem i zostały nazwane eka-glinem i eka-krzemem. W r. 1875 Lecoque de Boisbaudran odkrył gal, a w 1888 Winkler — german i luki wypełniły się. Inne

jeszcze pierwiastki, jak np. eka-mangan zostały opisane, lecz istotne ich własności muszą być dopiero zbadane (patrz mazurek Rozdz. L).

2. Układ umożliwia *ustalenie poprawnej wartości ciężaru atomowego* pierwiastka, gdy jego ciężar równoważnikowy został oznaczony, natomiast ani jeden lotny związek tego pierwiastka nie jest znany (p. str. 162). Sądzone np., że ciężar atomowy uranu wynosi 120, lecz okazało się, że w pobliżu antymonu (121,7) nie ma miejsca dla innego pierwiastka. Przyjmując wartość 240 (obecnie dokładniej 238,2), umieszczono uran u podstawy kolumny, zawierającej pierwiastki najbardziej do niego podobne. Oznaczono doświadczalnie ciężar równoważnikowy indu, jako równy 38,3, i uważając go za pierwiastek dwuwartościowy, przypisano mu zrazu ciężar atomowy 76,6. Należałoby więc umieścić go w pobliżu arsenu (75,0), niezgodnie jednak z jego charakterem zdecydowanie metalicznym. Oznaczony jako pierwiastek trójwartościowy z ciężarem atomowym 114,8 dostał się wreszcie ind na miejsce wolne między kadmem i cyną, odpowiadające bardziej jego charakterowi chemicznemu, co późniejsze badania w zupełności potwierdziły. Beryl o ciężarze równoważnikowym 4,5 tak dalece przypomina glin, że uważano go tak jak glin, za pierwiastek trójwartościowy i przyjmowano dla niego ciężar atomowy 13,5. Lecz jedyna luka, jaka istniała naówczas w pierwszym okresie, przypadła między litem (7) i borem (11), a dalsze badania wykazały, że własności berylu jako pierwiastka metalicznego dwuwartościowego, o ciężarze atomowym 9, temu właśnie miejscu najlepiej odpowiadają. W nowszych już czasach, gdy odkryto rad, znaleziono, że jego ciężar równoważnikowy wynosi 113 i że jest on podobny do baru. Na tej zasadzie przyjęto, że rad podobnie, jak bar, jest dwuwartościowy i wyznaczono mu wolne miejsce pod barem, w ostatnim okresie.

3. *Układ następcza nowe zagadnienia do zbadania.* Układ perjodyczny oddawał stale usługi przy badaniach w zakresie chemii nieorganicznej, a często także dawał do nich bezpośrednią pobudkę.

Naprzykład, pierwsze doświadczalne oznaczenia ciężarów atomowych platynowców doprowadziły do ułożenia ich w szereg: Ir (197), Pt (198), Os (199), choć na zasadzie podobieństwa osmu do żelaza i rutenu, należało raczej spodziewać się, że osm będzie pierwszym w tym szeregu. Z podobnych względów platyna powinna była znaleźć się na końcu pod palladem. Z tych właśnie względów Seubert podjął ponowne badania ciężarów atomowych i okazało się, że istotnie pierwotne wartości były błędne. Otrzymał on ciężary atomowe:

$$\text{Os} = 191, \text{Ir} = 193, \text{Pt} = 195$$

W ten sam sposób odkryto błędne wartości przyjęte na oznaczenie wielu własności fizycznych i poprawiono je na podstawie bardziej dokładnych prac.

Ołów, choć należy do czwartej grupy (kolumny), posiadał pierwotnie jeden tylko związek  $\text{PbO}_2$ , w którym wydawał się niewątpliwie czterowartościowy. Zaczęto skwapliwie poszukiwać soli ołowiu czterowartościowego i wkrótce otrzymano czterochlorek ( $\text{PbCl}_4$ ), czteroocetan i wiele innych. Istnienie kwasu osmowego  $\text{OsO}_4$  i odpowiedniego związku rutenu pozwala przy-



puszczać, że dadzą się otrzymać również inne związki pierwiastków grupy ósmej, odpowiadające wartościowości osiem.

4. Układ daje zwięzły *podział pierwiastków*, grupując je w sposób, który uwypatnia podobieństwa między własnościami fizycznymi i chemicznymi samych pierwiastków i ich związków. Z tej własności układu periodycznego będziemy stale korzystali w dalszych rozdziałach. Załatwiwszy się już z rodzinami chlorowców i siarki, zajmujących ósmą względnie siódmą kolumnę tablicy na str. 420, zajmiemy się z kolei azotem i fosforem z prawej strony kolumny szóstej. Potem wybierzemy węgiel i krzem z kolumny piątej i bor z czwartej, pozostawiając na koniec inne pierwiastki, o charakterze zdecydowanie metalicznym.

**Usterki w układzie okresowym.** Układ periodyczny podawany bywa często za wyraz pełnej i ścisłej klasyfikacji własności chemicznych substancyj. Pogląd taki jest jednak daleki od prawdy.

*Szereg aktywności* metali (str. 117) i niemetalu streszcza wiele własności i wyjaśnia wiele szczegółów chemicznego zachowania się pierwiastków. Szereg ten rozsiany jest jednak po układzie periodycznym (por. jeden z drugim) bez śladów jakiegokolwiek regularności.

Układ periodyczny za wiele uwagi skupia na *jednej wartościowości każdego pierwiastka*. Odnośnie do manganu np. uwzględnia go tylko w postaci siedmiowartościowej w nadmanganianach. Tymczasem sole manganawe są bardziej podobne do soli żelazowych, kobaltowych, chromowych oraz innych grup soli, a jednak żaden z pierwiastków, wytwarzających te sole nie występuje w tej samej kolumnie tablicy. Sole manganowe znów, podobne są do soli żelazowych i soli glinu. Dalej, miedź jest wprawdzie w jednym szeregu soli jednowartościowa, lecz w solach lepiej znanych jest dwuwartościowa. Srebro, należące do tej samej rodziny układu periodycznego, co miedź, jest zawsze jednowartościowe, podczas gdy złoto, — z tej samej rodziny, — jest jedno lub trójwartościowe i jako trójwartościowe jest ono prawie wyłącznie niemetalem. Innymi słowy układ zamala uwzględnia różnorodność stosunków chemicznych, którą zawsze wykazuje pierwiastek o kilku wartościowościach.

Umieszczenie *wodoru* w układzie było sprawą długo roztrząsaną. Jest on lepiej znany jako jednowartościowy rodnik dodatni, tworzący podobnie do metali alkalicznych, związki z rodnikami ujemnymi, jak chlor, lecz może także spełniać funkcje jednowartościowego rodnika ujemnego, tworząc podobnie do chlorowców związki z metalami alkalicznymi, znane pod nazwą wodorków, związki o charakterze soli i analogiczne do chlorków. Większość chemików załatwiała dawniej tę trudność w ten sposób, że umieszczało wodór oddzielnie na czele całej tablicy.

Między lantanem (138,9) i hafnem (178,6) w okresie piątym, występuje czternaście pierwiastków rzadkich, zwanych *pierwiastkami ziem rzadkich*, nieobjętych układem Mendelejewa. Zagadnienie, jak postąpić z temi pierwiastkami, niedawno (p. str. 447) dopiero rozwiązano zgodnie.



Wkońcu, jak wynika z tablicy, koniecznymi się okazały w trzech przypadkach nieznaczne zmiany w uszeregowaniu pierwiastków według ciężarów atomowych. Argon, gaz szlachetny, umieszczono przed potasem, metalem alkalicznym, choć jego ciężar atomowy jest o 0,8 wyższy. Kobalt (58,94) znajduje się przed niklem (58,69), gdyż jest on bardziej podobny do żelaza. Tellur i jod umieszczone są w takim porządku, by każdy w nich znalazł się w odpowiednich dla siebie grupach. Wymagają tego ich wartościowość i inne stosunki chemiczne. Gdy po raz pierwszy ułożono tablicę, ciężar atomowy telluru wynosił 128, żywiono więc nadzieję, że powtórne oznaczenie obniży tę wartość poniżej wartości dla jodu (wówczas 127, dziś 126,93). Sprawdzano starannie to oznaczenie zapomocą różnych metod. Wydaje się jednak rzeczą całkiem pewną, że istotna wartość ciężaru atomowego niedaleka jest od wartości  $Te = 127,5$ , a zatem jest więcej, niż o połowę jednostki wyższa, niż wartość dla jodu. Te trzy przypadki stanowią niewątpliwe wyjątki w układzie okresowym Mendelejewa: Ogólna zgodność, jaką układ perjodyczny przedstawia, jest jednak zbyt wyraźna, by można było ją złożyć wyłącznie na karb przypadku.

W następnym rozdziale wykażemy, że nowsze prace nad *budową atomów* rzucają sporo światła na anomalje, wyżej omówione, i stwarzają dla okresowości pierwiastków w zakresie ich wartościowości i innych własności, logiczniejszą podstawę niż ta, jakiej użył sam twórca układu Mendelejew. Niemniej jednak układ ten oddawać nam będzie wielkie usługi w dalszym ciągu tej książki.

Aczkolwiek *fizyczne własności* pierwiastków i związków zachowują jakościowo taki sam porządek, w jakim idą pierwiastki w rodzinie, niemożna było znaleźć jakiegoś wzoru, któryby pozwalał obliczać je ilościowo z ciężarów atomowych i innych niezależnych danych. Często nawet jedna lub dwie własności fizyczne odbiegają od następstwa pierwiastków w rodzinie. Wartości fizycznych własności, liczbę i rodzaj wartościowości można przewidywać z tablicy jedynie w sposób przybliżony, niekiedy z wynikiem całkiem błędnym. Krzywa objętości atomowych (ryc. 139, str. 422) oddaje coprawda różne okresy z zadziwiająca regularnością, lecz trudno objętości atomowej użyć w analizie lub w większości prac chemicznych, a przeto są one pozbawione wartości praktycznej.

Te uwagi wypowiedziano jedynie, by ustrzec przed przypuszczeniem, że z układu perjodycznego można wyciągnąć coś, jakby całkowite sprawozdanie z chemji. Układu tego można używać i robić to będziemy, gdzie okaże się korzystnie, lecz trudno dopuścić, by nauka ulegała przekręcaniu lub osłabieniu skutkiem pomijania ważnych zależności, o których w układzie niema żadnej wzmianki.

*Ćwiczenia.* 1. Jak można wyjaśnić obecność wolnego selenu w kanałach pieców pirytowych (str. 413)?

2. Jak należałoby postąpić chcąc otrzymać  $TeH_2$  i jakich własności fizycznych i chemicznych możnaby się w tym związku spodziewać?

3. Ułożyć listę pierwiastków dwuwartościowych i ocenić krytycznie tę metodę grupowania, jako metodę klasyfikacji chemicznej.

4. Na końcu piątego okresu długiego jest luka w miejscu, gdzie spodziewalibyśmy się znaleźć chlorowiec (p. str. 420). Gdyby pierwiastek, przypadający

na to miejsce, został odkryty, jakie miałby własności fizyczne i chemiczne? Jakie byłyby własności jego związku z wodorem?

5. Wypisać symbole pierwiastków okresu czwartego (zaczynającego się od rubidu, a kończącego się na jodzie) według str. 420. Zaznaczyć przy każdym z nich wartościowość względem tlenu na podstawie rozdziałów, w których odpowiednie związki tlenowe są opisane.

6. Jakie są główne różnice w stosunkach chemicznych siarki, selenu i telluru?

7. Porównać następstwo związków wodorowych w rodzinie chlorowców i w rodzinie siarki według ich trwałości.

8. Czy można znaleźć jeszcze jakieś inne podobieństwo w sposobie, w jaki się zmieniają chemiczne stosunki, gdy przechodzimy po kolei chlorowce i pierwiastki rodziny siarki?

9. Wykazać, o ile przytoczone niżej grupy ilustrują triady Döbereinera.

I	II	III
A	K	P.
Kr	Rb	As
Xe	Cs	Sb

10. Na początku okresu siódmego w miejscu, gdzie powinien się znajdować metal alkaliczny, spotykamy lukę. Niedługo jednak pierwiastek, odpowiadający temu miejscu, będzie niewątpliwie odkryty. Przepowiedzieć jego fizyczne i chemiczne własności przy pomocy podanej niżej tablicy i rozdziału XXXVI.

Pierwiastek	Gęstość	P. top.	P. wrz.	Obj. at.
Li	0,534	186°	1400°	?
Na	0,971	97°	880°	?
K	0,862	62,5°	760°	?
Rb	1,532	38,6°	700°	?
Cs	1,90	26,5°	670°	?

Obliczyć wartości objętości atomowych w ostatniej kolumnie. Czy okazują one większą regularność, niż gęstości? Dlaczego (str. 422)?

## ROZDZIAŁ XXVI.

### RAD, ENERGJA ATOMOWA I BUDOWA ATOMOWA.

W niniejszym rozdziale pragniemy omówić kilka najnowszych zdobyczy w zakresie podstaw chemji. Wybrane tematy omówione będą możliwie najkrócej, stawiamy sobie bowiem ten tylko cel, by początkującemu dać ogólne wyobrażenie o prądach, panujących w nowoczesnej teorii chemicznej. Jak dalece są one przewrotowe można sądzić chociażby z żartobliwej uwagi, że Atom (greckie *a* — nie — *tom* podzielony) należałoby przechrzcić obecnie na »Tom«, by zadokumentować jego podzielność.

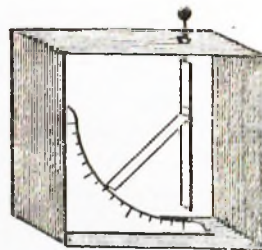
Jakkolwiek wyniki nowych prac wydawać się mogą olśniewającymi, czytelnik nie powinien tracić z oczu faktu, że do wszystkich celów praktycznych w chemji życia codziennego, można ciągle jeszcze przyjmować i stosować bez zastrzeżeń niezmiennosć pierwiastków, stałość ciężarów atomowych i prawo stałości stosunków.

Największe znaczenie będzie miał dla studenta w tym rozdziale, stosunek *wartościowości* do *budowy atomowej*.

**Odkrycie radu.** W r. 1896 Henri Becquerel odkrył, że kryształ soli uranowej może redukować w ciemności bromek srebra na płycie fotograficznej wtedy nawet, gdy izoluje go od płyty kartka czarnego papieru (nieprzepuszczającego światła). Oczywisty stąd wniosek, że sól promieniuje odmiennie od światła. Niebawem odkrył on również, że naładowany elektrometr (ryc. 140) traci szybko ładunek, gdy do galki jego zbliżamy jakąś sól uranową.

Widocznie sól nadaje powietrzu własności przewodnika (»jonizuje« powietrze), co znów umożliwia uchodzenie elektryczności. Odkrycia te pobudziły uczonych do przedsięwzięcia obszernych badań i stworzyły nową gałąź wiedzy, a mianowicie *radjochemję*.

Promieniotwórczość każdego czystego związku uranowego jest proporcjonalna do zawartości uranu. Rudy uranowe jednak są blisko cztery razy aktyw-



Ryc. 140.

niejsze. Fakt ten doprowadził w r. 1897 małżonków Curie do odkrycia, że odpadki po przeróbce blendy uranowej, z których praktycznie wszystek uran został wyciągnięty, okazują jednak jeszcze znaczną promieniotwórczość. Gdy około tony, bardzo złożonych odpadków rozdzielono mozolnie na składniki, okazało się, że promieniotwórczość wiąże się najbliżej z siarczanem baru. Z niego też uzyskano wkońcu w postaci bromku produkt, wolny od baru, a przeszło milion razy aktywniejszy, niż uran. Charakter widnia i chemiczne stosunki pierwiastka, nazwanego *radem*, kazaly umieścić go razem z metalami ziem alkalicznych. Stosunek ciężarów chloru do radu okazał się równy 35.46:113, co łącznie z przypuszczeniem, że pierwiastek jest dwuwartościowy, prowadzi do wzoru  $RaCl_2$  dla chlorku i wyznacza radowi ciężar atomowy 226. Z tym ciężarem atomowym wchodzi rad na miejsce, pierwotnie w układzie okresowym puste.

W r. 1910 Curie-Skłodowska otrzymała metaliczny rad przez elektrolizę roztworu chlorku radowego przy użyciu rtęciowej katody i następnego oddestylowanie rtęci. Okazało się, że rad jest metalem barwy białej, jak wapń, szybko matowieje na powietrzu i usuwa z wody wodór.

**Natura „promieni“.** Z wielu własności wynika, że »promienie«, wysyłane przez związki uranu i radu są trojakiiego rodzaju. Promienie oddzielają się najostrej od siebie, gdy przepuścimy je przez potężne pole magnetyczne. *Promienie alfa*, naładowane dodatnio, odchylają się w kierunku przeciwnym do ujemnych »*promieni beta*«. *Promienie gamma* nie ulegają wpływowi pola.

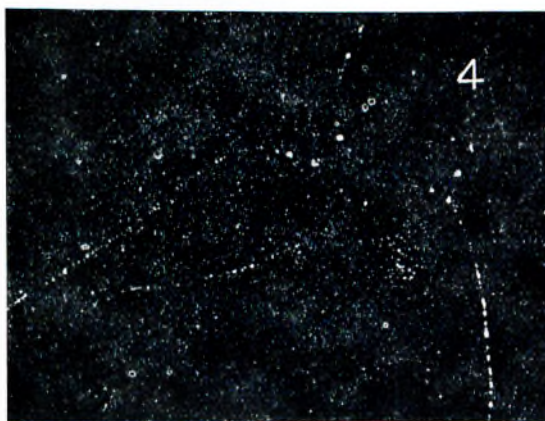
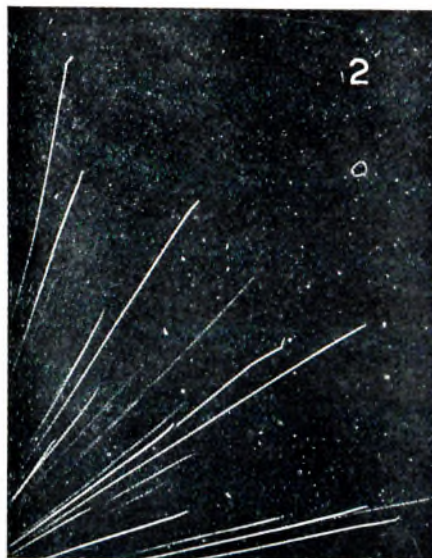


Ryc. 141.

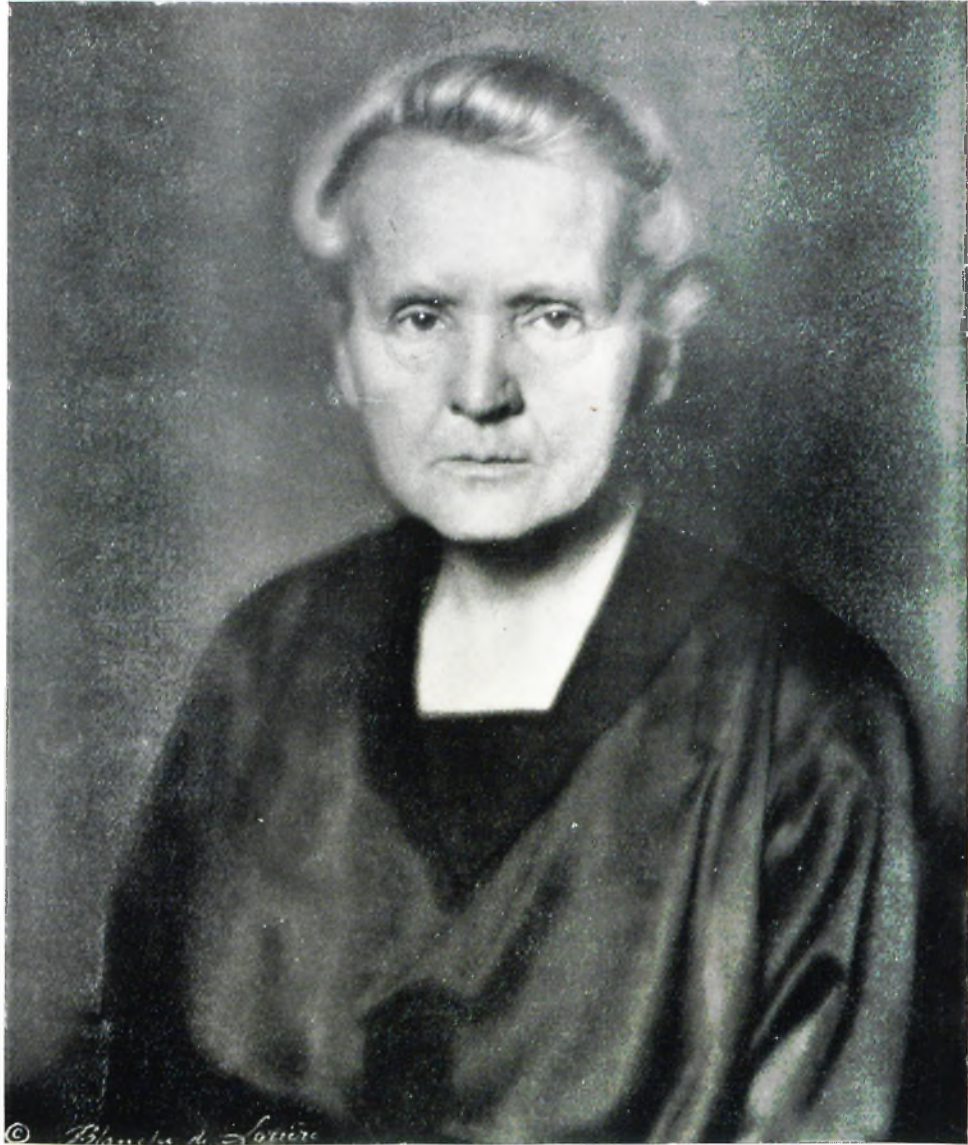
*Promienie alfa* są *atomami helu* wyrzucanymi po liniach prostych ze zmienną szybkością początkową, zależną od rodzaju pierwiastka promieniotwórczego i wynoszącą przeciętnie jedną dziesiątą szybkości światła. Każdy taki atom unosi z sobą *podwójny ładunek elektryczny* (innymi słowy stracił dwa elektrony p. str. 323), a czuły elektrometr łatwo wykazuje uderzenia pojedynczych atomów<sup>1)</sup>. Owe cząstki alfa, cztery razy cięższe od atomów wodoru, torują sobie drogę przez dziesiątki tysięcy cząstek składników powietrza i przebiegają zazwyczaj w powietrzu 3—8 cm, zanim zostaną zatrzymane. Można wykryć ich obecność przy pomocy spintaryskopu Crookes'a (ryc. 141). Odrobina bromku radowego znajduje się w *B*, a niektóre z wyrzucanych atomów helu uderzają o powierzchnię *C*, pokrytą siarczkiem cynku, i tu wytwarzają słabe błyski światła. Błyski te powiększone przez soczewkę *A*, można zauważyć w ciemnym pokoju, gdy oko całkowicie wypocznie (15-20 minut). Hel gazowy, oddawany przez związki radu, zebrał Soddy (pracujący z Ramsay'em), stwierdził jego identyczność ze zwykłym helem i zmierzył szybkość, z jaką był wytwarzany. Okazało się, że 1 g radu wytwarza rocznie 150 mm<sup>3</sup> helu. Cząstki

<sup>1)</sup> Oczywiście pośrednio, wskutek jonizacji powietrza w elektrometrze (przyp. tłum.).





SMUGI MGŁY WYTWORZONE PRZEZ RAD



MARIA SKŁODOWSKA-CURIE

beta są *elektronami* (str. 323), czyli jednostkowymi ładunkami elektryczności ujemnej i są wyrzucane z szybkością, zbliżoną do szybkości światła (300.000 km/sek). Masa ich jest bardzo mała (około 1/1830 atomu wodoru). Skutkiem spotkań ze stosunkowo ciężkimi cząstkami składników powietrza, połowa z nich ginie<sup>1)</sup> po przebyciu w powietrzu około 4 cm.

Promienie gamma, identyczne są z promieniami —X (p. str. 51), powstają prawdopodobnie przez uderzenia i są przypuszczalnie wytwarzane skutkiem uderzeń elektronów o otaczającą materję.

Prawie wszystkie atomy helu zatrzymuje kartka papieru lub blaszka glinowa grubości 0.1 mm. Elektrony mają większą zdolność przenikania. Wiele z nich przechodzi przez listki złota, ale praktycznie biorąc wszystkie zatrzymuje blaszka glinu grubości 1 cm. Promienie gamma jednak (promienie X), mogą przechodzić przez grube stosunkowo warstwy metali, a zwłaszcza materiałów o niskim ciężarze atomowym.

Jednym z najbardziej uderzających faktów jest, że zatrzymanie tak wielu szybko poruszających się cząstek powoduje powstawanie wielkiej ilości ciepła. Jeden gram radu wytwarza w ten sposób około 120 kaloryj na godzinę.

**Rozpad atomów.** Emisja atomów helu i elektronów została po raz pierwszy wyjaśniona przez Rutherforda (1902-3), jako zjawisko *samorzutnego rozpadu atomów uranu, radu i innych promieniotwórczych pierwiastków*. Rutherford pierwszy wykazał, że związki radu wytwarzają substancję gazową, zwaną emanacją radową (*radon*), stanowiącą pozostałość atomu radu po wyrzuceniu atomu helu. Gaz ten posiada własności promieniotwórcze. Ulega on dalszemu rozpadowi, wytwarzając na stykających się z nim ciałach nalot stały, również promieniotwórczy. Stwierdzono przytem, że każda ruda uranowa zawiera rad (Mc. Coy) i emanację radową (Boltwood) w ilościach, proporcjonalnych do zawartości uranu. Okazało się także, że czysty związek uranowy po całkowitem usunięciu z niego radu, wydaje zrazu tylko cząstki  $\alpha$ , lecz stopniowo odzyskuje pełną promieniotwórczość i ponownie zawiera emanację radową (Soddy). Wynika stąd, że uran stanowi punkt wyjściowy i że rozpad odbywa się etapami, podczas których powstaje pewna liczba różnych produktów, wytwarzających podczas rozpadu produkt inny.

Szybkość rozpadu, w przeciwieństwie do zwykłych przemian chemicznych, nie zależy od warunków. Nie można jej dowolnie ani wywołać, ani powstrzymać. Jest ona niemniej wielka w 2000° jak przy —200°. Jednym słowem, zmiany zachodzące wewnątrz atomu są innego rodzaju, niż zmiany, odbywające się między atomami.

Rutherford jest także twórcą prostego prawa, określającego szybkość, z jaką rozpada się każdy pierwiastek promieniotwórczy. W jednostce czasu ulega rozpadowi tylko pewien określony ułamek danej próbki substancji. W ten sposób skoro całkowita ilość zmniejsza się wskutek przemiany, ilość ulegająca

<sup>1)</sup> Dzięki przyłączaniu się ich do cząsteczek składników powietrza (przyp. tłum).



zmianie w następnej jednostce czasu, musi być, jako stały ułamek całości, mniejsza. Wynika stąd, że całkowity rozpad danej próbki wymagałby nieskończonego czasu. Dla ułatwienia podaje się zazwyczaj jako specyficzna własność każdego promieniotwórczego pierwiastka, jego *półokres*, to znaczy czas potrzebny do rozpadu połowy jego ilości a zatem utraty połowy promieniotwórczości. Zamiast tego podaje się też często *średnią życia pierwiastka* (average life). Wielkość ta równa się odwrotności ułamka (ilości pierwiastka), rozpadającego się w jednostce czasu i jest około 1.44 razy większą od półokresu. Liczbowo, jest to suma oddzielnych czasów trwania wszystkich atomów, podzielona przez liczbę tych atomów, w chwili początkowej.

Rad wysyła atomy helu w ilościach  $3.4 \times 10^{10}$  atomów na gram w sekundzie. Obliczyć więc można, że półokres wynosi 1700 lat. Na tej podstawie łatwo też zrozumieć, że gdyby rad nie powstawał ustawicznie (z uranu), cały jego zapas wyczerpałby się nadługo przedtem, zanim ziemia stała się zdatna do zamieszkania.

**Szereg uranowy pierwiastków promieniotwórczych.** Podana niżej tablica grupuje różne pierwiastki, powstające z uranu przez stopniowy rozpad. Wyrzucenie atomów helu względnie elektronów zaznaczono symbolami He, wzgl.  $\epsilon$ . Pierwsza liczba pod każdym pierwiastkiem, oznacza jego półokres (a = lata, h = godziny, m = minuty, s = sekundy). Druga liczba określa ciężar atomowy, otrzymany przez odjęcie od c. at. uranu (238) ciężaru (4), każdego wyrzuconego atomu helu.

U	$\rightarrow$	He + U-X <sub>1</sub>	$\rightarrow$	$\epsilon$ + U-X <sub>2</sub>	$\rightarrow$	$\epsilon$ + U <sub>2</sub>	$\rightarrow$	He + Jon	$\rightarrow$
4.67.10 <sup>9</sup> a		24.6 d		1.15 m		10 <sup>5</sup> a		$6.9 \times 10^4$ a	
238		234		234		234		230	
He + Ra	$\rightarrow$	He + Radon	$\rightarrow$	He + Ra-A	$\rightarrow$	He + Ra-B	$\rightarrow$	$\epsilon$ + Ra-C	$\rightarrow$
1690 a		3.85 d		3.0 m		26.8 m		19.5 m	
226		222		218		214		214	
$\epsilon$ + Ra-C <sub>1</sub>	$\rightarrow$	He + Ra-D	$\rightarrow$	$\epsilon$ + Ra-E	$\rightarrow$	$\epsilon$ + Ra-F	$\rightarrow$	He + Pb(koniec)	
10 <sup>-6</sup> s		16.5 a		5.0 d		136 d		Nieskończoność	
214		210		210		210		206	

Ramsay wykazał, że emanacja radowa jest jednym z gazów szlachetnych (Rozdz. XXVII). Ramsay nazwał ją *nitonem*, lecz ostatnio zmieniono tę nazwę na *radon*, by uwidocznic jej pochodzenie. Gęstość radonu oznaczono doświadczalnie przy pomocy mikrowagi, wykazującej 1/500.000 mg i obliczono, że równa się 222.4 (gęstość tlenu 32).

Końcowym produktem rozpadu jest ołów; wszystkie rudy uranowe zawierają ołów (p. str. 33). *Tor*, zawarty w postaci fosforanu w monacycie jest również promieniotwórczy i daje podobny szereg produktów rozpadu. Końcowym produktem jest znowu *olów*.

*Aktyń* tworzy trzeci szereg pierwiastków promieniotwórczych, niezupełnie jeszcze zbadany. Związki potasu i rubidu wykazują ślady promieniotwórczości.



**Działanie chemiczne „promieni“.** Promienie  $\alpha$  są czynniejsze zarówno pod względem jonizowania powietrza, jak działania na klisze fotograficzne. One również wywołują błyski światła przy zderzeniu się z siarczkiem cynku. Zmieniają też barwę mineralów i wywołują ciemno fioletowe zabarwienie szkła rurki, zawierającej preparat radowy. Tlen przemieniają częściowo w ozon, a w roztworze wytwarzają ślady nadtlenu wodoru.

Promienie te niszczą drobnoustroje i porażają komórki tkanki skórnej, wywołując rany. Bywają stosowane przy leczeniu wilka i powierzchniowych rakowatych narośli.

**Przemiana pierwiastków; energia atomowa.** Zjawiska promieniotwórcze ustalają przemianę pierwiastków, uważaną za złudzenie alchemików, jako fakt niezaprzeczalny. Dotychczas jednak nie odkryliśmy żadnego prostego środka, rozkładającego pospolite pierwiastki (p. jednak ostatecznie prace Rutherford'a str. 20), nie umiemy nawet wpływać w jakikolwiek sposób na *szybkość* rozpadu pierwiastków promieniotwórczych (p. str. 429), jeśli jednak zostanie kiedyś odkryta metoda wywoływania lub przyspieszania na wielką skalę przemian promieniotwórczych, zdobędziemy nowe cudowne źródło potęgi, mianowicie *energję atomową*.

Zmiany energii, towarzyszące promieniotwórczym rozpadom, są znacznie większe, niż przy zwykłych reakcjach chemicznych. Jeden gram wywiązałby, jak wspomniano, 120 kaloryj na godzinę i nie przestawałby wywiązywać ciepła wieki całe, choć z szybkością stopniowo malejącą. Całkowite ciepło oddane do użytku wynosiłoby przeszło 2.000.000.000 kaloryj na jeden gram, podczas gdy gram węgla przy spalaniu na  $\text{CO}_2$ , daje tylko 8070 kaloryj. Rozkład pół kilograma soli uranowych dałby ilość energii, wystarczającą na przejazd parowca oceanicznego przez Atlantyk, lecz zbyt długo bo 5.000.000.000 lat trzeba by czekać na ukończenie tej przejażdżki. Chemicy przewidują jednak już obecnie możliwość wykorzystania olbrzymich zapasów energii, nagromadzonej w substancjach promieniotwórczych z chwila, gdy odkryte zostaną *katalizatory* dla tych reakcyj.

Innym interesującym produktem ubocznym tego tematu jest obliczenie, że ciepło oddane przy rozpadzie pierwiastków promieniotwórczych obecnych w ziemi (radon znajduje się w glebie i wodach źródłanych), byłoby aż nadto wystarczające do utrzymania jej temperatury. Kula wielkości ziemi, posiadająca pierwotnie tylko energję cieplną i oziębiająca się od temperatury białego żaru do temperatury przestrzeni śródgwiezdnej, przeszłaby przez stadium temperatur, zdolnych do zamieszkania w czasie znacznie krótszym, niż ten, który, jak sądząc na podstawie osadów geologicznych i skamienieli, istotnie upłynął. Odkrycie olbrzymich, lecz zwolna uruchomianych zapasów energii rozpadu pierwiastków, jak rad, umożliwia nam przeto wyjaśnienie przedłużenia okresu, w ciągu którego życie istnieje na ziemi.

Energja ta pochodzi z wnętrza *samego atomu* i wynika z przegrupowania protonów i elektronów, z których atomy są zbudowane (p.

str. 323). Odbudowanie bardziej złożonego atomu z jego produktów rozpadu, wymagałoby ściśle takiej samej ilości energii, jaka została uwolniona przy rozpadzie. To jest nowe zagadnienie, które oczekuje rozwiązania w przyszłości.

Możemy obecnie przystąpić do ściślejszego zbadania sprawy *budowy atomów*, wspomnianej już pokrótce w rozdziałach poprzednich (str. 323-4).

**Budowa materji.** Od najdawniejszych czasów, ulubionym poglądem filozofów, było przypuszczenie, że wszelką materję można przy jak najdalej posuniętej analizie sprowadzić w końcu do jednej pierwotnej substancji. W różnych okresach przyjmowano ogień, wodę, ziemię i powietrze, jako owe hypotetyczne, pierwotne źródła wszelkich materjy. Wiara ta przetrwała z różnemi zmianami okres alchemji, która za główne swe zadanie uważała odkrycie metod przemiany pierwiastków.

Rozwój idei pierwiastków specyficznych i ogólne przyjęcie teorii atomowej Daltona nie usunęło całkowicie myśli o ostatecznej macierzystej substancji. W r. 1815 postawił Prout hipotezę, że atomy wszystkich pierwiastków są mniej lub więcej złożonemi agregatami atomów wodoru. Ciężary atomowe pierwiastków powinnyby się przeto wyrażać całkowitemi liczbami, biorąc za podstawę  $H = 1$ . Na owe czasy bardzo małą była liczba dokładnych oznaczeń ciężarów atomowych, a wśród pospolicie znanych pierwiastków, było tak wiele o ciężarach atomowych, zadziwiająco bliskich liczbom całkowitym (por. str. 46), że wielu chemików gotowych było przyjąć hipotezę Prouta. W miarę jednak, opracowania ściślejszych metod analitycznych, niewystarczalność hipotezy występowała coraz widoczniej, a w r. 1860 Stas, który sam dokonał wielu ponownych oznaczeń ciężarów atomowych przy możliwie jak najbardziej udoskonalonych metodach i przyrządach, otwarcie napisał wyrok na teorię Prouta w następujących słowach: »Doszedłem do bezwzględne go przeświadczenia, do całkowitej pewności, o ile człowiek może osiągnąć pewność w takich sprawach, że prawo Prouta jest niczem więcej jak iluzją, czystą spekulacją, sprzeczną z doświadczeniem«.

Przejsście do skali  $O = 16$  narzuciło tę kwestję chemikom ponownie. Bo jakkolwiek niewątpliwą prawdą jest, że przy tej skali większość ciężarów odbiega bardzo od liczb całkowitych, to niemniej niezwykle znaczną jest liczba zwykłych pierwiastków, których ciężary atomowe leżą istotnie nader blisko liczb całkowitych. Wystarczy wymienić jako przykłady węgiel 12.000, azot 14.008 i sód 22.997. Liczba takich pierwiastków jest znacznie większa przy skali  $O = 16$ , niż przy skali  $H = 1$ . To skupienie się ciężarów atomowych dokoła liczb prostych całkowitych może być naturalnie czysto przypadkowe, lecz Sir William Ramsay po zbadaniu całej listy pierwiastków doszedł do wniosku, że szanse przypadkowego zdarzenia, którego wynikiem byłoby tak wiele ciężarów atomowych, tak bliskich liczbom całkowitym, wynosiłyby jeden na wiele biljonów.

Odkrycie elektronu i badania zjawisk promieniotwórczych wskazały ostatecznie drogę do rozwiązania tej trudności. Sir J. J. Thomson odkrył, że pro-

mień  $-\beta$ , czyli elektron (jednostka elektryczności ujemnej) jest zawsze taki sam, bez względu na to, jaki pierwiastek się rozpada i że ładunek elektryczny elektronu wynosi  $4.775 \cdot 10^{-10}$  jednostek elektrostatycznych, a jego masa, 0.00054 w zwykłej skali ciężarów atomowych ( $O=16$ ). Znacznie masywniejsze dodatnio naładowane promienie  $-\alpha$ , spotykane w przemianach promieniotwórczych, są również zawsze jednakowe, bez względu na pochodzenie. W żadnym jednak przypadku analizy promieni dodatnich, nie zdołano stwierdzić istnienia jednostki elektryczności dodatniej, mniejszej od atomu wodoru, który utracił jeden elektron. Jednostkę tę nazwano »protonem«. Ładunek jego jest naturalnie równy i przeciwny ładunkowi elektronu, a masa wynosi, jak okazały pomiary bezpośrednie, 1.007 w skali tlenowej.

Możliwość, że atomy wszystkich pierwiastków są zbudowane z agregatów protonów i elektronów, wywołała olbrzymią ilość pracy badawczej z różnych punktów widzenia, zarówno fizyków, jak i chemików. Sir Ernest Rutherford sformułował pierwszy w r. 1911 pewną liczbę zasad, określających budowę atomu, obecnie niemal powszechnie przyjętych jako słuszne. Założył on, że atom każdego pierwiastka składa się z centralnego bardzo małego jądra, dodatnio naładowanego, otoczonego przez elektrony-planety. Te elektrony planetarne znajdują się w znacznych stosunkowo odległościach od jądra, podobnie jak planety w naszym układzie słonecznym są oddzielone wielkimi stosunkowo odległościami od słońca. Centralne jądro zawiera wszystkie dodatnie jednostki elektryczne czyli protony i w nim przeto skupiona jest praktycznie cała masa atomu. Z drugiej strony elektrony zewnętrzne określają praktycznie całą objętość atomu. Jądro ulega zmianom tylko w procesach promieniotwórczych; zwyczajne reakcje chemiczne oddziałują tylko na elektrony zewnętrzne.

Z tym modelem w dłoni, dokonano w ostatnich 15 latach najbardziej zadziwiających postępów, jakie kiedykolwiek w historii nauki się zdarzały. Przy tak wielkich posunięciach w różnych kierunkach, odłożono na jakiś czas trudność ułamkowych ciężarów atomowych, lecz obecnie i co do tego punktu uzyskano całkowite wyjaśnienie. Pierwszem jednak doniosłem pojęciem, wprowadzonym przez Moseley'a były *liczby atomowe*.

Obliczono, że średnica dodatniego jądra atomu wodoru wynosi około  $1/1800$  średnicy elektronu. Rutherford potwierdził to pomiarami. Atomu nie uważa się już więcej za coś stałego o budowie ciągłej. Przedstawia on właściwie próżnię, zawierającą kilku stosunkowo bardzo małych ciał, posiadających ciężar. W ten sposób zjawisko, że cząstki  $\alpha$  są w stanie przebić się przez wiele cząsteczek tlenu, ulegając odchyleniu z prostej drogi tylko wówczas, gdy przypadkowo przejdą bardzo blisko dodatniego jądra (które naturalnie odpycha dodatnie cząstki  $\alpha$ ), przestało być zagadką.

**Liczby atomowe.** Omówiliśmy już wyżej (str. 52), w jaki sposób promieni  $-\text{X}$  można użyć do badania układu atomów w kryształach. Fakt, że atomy w kryształach mogą być użyte jako siatka dyfrakcyjna dla promieni  $-\text{X}$ , może być wyzyskany również w kierunku odwrotnym. Możemy zaopatrzyć spektroskop dla promieni  $-\text{X}$  w analizator, składający się z odbijającego kryształu i otrzy-



mać w ten sposób widmo, którego każda linja odpowiadać będzie określonej długości fali promieniowania. Zasada jest ściśle ta sama, co przy analizie światła białego przez zwyczajny pryzmat, lub wytwarzanie charakterystycznego widma metalu, np. potasu w zwykłym spektroskopie (p. Rozdz. XXXVI). Ma ona jednak tę zaletę, że linje promieniowania —X, otrzymane z określonego źródła, są bardzo nieliczne.

Promienie —X, jak już wiemy (ryc. 32) powstają w rurce próżniowej, gdy podczas wyładowań elektrycznych strumień elektronów, wylatujących z katody C (promienie katodowe) uderza o antikatodę A. Przy użyciu różnych materiałów na antikatodę, otrzymuje się promienie —X o eokolwiek różnych długościach fal, a więc dające odmienne widma promieniowania —X. Charakterystyczne promieniowanie każdego pierwiastka występuje pod postacią dwu różnych seryj, znanych jako serja K (twarda) i serja L (mięka). Każda z nich składa się z jednej linji mocnej i jednej słabej w niewielkiej od siebie odległości, jak wynika z ryc. 142 dla szeregu pierwiastków, następujących po

Cu				
Ni				
Co				
Fe				
Mn				
Cr				
V				
Ti				

Ryc. 142.  
Serja K widma promieniowania —X.

sobie w tablicy perjodycznej Mendelejewa (str. 420), od miedzi do tytanu (pozioma oś wykresu przedstawia nie długość fali, lecz jej odwrotność, częstość drgań). Jest tu widoczny jakiś prosty związek między położeniem linij widma, a położeniem pierwiastka w układzie perjodycznym, lecz jeśli ciężary atomowe stanowiąc będą rzędne względem jakiegokolwiek funkcji długości fal, jako odciętej, otrzymane krzywe nie będą nigdy prawidłowe.

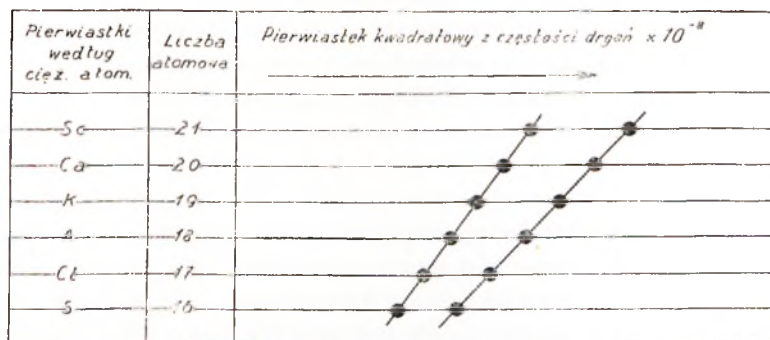
Ciężary atomowe idące po sobie w bardzo nierównych odstępach, nie nadają się do wyjaśnienia regularnych zmian w położeniu widm promieni X. Zmiany te pozostają jednak jak można teoretycznie wykazać, w bezpośredniej zależności od *budowy atomowej*, przyczem istnieje reguła, że im większa jest liczba wolnych protonów (dodatnich jednostek elektrycznych, w jądrze atomu, tem mniejsza powinna być długość fali charakterystycznych promieni X. Moseley (świetny młody fizyk angielski, zabity pod Galipoli) okazał, że jeśli pierwiastki ułoży się kolejno według owych długości fal, można wówczas przydzielić każdemu z nich kolejne *liczby całkowite*, które są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z długości fal odpowiednich linij, w ich widmach promieni —X (p. ryc. 143).

*Owe liczby atomowe* zostały dla większości pierwiastków t.j. od sodu do uranu, bezpośrednio oznaczone, metodą wyżej opisaną (z długości fal promieni charakterystycznych —X). W podanej niżej tablicy (str. 435) przytoczone są liczby atomowe owych pierwiastków, jak również dla większej dokładności dołączono tam także liczby dla dziesięciu pierwiastków, poprzedzających sód. Liczby te



znalazły potwierdzenie przy użyciu innych metod, niezależnych od siebie, jaką jest np. metoda, polegająca na rozpraszaniu cząsteczek  $\alpha$  (Rutherford).

Widzimy, że począwszy od wodoru o liczbie jeden, istnieje pewna liczba całkowita dla każdego znanego pierwiastka aż do uranu włącznie, nie wyłączając ziem rzadkich, które nie znalazły zadowalającego pomieszczenia w ukła-



Ryc. 143. Niepełna ilustracja prawa Moseley'a.

dzie okresowym. Mamy obecnie w tablicy dwie tylko luki, jedną na końcu kolumny drugiej układu periodycznego, drugą na końcu kolumny ósmej, wskazujące, że dwa tylko pierwiastki o ciężarze atomowym mniejszym od c. at. uranu mogą być odkryte. Liczby atomowe argonu i potasu wypadają w przeciwieństwie do ich ciężarów atomowych zgodnie z ich następstwem pod względem chemicznym. To samo widzimy w przypadku kobaltu i niklu, oraz telluru i jodu.

#### Liczby atomowe (Moseley).

##### Wodór 1.

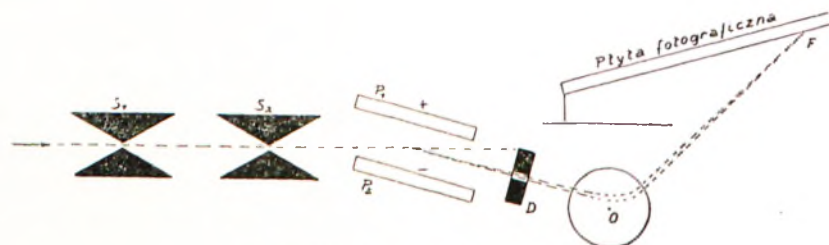
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	.....	.....	.....
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	.....	.....	.....
A 18	K 19	Ca 20	Sc. 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28
.....	Cu 29	Zu 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	.....	.....	.....
Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Ma 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46
.....	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53	.....	.....	.....
Xe 54	Cs 55	Ba 56	La 57 <sup>1)</sup>	Hf 72	Ta 73	Wo 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78
.....	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	— 85			
Rn 86	— 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	U-X <sub>2</sub> 91	U 92				

<sup>1)</sup> Liczby atomowe 58-71 należą do metali ziem rzadkich: Ce 58, Pr. 59, Nd, 60, H (odkryty 1926) 61, Sa 62, Eu 63, Ga 64, Tb 65, Dy 66, Ho 67, Er 68, Tm 69, Yb 70, Cp 71.

Liczby atomowe określają liczbę wolnych ładunków elektryczności dodatniej, w jądrze atomu każdego pierwiastka. Musimy zauważyć, że jądro zawiera również we wszystkich przypadkach, z wyjątkiem wodoru, pewną liczbę związanych ładunków dodatnich, złączonych z taką samą ilością elektronów. Liczbę związanych protonów określa różnica między ciężarem atomowym i liczbą atomową (p. str. 437).

Liczby atomowe określają, co łatwo spostrzec, wszystkie własności każdego pierwiastka i są bardziej w tym względzie istotne, niż ciężary atomowe. Te bowiem są cechami drugorzędnymi, ulegającymi w większości wypadków modyfikacjom pod wpływem innych czynników, a w niektórych nawet wypadkach, są wskutek działania tych czynników, w kolejności swej całkowicie zakłócone.

**Liczby atomowe pierwiastków promieniotwórczych: izotopy.** Gdy atom pierwiastka promieniotwórczego traci jądro helu, traci on równocześnie dwa wolne dodatnie ładunki ze swego jądra. Jego liczba atomowa zmniejsza się o dwa (np. rad = 88, radon = 86). Gdy z drugiej strony zachodzi przemiana promieniotwórcza, złączona z utratą elektronu, jeden do-



Ryc. 144. Spektrograf mas Astona.

datni ładunek jądra pierwotnie związany, uwalnia się i znajdujemy, że liczba atomowa zwiększyła się o jeden.

Mając te fakty w pamięci, dochodzimy przy rozpatrzeniu promieniotwórczego szeregu uranu do wniosku, że musi istnieć kilka pierwiastków (np. rad-B, rad-D, rad-G i ołów), które posiadają te same liczby atomowe, lecz różne ciężary atomowe. Pierwiastki te otrzymały nazwę *izotopów*. Są one identyczne co do wszystkich swoich własności chemicznych, choć różnią się masą atomową (p. str. 46). Okazuje się stąd niezbicie, że nie ciężar atomowy, lecz liczba atomowa jest własnością zasadniczą.

**Izotopy pierwiastków zwykłych.** Aston dowiódł niedawno, że wiele zwykłych pierwiastków jest mieszaniną izotopów, czyli zawiera identyczne pod względem chemicznym atomy o różnym ciężarze. Metoda zastosowana przez Astona, polegała na analizie promieni dodatnich (ryc. 144). Z promieni dodatnich, wychodzących z rurki katodowej, wydzielono cienką strugę tych promieni przy pomocy dwóch równoległych szpar  $S_1$  i  $S_2$  i przepuszczono je następnie między dwoma przeciwnie naładowanymi płytami  $P_1$

i  $P_2$ . Promienie ulegały odchyleniu w kierunku płyty ujemnej  $P_2$  i rozpostarcia w widmo elektryczne. Część tego widma, odchyłonego o pewien kąt, została przepuszczona przez przeponeę D, poczem przebiegała między kolistymi biegunami potężnego elektromagnesu O, o takim natężeniu pola, żeby promienie uległy odchyleniu wstecz i padły na kliszę fotograficzną tak, jak wskazuje ryc. 144. Gdyby wszystkie promienie o pojedynczym ładunku miały tę samą masę, zbiegłyby się razem w ognisku F. Jeśli jednak promienie pochodzą od pierwiastka, złożonego z mieszaniny izotopów, to każdy izotop wyróżniać się będzie w postaci oddzielnego prążka na płycie fotograficznej, a ze względnego położenia każdego prążka można obliczyć masę atomu, temu prążkowi odpowiadającego.

*Chlor* (c. at. 35.46), badany powyższym sposobem, okazał się złożonym z dwóch izotopów o ciężarach atomowych ściśle 35 i ściśle 37. *Brom* (c. at. 79.92) daje izotopy o ciężarach atomowych ściśle 79 i ściśle 81. *Rtęć* (c. at. 200.6) okazuje się złożona z 6 izotopów o ciężarach atomowych od 197 do 204. *Cyna* (c. at. 118.7) jest mieszaniną nie mniej jak ośmiu izotopów o ciężarach atomowych 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122 i 124! Niektóre jednak pierwiastki, jak tlen, azot i jod nie wykazują śladów izotopji.

*Podstawowe ciężary atomowe, otrzymane przez Astona, są z małemi wyjątkami liczbami całkowitemi, w granicach błędów doświadczalnych. Najważniejszym wyjątkiem wśród pierwiastków lekkich jest wodór (c. at. 1.008).*

Jak dowiedzieliśmy się (str. 436), jądro wszystkich atomów, z wyjątkiem wodoru, zawiera prócz protonów wolnych, *protony związane, zasocjowane z równą liczbą elektronów*. Łatwo można znaleźć, ile takich par znajduje się w danym atomie, biorąc różnicę między ciężarem atomowym i liczbą atomową. Np. w przypadku sodu ciężar atomowy jest 23, a liczba atomowa 11. Atom sodu składa się więc z 11 elektronów zewnętrznych, 11 protonów wolnych, oraz 12 protonów związanych z 12 elektronami, w jądrze. Te elektrony jądrowe zwane są także elektronami »cementującemi«, gdyż zapobiegają rozpadnięciu się jądra, zbudowanego z gęsto słożonych protonów, odpychających się wzajemnie.

Pierwiastek, który posiada pozornie ułamkowy ciężar atomowy, jest w istocie mieszaniną dwóch lub więcej gatunków atomów, przyczem każdy gatunek posiada całkowity ciężar atomowy. Np.  $Cl = 35.46$  składa się z dwóch izotopów — o ciężarze atomowym 35 i 37. Liczba atomowa chloru jest 17 tak, że mamy:

Chlor 35, 17 zewnętrznych elektronów + 17 wolnych protonów + 18 związanych protonów i elektronów

Chlor 37, 17 zewnętrznych elektronów + 17 wolnych protonów + 20 związanych protonów i elektronów.

Dlaczego naturalny chlor ujawnia zawsze ciężar atomowy 35.46? Dzieje się to dlatego, że zawiera on zawsze oba izotopy w ściśle tych samych stosunkach. Dlaczego nie można ich oddzielić? Chemicy są na drodze do osiągnięcia pożądaných wyników w tym kierunku, lecz zadanie to przedstawia niezwykle trudności, gdyż izotopy posiadają identyczne własności chemiczne, a różnią się tylko i to bardzo nieznacznie pod względem własności fizycznych. Dlaczego izotopy posiadają identyczne własności chemiczne? Ponieważ chemiczne własności zależą tylko od zewnętrznych elektronów, a tych jest taka sama liczba u obu izotopów.

Zasada ta upraszcza chemję w sposób zadziwiający. Wszystkie zasadnicze ciężary atomowe są w istocie (nie uwzględniając małych mas elektronów) liczbami całkowitemi.



**Budowa atomów.** Na podstawie powyższych wyników Harkins i Rutherford stworzyli ogólne teorie *budowy atomów*, zakładając, że atomy wodoru i helu są »cegielkami«, z których zbudowane są atomy wszystkich pierwiastków. Pierwiastki o ciężarze atomowym, podzielonym przez 4, uważa się za zbudowane wyłącznie z naładowanych jąder helu, oraz otaczających je elektronów, np.  $C = 3 He^{++} + 6e$   $O = 4 He^{++} + 8e$  i t. d. Co do innych pierwiastków należy przyjąć, że zawierają w swej budowie także atomy wodoru (p. str. 20). Zmniejszenie masy atomu wodoru z 1.008 w samym wodorze ściśle do 1 we wszystkich innych rodzajach atomów, przypisano *energetycznemu defektowi masy*.

Fakt, że ciężary atomowe kilku cięższych nieizotopowych pierwiastków (jak jod i cez) nie są ściśle całkowite, należy odnieść najprawdopodobniej do nieznaczących wahań w owym »defekcie masy«. Również w przypadku pewnych pierwiastków izotopowych Aston wykrył niedawno małe, ale niewątpliwe odchylenia od zasady liczb całkowitych.

Atom wodoru składa się z jednego zewnętrznego elektronu i jednego protonu w jądrze. Atom helu składa się z 2 elektronów zewnętrznych, oraz 2 wolnych protonów i 2 par związanych, protono-elektronów, w jądrze. Atom helu zawiera tedy materiał czterech atomów wodorowych, ułożony jednak w odmienny sposób. Lecz masa atomu helu nie wynosi  $4 \times 1.008 = 4.032$ ; wynosi ona 4.00. Wskutek przegrupowania naszych protonów i elektronów straciliśmy 0.032 jednostek masy. Jak to jest możliwe?

Odpowiedź jest taka: Ile straciliśmy na masie, tyle zyskaliśmy na energii. Fakt, że wszelka materja posiada ostatecznie strukturę elektryczną (protony i elektrony), prowadzi nas do wniosku, że materja i energia nie są zjawiskami odrębnymi, lecz zamiennymi. Materja jest potencjalną energją, energia zaś jest potencjalną materją. Prawo zachowania masy stosuje się w naszych granicach ważenia, do wszystkich zwykłych reakcyj chemicznych dlatego tylko, że zachodzące przy tem zmiany energii są stosunkowo niesłychanie małe. Lecz już promieniotwórczy rozpad nam okazał, że zmiany energii w reakcjach »w obrębie atomu« mogą być olbrzymich rozmiarów. Jednocześnie nasze prawa zachowania masy i zachowania energii w jedno szersze prawo — zachowania masy-energji — możemy obliczyć, jaka zmiana masy odpowiada pewnej określonej zmianie energii i naodwrot. Znajdujemy, że zmiana masy we wszystkich zwykłych reakcjach chemicznych jest nieskończenie mała i że nawet w rozpadach promieniotwórczych jest ona stosunkowo bardzo mała. Naodwrot, gdy zmiana masy jest znaczniejsza, jak np. w wypadku wodór — hel, odpowiednia zmiana energii jest zdumiewająco wielka. W istocie, zamiana 1 g. wodoru w hel uwolniłaby ilość energii równoważną (po przeliczeniu na ciepło) 166,000,000,000 kaloryj czyli (w jednostkach pracy) 200,000 kilowat-godzin.

Tu ostatecznie znajdujemy źródło energii, która wystarczająco tłumaczy ciepło słońca. Można sobie wyobrazić, że gdyby ta niesłychanie egzotermiczna reakcja, raz rozpoczęta, zaszła wybuchowo i wszystek ziemski wodór uległ naraz przemianie w hel, wówczas o udaniu się doświadczenia oznajmiłoby reszcie świata powstanie nowej, niezwykle jasnej gwiazdy.

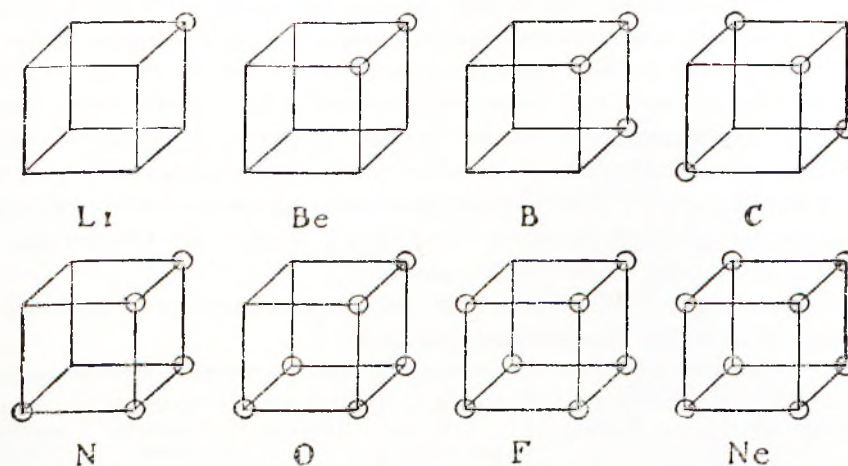
Jakież wpływ mają omówione wyżej odkrycia na nasze stare prawdy, — naprzykład teorię atomową Dalton'a, lub prawo stosunków stałych. Naturalnie musimy nieco nasze definicje przekształcić, ale nie potrzebujemy odrzucać z nich nic istotnie ważnego. Dla celów praktycznych atom jest ciągle chemiczną całością i prawo stosunków stałych jest nadal słuszne. Nasza wiedza o wewnętrznym mechanizmie atomu, ułatwia nam w istocie jaśniejsze zrozumienie podstawowych praw chemicznych i czyni je bardziej konkretnymi. Choć skład dwóch możliwych chlorków sodu różni się między sobą, każdy



zawiera na jeden atom sodu jeden atom chloru i mamy obecnie stałe stosunki całkowite między materialnymi jednostkami izotopów poszczególnych pierwiastków. Nasze stare prawo stałości stosunków zjawia się zatem w nowej postaci — *prawa stosunków całkowitych*.

**Wartościowość, a budowa atomów.** Ponieważ zmiany w jądrze zachodzą tylko podczas przemian promieniotwórczych, a podczas zwykłych reakcji chemicznych ulegają zmianom tylko elektrony zewnętrzne, ułożenie ich względem jądra stanowi ważny punkt, który obecnie weźmiemy pod rozwagę. W związku z tem zagadnieniem opracowano dwie równorzędne teorie. Przedyskutujemy naprzód *teorię oktetów* ze względu na wcześniejsze jej powstanie, oraz światło, jakie rzuca na zagadnienie wartościowości.

Według tej teorii, rozwiniętej później przez Lewis'a i Langmuir'a, elektrony, otaczające jądro, ułożone są w kolejnych koncentrycznych powłokach. Całkowita liczba elektronów w powłokach tych, musi być



Ryc. 145. Teoria oktetów — lit do neonu.

równa, ze względu na to, że atom jako całość jest elektrycznie obojętny, liczbie wolnych protonów w jądrze, innymi słowy liczbie atomowej.

Atom *wodoru* (liczba atomowa = 1) był już rozpatrywany (str. 323). Atom *helu* (liczba atomowa = 2) posiada 2 elektrony, które przypuszczalnie, osadzone są po przeciwnych stronach jądra, dając układ bardzo trwały.

Ponieważ pierwsza powłoka zawierać nie może więcej elektronów, w następnych pierwiastkach układu okresowego elektrony dodatkowe zaczynają wytwarzać drugą powłokę zewnętrzną. Tylko w tej zewnętrznej powłoce elektrony mogą być przyłączane lub oddzielane w reakcjach z innymi atomami (p. str. 55) i znaleziono, że u wszystkich najbliższych 8 pierwiastków od *litu* do *neonu* istnieje dążność do wyzbywania się elektronów, aż do ostatniego lub przyłączenia elektronów, dopóki nie utworzy się trwały układ zbudowany z 8 elektronów. Ułożenie elektronów, w tej drugiej powłoce Lewis zilustro-

wał rysunkiem, (ryc. 145). Przyjęto, że elektrony zajmują jako średnie położenie wierzchołki sześciianu, w środku którego znajduje się jądro atomu. (Dla większej przejrzystości rysunku opuszczono w nim jądro i pierwszą powłokę wewnętrzną z dwu elektronów).

Wartościowość każdego z tych pierwiastków wyraża się zatem, albo liczbą elektronów, które może utracić (*wartościowość dodatnia*) albo liczbą elektronów, potrzebną jeszcze do utworzenia trwałej powłoki z 8-iu (*wartościowość ujemna*). Najbliższe ośm pierwiastków (sód do argonu) zachowują się analogicznie. Rozmieszczenie elektronów dla dalszych pierwiastków układu okresowego Mendelejewa, gdy przechodzimy od krótkich okresów z 8-miu do długich z 18 pierwiastków, staje się mniej oczywiste, a zarazem przybywa trudność wyjaśnienia kwestji zmiennej wartościowości. Odłożymy przeto aż do dalszego ustępu (str. 444-7) rozważenie położenia, zajmowanych przez zewnętrzne elektrony w tych cięższych pierwiastkach.

Narazie warto tu dodać, że »teoria oktetu« jest pod pewnemi względami rozwinięciem i rozszerzeniem znacznie starszego poglądu Abegga i Bodländera. Zauważyli oni w 1899, że wiele pierwiastków ma odmienne wartościowości, zależnie od tego, czy łączą się z pierwiastkami dodatniemi, czy też ujemnemi. Wartościowość metali jest zwykle dodatnia a niemetalu ujemna. Te ostatnie nazwał Abegg i Bodländer wartościowościami normalnemi, a wartościowości przeciwnego znaku kontra-wartościowościami. Suma maksymalnej wartościowości normalnej i kontra-wartościowości jest, jak widać z załączonej tablicy stała i równa 8.

Związek tej samej idei można było również zauważyć przy dyskusji wartościowości w układzie Mendelejewa (str. 418).

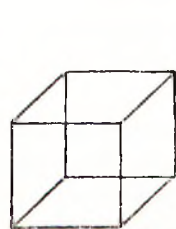
Pierwiastek	Związek	Wartościowość normalna	Związek	Kontra wartościowość	Suma wartościowości
Chlor . . . . .	HCl	1	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7	8
Siarka . . . . .	H <sub>2</sub> S	2	SO <sub>3</sub>	6	8
Fosfor . . . . .	PH <sub>3</sub>	3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	8
Węgiel . . . . .	CH <sub>4</sub>	4	CCl <sub>4</sub>	4	8

**Ko-wartościowość.** Gdy dwa atomy łączą się (np. Li i F) przez stratę lub nabycie elektronów, otrzymujemy z związek taki, jak Li F (ryc. 146), w którym atomy, wchodzące w skład związku zachowują widoczną odrębność a trzymają się razem li tylko wskutek przyciągania przeciwnych ładunków. Lecz atom może uzupełnić swoją trwałą powłokę z ośmiu, utrzymując elektrony wspólnie z drugim atomem, jak w przypadku cząsteczki fluoru F<sub>2</sub> (ryc. 147). Podobnie w czterochlorku węgla CCl<sub>4</sub> można przyjąć, że wszystkie pięć atomów skompletowało swoje oktety, przyczem każdy atom chloru wiąże parę elektronów wspólnie z centralnym atomem węgla.

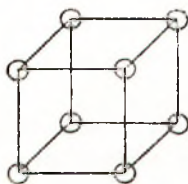
Liczba par elektronów, które atom pierwiastka może dzierżyć wspólnie z innymi atomami, nazwano jego *ko-wartościowością*.

**Związki polarne i niepolarne.** Związki jak LiF lub NaF, w których elektron przeszedł już z jednego atomu do innego są oczywiście potencjonalnie zjonizowane i jeśli się nam uda zmniejszyć siły przyciągające między naładowanymi atomami na tyle, by atomy mogły oderwać się od siebie, otrzymamy bezpośrednio wolne jony (jak w roztworach wodnych). Związki takie nazwano *polarnymi* (por. str. 55). Z drugiej strony w związkach jak  $\text{CCl}_4$ , gdzie elektrony są wspólne, cząsteczka nie wykazuje dążności do rozszczepienia się w powyższy sposób. Substancje takie nie są więc w roztworach zjonizowane i nazywają się *niepolarnymi* (por. str. 56).

Ściśle jednak mówiąc, różnica między substancjami polarnymi i niepolarnymi nie jest zasadnicza, jest to bowiem tylko różnica stopnia. W żadnym prawdopodobnie związku niepolarnym pary elektronów nie są tak równomiernie wspólne, żeby nie dążyły w pewnym (choć w bardzo małym) stopniu do

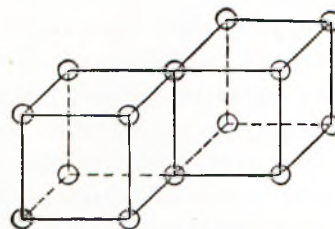


Li+



F-

Ryc. 146.  
Typowe połączenie polarne.

F<sub>2</sub>

Ryc. 147.  
Typowe połączenie niepolarne.

przejścia całkowitego na stronę jednego atomów. Tak samo w żadnym związku polarnym nie przechodzi elektron z jednego atomu do drugiego nieodwrotnie, gdyż siły przyciągające, które działają między obydwoma atomami, dążąc do przywrócenia elektronowi pierwotnego położenia muszą w pewnym stopniu zakłócać normalny symetryczny układ elektronów tak, że chwilami musi się on zbliżać do układu, odpowiadającego przynależności elektronu do obu atomów.

**Budowa atomowa i powinowactwo chemiczne.** Gdy pierwiastki łącząc się tworzą związek (np. LiF), w którym układ elektronów jest znacznie trwalszy, niż w pierwotnych substancjach, nastąpi oczywiście znaczne zmniejszenie energii wewnętrznej układu (p. str. 233-6) jako wynik reakcji. *Aktywność chemiczna czyli powinowactwo zależy zatem, jak widać, ostatecznie od budowy atomowej.* Jeśli układ elektronów jest niezmiernie trwały, jak w rodzinie helu, pierwiastek będzie zupełnie nieczynny. Gdzie elektrony mogą łatwo się przyłączać lub odłączać, pierwiastek będzie aktywny i tworzyć będzie bardzo



trwale związki z pierwiastkami, które najbardziej ułatwić mu będą ową zmianę w zasobie elektronów.

Przystępujemy z kolei do omówienia dalszych pierwiastków układu okresowego, a zwłaszcza zależności między układem ich elektronów i ich wartościowością. W tym celu musimy wrócić jeszcze do klasyfikacji Mendelejewa (str. 420).

**Nowy układ okresowy pierwiastków.** Układ periodyczny Mendelejewa nie jest doskonały — najbardziej widoczne usterki wymieniliśmy już (str. 424-5). Czy jednak jesteśmy już w stanie uczynić dalszy krok w kierunku uogólnienia, któreby było dalszym rozwinięciem myśli Mendelejewa? Dzięki ostatnim pracom nad budową atomów wierzymy, że jesteśmy w stanie to uczynić.

Studując tablicę Mendelejewa spostrzegamy, że rozszerzył on zakres stosowalności prawa oktafów Newlands'a, mimo wydłużenia okresu trzeciego i czwartego z siedmiu na siedmnaście (lub włączając później odkryte gazy szlachetne) z ośmiu na osmnaście pierwiastków. Lecz pozostały jeszcze trudności na obu końcach układu. Po pierwsze, wodór został zupełnie pominięty. Po drugie, pierwiastki ziem rzadkich wywołują niezwykle zagęszczenie piątego okresu tak, że należałoby właściwie ułożyć je na linii spiralnej, albo na pętlicy, albo wreszcie opuścić, jak wodór.

Spróbujmy jednak obecnie ułożyć pierwiastki tabelarycznie w odmienny sposób, bez narzucania im szeregów o stałych długościach, lecz wypisując je prosto w następujących po sobie kolumnach, według kolejnych ciężarów atomowych (ściślej według ich liczb atomowych, str. 435), pozostawiając wolne miejsca dla pierwiastków, które mają być odkryte i kończąc każdą kolumnę gazem szlachetnym. Otrzymamy w ten sposób tablicę przedstawioną na ryc. 148. Policzmy pierwiastki w każdej kolumnie. Pierwsza kolumna liczy 2; druga kolumna 8; trzecia też 8; czwarta 18; piąta znowu 18; szósta 32; siódma jest widocznie niepełna.

Otrzymane liczby możemy ułożyć systematycznie w postaci prawidłowego szeregu matematycznego:

$$2 \times 1^2; 2 \times 2^2; 2 \times 2^2; 2 \times 3^2; 2 \times 3^2; 2 \times 4^2$$

Szereg ten jest zbyt prawidłowy, by mógł być dziełem przypadku. Nie ulega więc wątpliwości, że *gazy szlachetne występują na liście pierwiastków w porządku prawidłowym*. Ich liczby (str. 435) wyrażają się szeregiem rosnącym

$$2 (1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + \dots)$$

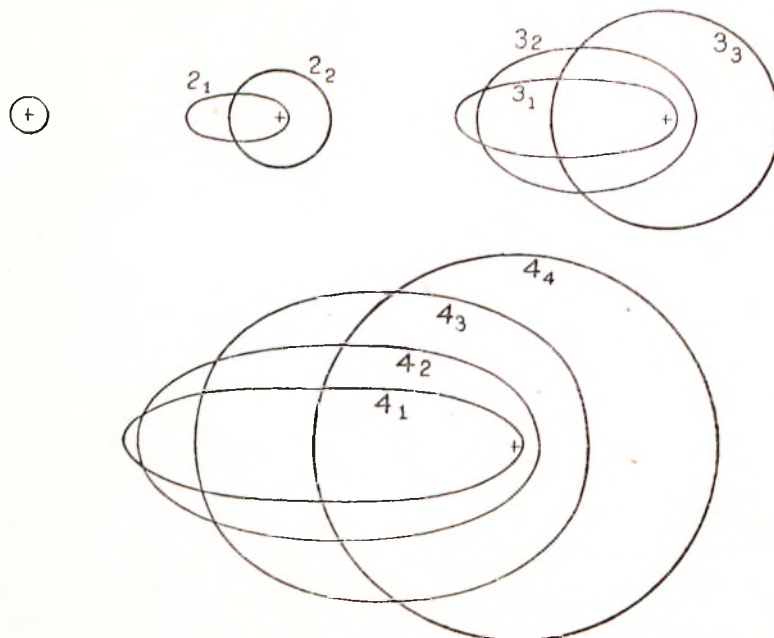
Jak jednak ma się sprawa z innymi pierwiastkami? Czy można je będzie w ogóle ustosunkować wzajemnie? Spróbujmy zrobić to, łącząc liniami pierwiastki, wykazujące podobne własności. Jeśli zaś jakiś pierwiastek podobny jest do dwóch innych, połączmy go liniami z temi dwoma.

Gdy teraz zbadamy dokładnie ryc. 148, zauważymy, że odpowiada ona





liczby kwantowej głównej  $n$ , jeszcze liczby kwantowej pobocznej  $n'$ . W ten sposób można mówić o orbicie  $4_4$  (największe koło na ryc. 149), orbicie 2 (najmniejsza elipsa na tej samej ryc.) i t. d. Niżej podane są według teorii Bohra obrazy atomu



Ryc. 149. Orbity elektronowe według teorii Bohra.

wodoru (ryc. 150), helu (ryc. 151), litu (ryc. 152), neonu (ryc. 153) i sodu (ryc. 154), które student powinien uważnie przestudjować w związku z tekstem.

O dwóch szczegółach można tu jeszcze wspomnieć. Po pierwsze, orbity wszystkich elektronów zewnętrznych są, jak widać z ryc. 152-4, elipsami podlegającymi precesji (t. j. płaszczyzna orbity wiruje w przestrzeni) skutkiem zaburzeń pod wpływem dwu elektronów wewnętrznych. Po drugie, zwarta budowa atomu neonu w przeciwieństwie do budowy sodu, tłumaczy odrazu nieczynny charakter pierwszego, oraz łatwość, z jaką drugi wyzbywa się elektronu, wybiegającego daleko na zewnątrz atomu, i staje się dodatnio naładowanym jonem sodowym.

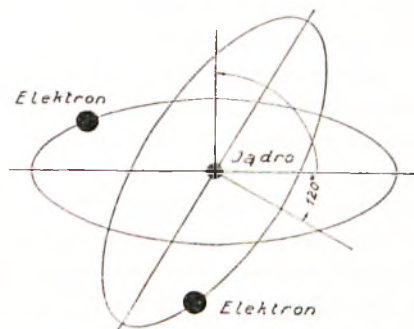


Ryc. 150. Wodór (Liczba atomowa 1).

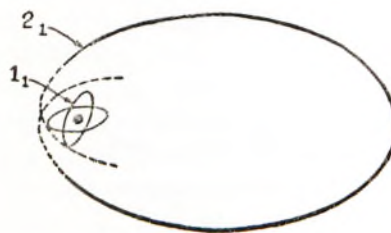
**Układ orbit elektronowych.** Można obecnie rozwinąć niektóre reguły, dotyczące rozmieszczenia elektronów na ich orbitach. Maksymalna liczba elektronów w każdej grupie ograniczona jest w sposób następujący:

Pierwsza grupa, czyli orbity o głównej liczbie kwantowej 1	2 elektrony
Druga grupa, czyli orbity o głównej liczbie kwantowej 2	8 elektronów
Trzecia grupa, czyli orbity o głównej liczbie kwantowej 3	18 elektronów
Czwarta grupa, czyli orbity o głównej liczbie kwantowej 4	32 elektronów

Spostrzegamy, że liczby te odpowiadają matematycznemu szeregowi  $2 \times 1^2$ ;  $2 \times 2^2$ ;  $2 \times 3^2$ ;  $2 \times 4^2$ . Zanim pójdziemy dalej, pozwolimy sobie nadmienić, że nie jest tutaj dla nas istotną kwestją, czy ostatecznie przyjęta zostanie koncepcja Lewisa-Langmuira powłok elektronowych, czy też koncepcja Bohra orbit elektronowych. Pierwszą rozwinięto głównie ze strony chemicznej, drugą głównie ze strony fizycznej. Jest rzeczą pewną, że obie idee zostaną ostatecznie uzgodnione ku zadowoleniu wszystkich zainteresowanych, wobec czego możemy przyswoić sobie z obydwu koncepcyj to, co mają najlepszego. Teoria Bohra daje nam narazie o wiele logiczniejsze wyjaśnienie całego



Ryc. 151. Hel (Liczba atomowa 2).



Ryc. 152. Lit (Liczba atomowa 3).

układu okresowego pierwiastków i spoczywa zasadniczo na silniejszej podstawie, niż teoria Lewisa-Langmuira, lecz dotychczas nie znalazła pomyslnego rozszerzenia z atomów na cząsteczki.

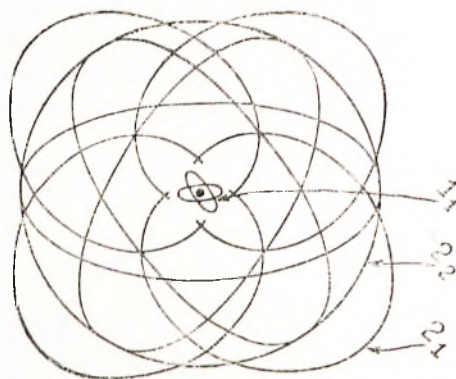
Pierwszą tedy regułą teorii Bohra jest, że maksymalna liczba elektronów dla liczby kwantowej  $n$  dana jest w wyrazie  $2n^2$ . Do tej pierwszej reguły musimy zaraz dodać drugą, która brzmi jak następuje: Najbardziej zewnętrzna grupa orbit nie może zawierać więcej, niż 8 elektronów. Podobnie znowu, grupa najbliższa tej najbardziej zewnętrznej, nie może zawierać więcej, niż 18 elektronów.

Te reguły sprzęgają ugrupowania elektronów z następującymi okresami:

Liczba okresu	Ostatni pierwiastek okresu	Liczba atomowa ostatniego pierwiastka	Liczba elektronów w kolejnych grupach kwantowych						
			I	II	III	IV	V	VI	
1	He	2	2						
2	Ne	10	2	8					
3	Ar	18	2	8	8				
4	Kr	36	2	8	18	8			
5	Xe	54	2	8	18	18	8		
6	Rn	86	2	8	18	32	18	8	

Jeśli teraz zwrócimy się znowu do ryc. 148, dostrzeżemy podstawę naszego nowego układu periodycznego, zastępującego układ Mendelejewa.

Pierwszy okres pierwiastków ogranicza się do dwóch — wodoru i helu. Wodór dąży do utraty swego jedyne go elektronu i staje się jonem-wodorym, lub do wypełnienia swej pierwszej grupy przez przyłączenie elektronu i staje się wówczas jonem wodorkowym<sup>1)</sup> (str. 424). W ten sposób jest on członkiem zarówno rodziny metali alkalicznych, jak i rodziny chlorowców.



Ryc. 153. Neon (Liczba atomowa 10).

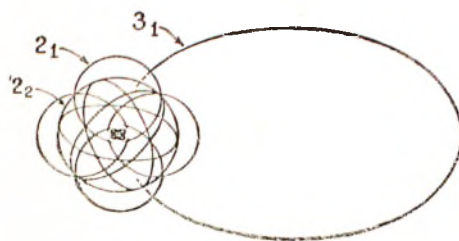
Hel jest nieczynny; jego pierwsza grupa elektronowa jest zupełna i niema powodu, by zaczął tworzyć drugą. Zachowanie się pierwiastków od litu do argonu jest ściśle zgodne z tem, co było powiedziane przy teorii oktetowej, to znaczy każdy pierwiastek dąży do całkowitego wyzbycia się ostatniej grupy elektronów, lub dopełnienia liczby tej grupy do maximum.

Po argonie jednak idą dwa okresy z 18 pierwiastków zamiast 8, dla których Mendelejew stworzył długie okresy. Dalej po tych dwóch okresach z 18 pierwiastków następuje okres z 32, obejmujący doskonale (ponieważ  $32 = 18 + 14$ ) 14 pierwszych pierwiastków ziem rzadkich, dla których w układzie Mendelejewa brakło należytego pomieszczenia.

Po argonie jednak idą dwa okresy z 18 pierwiastków zamiast 8, dla których Mendelejew stworzył długie okresy. Dalej po tych dwóch okresach z 18 pierwiastków następuje okres z 32, obejmujący doskonale (ponieważ  $32 = 18 + 14$ ) 14 pierwszych pierwiastków ziem rzadkich, dla których w układzie Mendelejewa brakło należytego pomieszczenia.

**Wartościowość zmienna.** W związku z trzema końcowymi okresami musimy sformułować ostatnią regułę. W ciągu przemiany wewnętrznej grupy orbit z trwałego jej ustroju 8 na 18, lub z 18 na 32, tworzą się przejściowe serie pierwiastków, które mogą mieć więcej niż jeden rodzaj budowy elektronowej (Bury). Reguła ta zdaje sprawę ze zmiennej wartościowości, którą jak to obecnie zobaczymy, wykazują pierwiastki takie, jak chrom, mangan, żelazo, miedź i t. p.

Zacznijmy od argonu, ostatniego pierwiastka trzeciego okresu. Jego elektronowa budowa jest 2, 8, 8. Najbliższy pierwiastek, potas, jest typowym metalem alkalicznym; jego elektronowa budowa musi być przeto 2, 8, 8, 1. Wapń posiada podobnie 2, 8, 8, 2. Lecz gdy posuwamy się dalej, znajdujemy coraz wyraźniej zaznaczającą się tendencję u jednego lub więcej dodanych elektronów do przeslizgnięcia się do trzeciej grupy orbit, co dałoby początek wypełnianiu się tej grupy aż do jej maksymalnej liczby 18. W ten sposób dochodzimy do różnej elektro-



Ryc. 154. Sód (Liczba atomowa 11).

<sup>1)</sup> Nazwa analogiczna do jonu siarczkowego  $S^{2-}$  (przyp. tłum.).



nowej budowy tego samego pierwiastka. Podajemy niżej kilka typowych przykładów.

Chrom 2, 8, 8, 6 (chromiany), 2, 8, 11, 3 (sole chromowe); 2, 8, 12, 2 (sole chromawe)  
 Mangan 2, 8, 8, 7 (nadmanganiany); 2, 8, 9, 6 (manganiany) 2, 8, 11, 4 (manganiny); 2, 8, 12, 3 (sole manganowe); 2, 8, 13, 2 (sole manganawe)  
 Żelazo 2, 8, 10, 6 (żelaziany) 2, 8, 13, 3 (sole żelazowe); 2, 8, 17, 2 (sole żelazawe).  
 Miedź 2, 8, 17, 2 (sole miedziowe); 2, 8, 18, 1 (sole miedziawe).

awe)  
y); 2,8.

Reguła ta wyjaśnia wiele stosunków chemicznych. Nadmanganiany np. podobne są do nadechloranów, ponieważ wywodzą się z manganu o budowie elektronowej 2, 8, 8, 7, podobnej do chloru 2, 8, 7. Chromiany, manganiany i żelaziany pochodzą od metali o budowie 2, 8, 8, 6; 2, 8, 9, 6 i 2, 8, 10, 6. Wszystkie one mają tę samą liczbę zewnętrznych elektronów, a z podobnem rozmieszczeniem spotykamy się u siarki (2, 8, 6) i selenu (2, 8, 18, 6). Dlatego chromiany, manganiany i żelaziany wykazują wzajemne podobieństwa, a przytem są podobne do siarczanów i selenianów. Zauważyć musimy, że główne znaczenie posiada zawsze liczba elektronów, zawarta w ostatniej, zewnętrznej grupie orbit. Są to »elektrony wartościowości«.

Tę samą metodę analizy można zastosować do innych pierwiastków, jak kobalt, nikiel, palad, pierwiastki ziem rzadkich, platyna, złoto, rtęć. W szczególności warto zwrócić uwagę (p. niżej podaną tablicę) na piękną zgodność z nowym układem okresowym pierwiastków ziem rzadkich i sposób, w jaki objaśnia się występująca w całym tym szeregu przewaga trójwartościowości i niezwykle podobieństwo tych pierwiastków pod względem chemicznym.

Pierwiastek	Liczba atomowa	Budowa elektronowa					
		2	8	18	18	8	3
Lantan . . . . .	57	2	8	18	18	8	3
Cer . . . . .	58	2	8	18	18	8	4 (cerowe)
		2	8	18	19	8	3 (cerawe)
Prazeodym . . . . .	59	2	8	18	20	8	3
Neodym . . . . .	60	2	8	18	21	8	3
Prin . . . . .	61	2	8	18	22	8	3
Samar . . . . .	62	2	8	18	23	8	3
Europ . . . . .	63	2	8	18	24	8	3
Gadolin . . . . .	64	2	8	18	25	8	3
Terb . . . . .	65	2	8	18	26	8	3
Dysproz . . . . .	66	2	8	18	27	8	3
Holm . . . . .	67	2	8	18	28	8	3
Erb . . . . .	68	2	8	18	29	8	3
Tul . . . . .	69	2	8	18	30	8	3
Yterb . . . . .	70	2	8	18	31	8	3
Kasjop . . . . .	71	2	8	18	32	8	3
Hafn . . . . .	72	2	8	18	32	8	4

Z tablicy powyższej wynika również, że hafn z liczbą atomową 72, nie może należeć do rodziny ziem rzadkich i musi być pierwiastkiem czterowartościowym, podobnie jak cyrkon 2, 8, 18, 8, 4.

Wreszcie jeszcze jedna ważna wzmianka. Pierwiastki, posiadające niepełne wewnętrzne grupy z chwiejnymi elektronami, są zarazem właśnie temi, które tworzą *zabarwione jony*. Pierwiastki ziem rzadkich, jak prazeodym i neodym, a także chrom, mangan i miedź, należą do tej właśnie kategorii.

**Pierwiastek chemiczny.** Już w rozdziale II (str. 20) podnosiliśmy, że wyniki ostatnich badań zmodyfikowały całkowicie nasze pierwotne pojęcie *pierwiastka*. Z zasadniczym charakterem zmian w naszych pojęciach można było zapoznać się w trakcie niniejszego rozdziału. Pierwiastki przestały być czemś, nie dającym się rozłożyć, gdyż fakt, że ich atomy zbudowane są z tych samych protonów i elektronów wskazuje, że istnieje możliwość przemiany jednego pierwiastka na inny, pod warunkiem, że zastosuje się odpowiednie postępowanie dla dokonania potrzebnego przegrupowania. Nie odkryto dotąd, w jaki sposób możnaby dokonać konstrukcji cięższych atomów z atomów lżejszych—udało się ledwie, i to na bardzo małą skalę, rozbić kilka gatunków atomów według naszej ludzkiej woli (str. 20)—nie jest to jednak dowodem zasadniczej różności pierwiastków, lecz jedynie świadczy o naszej nieudolności.

Jest zatem rzeczą pewną, że atomy nie są *niepodzielne*. Dalej *nie* wszystkie atomy tego samego pierwiastka są ściśle do siebie podobne, nie zawsze też mają one równą masę. Istnieją np. dwa rodzaje atomów litu, jedno o masie atomowej 6, drugie o masie atomowej 7. Jądro pierwszego zawiera 6 protonów i 3 elektrony, drugiego 7 protonów i 4 elektrony. Oba rodzaje zawierają jednak 3 elektrony *wewnętrzne*, krążące po takich samych orbitach (ryc. 152) i mimo pewnych różnic pod względem fizycznym (zależnych od masy) wszystkie własności chemiczne (jak dalece z dotychczasowego doświadczenia wiadomo) są identyczne.

Nietylko wiele atomów tego samego pierwiastka może mieć różne masy, lecz i naodwrot, atomy różnych pierwiastków mogą posiadać te same masy! Selen np. o ciężarze atomowym 79,2 składa się, jak wykazuje spektograf mas, z mieszaniny 6 izotopów o masach atomowych 74, 76, 77, 78, 80 i 82. Krypton o ciężarze atomowym 82,9 tworzy także 6 izotopów o masach atomowych 78, 80, 82, 83, 84 i 86. Trzy cięższe izotopy selenu, mają zatem identyczne masy z trzema lżejszymi izotopami kryptonu. Atomy różnych pierwiastków, posiadające tę samą masę, zwa się *izobarami*. Przykłady izobarów są bardzo pospolite wśród pierwiastków promieniotwórczych.

Izobary mają tę samą masę, różnią się jednak własnościami chemicznymi i fizycznymi; różnią się między sobą pod każdym względem, z wyjątkiem mas atomowych. Powodem tego jest różne ugrupowanie elektronów w ich jądrach i na zewnętrznych orbitach. *Liczba atomowa* selenu jest 34, a kryptonu 36. Jeśli rozpatrzmy wypadek konkretny, to atom selenu o masie 78 zawiera 78 protonów i 44 elektrony w jądrze, a jego 34 elektrony zewnętrzne

należą do kolejnych grup 2, 8, 18, 6; natomiast atom kryptonu o tej samej masie zawiera 78 protonów i 42 elektrony w jądrze, a jego 36 elektronów zewnętrznych należy do kolejnych grup 2, 8, 18, 8. Najbardziej zewnętrzne elektrony, elektrony wartościowości jak widzieliśmy, głównie wyznaczają własności chemiczne atomu, a przeto izobary są całkowicie różne, natomiast izotopy są chemicznie identyczne.

Powyższe ilustracje nasuwają definicję pojęcia pierwiastka, zgodną z wymogami teorii nowoczesnej. *Substancję pierwiastkową* można określić, jako substancję, której wszystkie atomy posiadają tę samą liczbę atomową, czyli ten sam ładunek jądra (str. 435). Z drugiej strony *związek* składa się z atomów, posiadających różne ładunki jądra, przyczem pozostają one do siebie w stosunku liczb całkowitych.

Chemja atomu jest jeszcze w kolebce, lecz nie można wątpić, że rozwój jej doprowadzi w najbliższej przyszłości do wyników olbrzymiej wagi. Prawie wszystkie fakty, przedstawione w tym rozdziale, opierają się na czysto doświadczalnej podstawie, a konstrukcja hipotez dla uzgodnienia i wyjaśnienia tych faktów, stanowiła proces długi i mozolny. Na zasadzie jednak budowy atomowej, najbliższa generacja chemików będzie zdolna przepowiedzieć naprzód własności fizyczne i chemiczne. Mnóstwo nowych faktów zostanie w ten sposób wydobytych na światło dzienne i przybędą rozliczne nowe zastosowania chemji w przemyśle.

*Ćwiczenia.* 1. Jakie uzasadnienie otrzymało w tym rozdziale użycie  $O = 16$  raczej, niż  $H = 1$ , jako podstawy ciężarów atomowych?

2. Jeśli są dwa izotopy chloru a sześć rtęci, ile jest możliwych odmian  $HgCl_2$ ? Pod jakimi względami byłyby one identyczne?

3. Przedstawić schematycznie rozmieszczenie elektronów w następujących cząsteczkach: fluorowodór, woda, tlen ( $O_2$ ), dwutlenek węgla, chlorek sodu.

4. Dlaczego fosfor jest pięciowartościowy względem tlenu, a trójwartościowy względem wodoru?

5. Wyjaśnić dlaczego Rutherford'owi (str. 18) nie powiodło się otrzymać wodoru z węgla i tlenu, a udało się to z borem, azotem i fluorem.

6. Jakie fizyczne własności, uwzględnione w tej książce, możnaby zużytkować do rozdzielenia chloru na jego dwa izotopy?

7. Z położenia radu w układzie okresowym przepowiedzieć (posługując się tablicą na okładce) w przybliżeniu molowe rozpuszczalności głównych soli radu w wodzie w 18°.

8. Staranna analiza czystego chlorku radowego wykazała, że zawartość chloru w 0,60385 g  $RaCl_2$  jest równa ilości chloru w 0,58316 g  $AgCl$ . Jaki jest ciężar atomowy radu?

9. Ramsay i Gray, pracując z mikrowagą nad ciężarem atomowym radonu (emanacji radowej), znaleźli, że 0,0730 mm<sup>3</sup> radonu w 0° i 760 mm, ważyło 0,710 mg. Jaki jest wobec tego ciężar atomowy radonu (p. str. 462)?

10. Jeśli 1 g radu daje  $158 \text{ mm}^3$  helu rocznie (str. 428), ile atomów helu wyrzuci jedna milionowa mg radu w jednej sekundzie?

11. Podobnie, jak uczyniono dla sodu na str. 437, podać budowę atomową następujących pierwiastków: tlenu, fluoru, glinu, radu.

12. Określić jasno, stosując metodę, użytą dla Cl na str. 437, różnicę między izotopowymi atomami litu (6 i 7); bromu (str. 437); ksenonu (124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136) i cyny (str. 437).

13. Jaki jest skład procentowy  $\text{NaCl}^{35}$  i  $\text{NaCl}^{37}$ ?

14. Ile odmian cząsteczek chloru występuje w chlorze gazowym?

15. Przedstawić układ elektronów w pierwiastkach od sodu do argonu według teorii Lewisa — Langmuir'a (str. 439).

16. Jakie budowy elektronowe wykazują w różnych swych związkach kobalt, nikiel, platyna, złoto, rtęć i tal? Wypisać budowę atomu w każdym przypadku według wzoru na str. 447.

17. Czy metale i niemetale rozmieszczone są chaotycznie w tablicy pierwiastków, przedstawionej na ryc. 148, czy też przeciwnie, można podzielić je na dwie gromady jedną linią prostą, przeciągniętą przez tablicę?



## ROZDZIAŁ XXVII.

### AZOT: ATMOSFERA.

Czas wrócić znowu do atmosfery, której najczynniejszy składnik, tlen, już omówiliśmy. Drugi główny składnik — azot, doprowadzi nas do amonjaku i kwasu azotowego  $\text{HNO}_3$ , związków o wielkiem znaczeniu przemysłowym, posiadających przytem ważne pochodne.

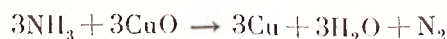
**Historja azotu.** Azot rozpoznał, jako odrębną substancję, Rutherford (1772), profesor botaniki na uniwersytecie w Edynburgu i nazwał go powietrzem zepsutem. Scheele wykazał, że gaz ten jest składnikiem atmosfery. Lavoisier odkrył, że jest to pierwiastek i nazwał go *azote* (gr., *ἀζωτή* = bez życia), ponieważ nie podtrzymuje życia. W języku francuskim i polskim utrzymała się nazwa, wprowadzona przez Lavoisier'a.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** W związkach z wodorem i metalami azot jest trójwartościowy, natomiast w związkach, zawierających tlen i inne pierwiastki ujemne, jest często pięciowartościowy. Nie jest metalem, gdyż jego tlenki są kwasowe (str. 144). Związki organiczne azotu są bardzo liczne i posiadają nader charakterystyczne własności. Niektóre jak np. nitrogliceryna i bawelna strzelnicza wybuchają gwałtownie; inne jak antipirina wykazują znaczną aktywność fizjologiczną; jeszcze inne jak anilina, są materiałem wyjściowym przy otrzymaniu pięknych i cennych barwników.

**Występowanie.** Poza azotem wolnym, tworzącym blisko  $\frac{4}{5}$  całej atmosfery, wiele azotu w przyrodzie spotykamy w stanie związanym. Azotan potasu powstaje w glebie przez działanie bakterij na materję zwierzęcą, a azotan sodu  $\text{NaNO}_3$  otrzymuje się z olbrzymich pokładów w Peru i Chile. Naturalne nawozy, jak np. guano, zawierają wielkie ilości związków azotowych, i temu właśnie zawdzięczają wartość użyźniającą. Azot jest istotnym składnikiem ważnej grupy substancyj organicznych zwanych **białkami**, występujących w roślinach, zwłaszcza owocach, a także mięśniach i innych tkankach ciała zwierzęcego.

**Otrzymywanie.** Azot otrzymać można z powietrza, usuwając z niego poprostu tlen. Azot ten nie jest jednak zupełnie czysty, gdyż znajduje się w nim około 1% innych gazów, mianowicie »gazów szlachetnych« z atmosfery. Tlen można usunąć, umieszczając w zamkniętej próbce powietrza (ryc. 155) kawałki wilgotnego fosforu. Fosfor utlenia się, a kwas fosforowy i inne produkty utlenienia rozpuszczają się w wodzie. Azot do celów przemysłowych wytwarza się, przepuszczając powietrze nad ogrzaną miedzią (str. 34), albo też przez częściową destylację ciekłego powietrza (str. 459).

*Czysty azot* otrzymać można z czystych związków. Przepuszcza się np. amonjak nad ogrzanym tlenkiem miedziowym, i parę wodną usuwa się, płucząc gaz kwasem siarkowym:



Ciągły strumień azotu najłatwiej otrzymać, ogrzewając łagodnie w kolbie azotyn sodu i chlorek amonowy wraz z małą ilością wody:

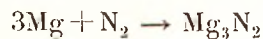


Ryc. 155.  
Otrzymywanie azotu z powietrza.

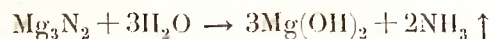
Podwójna wymiana jest odwracalna i jak można było spodziewać się, pierwsza reakcja zachodzi tylko częściowo. Lecz azotyn amonowy  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  jest nietrwały i rozkłada się w miarę tworzenia się, dzięki temu reakcja na prawo dobiega do końca.

**Własności fizyczne.** Azot jest gazem bez barwy, smaku i zapachu. Gęstość jego odpowiada wzorowi  $\text{N}_2$  (c. cząst.  $2 \times 14 = 28$ ). Bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie. Skroplony wrze w  $-196^\circ$  a krzepnie na białe ciało stałe w  $-210^\circ$ .

**Własności chemiczne.** Azot jest gazem chemicznie niezbyt czynnym. Przepuszczany nad ogrzanym litem, wapniem, magnezem lub borem, tworzy określone chemiczne związki, zwane *azotkami*, w których jest trójwartościowy. Mają one wzory kolejno  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , BN. To też gdy spalamy magnez w powietrzu tworzy się obok wielkiej ilości tlenku także nieco azotku magnezu:



Obecność azotku można wykryć po zapachu amonjaku, który się wydziela, gdy popiół powstały ze spalania magnezu, zwilży się z wodą.



Związki z tlenem, jak tlenek azotu NO i kwas azotowy, oraz z wodorem, jak amonjak  $\text{NH}_3$  są niezmiernie ważne pod względem przemysłowym, lecz jako niezbyt trwale, powstają tylko w śladach przy bezpośrednim łączeniu się pierwiastków. Procesy, opierające się na zużytkowaniu tych słabych dążności

do łączenia się, do wytwarzania owych związków na wielką skalę, opiszemy przy odpowiednich związkach.

Bierność wolnego azotu wynika niewątpliwie stąd, że jego cząsteczki  $N_2$  są niezmiernie trwałe. *Czynną postać* azotu odkrytą przez Strutta otrzymuje się, przepuszczając przez azot, pod niskim ciśnieniem, wyładowania elektryczne. Po wstrzymaniu wyładowań powstaje żółtawe światło, wskutek powrotu azotu do postaci nieczynnej. Potrzebne są tu, jak się zdaje, ślady tlenu, być może w roli katalizatora. Po wprowadzeniu do rury z czynnym azotem drobnej ilości pentanu  $C_5H_{12}$  tworzy się kwas cyjanowodorowy HNC.

#### ATMOSFERA.

Składniki powietrza najdogodniej podzielić na składniki regularne i przypadkowe. Trzy są składniki regularne, zawarte we wszystkich próbkach powietrza w tych samych praktycznie stosunkach, oraz trzy (mianowicie woda, bezwodnik węglowy i pył), których ilości ulegają znacznym wahaniom.

**Składniki obecne w stosunkach stałych.** Składniki, których stosunki wzajemne są praktycznie niezienne, stanowią azot, tlen i grupa gazów szlachetnych. Po usunięciu składników przypadkowych, stosunki składników stałych są następujące:

	Objętościowo	Wagowo
Azot . . . . .	78,06	75,5
Tlen . . . . .	21,00	23,2
Argon etc. . . . .	0,94	1,3

Metoda oznaczenia *tlenu* przez poddanie żelaza rdzewieniu na powietrzu i zmierzenie pozostałego gazu jest niedokładna. Kawałek fosforu, otoczonego siatką drucianą (ryc. 155), usuwa tlen dość wolno. Lepiej użyć wielkiej ilości fosforu w postaci cienkich pręcików. W ten sposób powstaje wielka powierzchnia i absorbcja tlenu, zawartego w próbce powietrza, zachodzi w ciągu kilku sekund. Metoda ta daje doskonałe wyniki, gdyż nie ma czasu na znaczniejsze zmiany temperatury i ciśnienia w ciągu pomiaru. Ten sam cel można osiągnąć, przepuszczając oczyszczone powietrze nad ogrzaną miedzią. Stosując tę metodę mierzy się objętość azotu i argonu, które nie ulegają działaniu miedzi, a wzrost ciężaru miedzi wskutek tworzenia się tlenku miedziowego, daje ciężar tlenu, zawartego poprzednio w mieszaninie.

Jeszcze inna metoda używana stale przy analizie mieszanin gazowych, może być zastosowana również do powietrza. Polega ona na wyklócaniu odmierzonej objętości, z alkalicznym roztworem pyrogallołu, który szybko pochłania tlen, i odczytaniu pozostałej objętości.

Stosunek tlenu do reszty gazów w powietrzu jest dość stały, bez względu na to, czy powietrze pochodzi ze szczytów górskich, czy kopalni, czy też z nad poziomu morza; zdarzają się jednak różnice łatwo zrozumiałe. Procentowa zawartość tlenu w powietrzu osuszonym waha się od 20,26 do 21,00; ta ostatnia liczba dotyczy powietrza o składzie normalnym.

Jeśli będziemy przepuszczać zwolna pozostały gaz przez ogrzaną rurę z magnezem, *azot* łączy się z metalem na stały azotek magnezu  $Mg_3N_2$  i tylko około  $10\text{ cm}^3$  z każdego litra nie bierze udziału w reakcji. Tę resztę stanowi *argon*, zmieszany z drobnymi śladami innych gazów, należących do rodziny helu (p. str. 462).

**Para wodna.** Zawartość pary wodnej w powietrzu jest zmienna. Gdy powietrze oziębia się, wilgoć wydziela się w postaci *chmury i mgły*, złożonych z małych kropelek wody ciekłej. Gdy wiele wilgoci się skondensuje, krople stają się większe i spadają jako *deszcz*. Przelatując przez zimne warstwy powietrza, marzną one na *grad*. Gdy kondensacja zajdzie w powietrzu już oziębionem poniżej  $0^\circ$ , mgła składa się z cząstek stałych. Heksagonalne kryształki lodu, które potem opadają, tworzą *śnieg*.

Z drugiej zaś strony zachodzi parowanie, zwłaszcza z powierzchni mórz, jezior i wilgotnych łądów, i zawartość pary wodnej w powietrzu może się tam znacznie powiększyć.

**Wilgotność.** Wilgoć określa się zazwyczaj w jednostkach *wilgotności względnej*, przyczem za jednostkę bierze się ilość, potrzebną do nasycenia powietrza w danej temperaturze. Przestrzeń, nasycona powietrzem, może pobierać parę wodną tylko tak długo, póki cząstkowe ciśnienie pary wodnej nie zrówna się z prężnością wody (str. 136) w tej samej temperaturze. Mówimy wówczas, że wilgotność wynosi 100%. Jeśli cząstkowe ciśnienie wynosi tylko połowę prężności pary wody, wilgotność wynosi 50%. Przeciętna wilgotność wynosi z znacznym przybliżeniem 66%.

W  $18^\circ$  prężność pary wodnej wynosi  $15,4\text{ mm}$  (Dodatek IV). Gdyby ciśnienie atmosferyczne wynosiło  $760\text{ mm}$ , wówczas powietrze w  $18^\circ$  nasycone byłoby wilgocią i miało by wilgotność 100%, gdyby  $15,4/760$  jego objętości, czyli około 2%, stanowiła para wodna. Po oziębieniu do  $0^\circ$ , w której to temperaturze prężność pary wody wynosi  $4,6\text{ mm}$ , powietrze zawierałoby jeszcze tylko  $4,6/760$ , a zatem pary wodnej około 0,6% objętości. W  $18^\circ$  byłoby w  $1\text{ m}^3$  powietrza, nasyconym parą wodną,  $16,3\text{ g}$  wody, a  $0^\circ$  tylko  $4,9\text{ g}$ . Różnica  $11,4\text{ g}$  wydzieliłaby się z każdego  $\text{m}^3$ , jako mgła, lub deszcz.

**Wykrycie wilgoci w powietrzu.** Obecność wilgoci w powietrzu wykryć można, umieszczając w otwartym naczyniu hygroskopijną sól (str. 186), np. chlorek wapniowy. Ilościowo oznaczyć można wilgoć, przepuszczając powoli znaną objętość powietrza przez odważoną rurkę, zawierającą suchy chlorek wapniowy. Można ją również zmierzyć, oznaczając temperaturę, do której należy oziębić powietrze, by stało się nasycone i zaczęło wydzielać mgłę lub rosę (punkt rosy). Naprzykład, gdy powietrze o temperaturze  $18^\circ$  trzeba oziębić do  $11^\circ$ , zanim zacznie się wydzielać rosa, to takie powietrze zawiera parę wodną o ciśnieniu cząstkowym  $9,8\text{ mm}$ . Powietrze nasycone w  $18^\circ$ , zawierałoby parę wodną o ciśnieniu cząstkowym  $15,4\text{ mm}$ . Względna wilgotność wynosi tu więc  $9,8/15,4$ , czyli 63,6%.



**Wilgotność i samopoczucie.** W dzień wilgotny mówimy często, że atmosfera jest »ciężka« lub »duszną«. Barometr jednak stoi w takie dnie niżej, i ciśnienie bywa niższe od średniego. Wilgotne powietrze musi być lżejsze od suchego, gdyż miejsce pewnej liczby cząsteczek tlenu i azotu o ciężarach cząsteczkowych 32 i 28 zajęła w niem taka sama liczba cząsteczek o ciężarze 18 ( $H_2O$ ). Przykre samopoczucie ma inną przyczynę. Zmiany chemiczne, odbywające się w naszych ciałach, w szczególności zaś utlenianie trawionych pokarmów przez tlen, roznoszony w krwi, przebiegają z uwolnieniem się ciepła. Tymczasem ciało nasze musi zachować stałą temperaturę  $37^{\circ}$ . Podwyższenie temperatury o kilka dziesiętnych stopnia wytwarza już wyraźnie przykre samopoczucie. Znaczna ilość ciepła utraci ciało przez promieniowanie z powierzchni. Ile, to zależy od powierzchni, która jest niezmienna i od otaczającej temperatury, którą jednak niezawsze można regulować. Nieprzewodzące tkaniny zmniejszają promieniowanie, dlatego podczas zimy zwiększamy ich grubość. W istocie jednak przystosowanie zachodzi niezależnie od promieniowania, zapomocą parowania wody z powierzchni skóry. Wyparowanie 1 g wody w temperaturze ciała wymaga około 580 kaloryj ciepła. Wyparowanie tylko 10 g wody, obniżyłoby więc temperaturę 58 kg wody (lub ciała, które zawiera głównie wodę) o  $0,1^{\circ} C$ .

Nasze samopoczucie zależy zatem od możliwości ciągłego umiarkowanego parowania z powierzchni naszych ciał. »Wiele« wilgoci w powietrzu znaczy dla nas niekoniecznie znaczną jej ilość bezwzględna, lecz bliskość ilości maksymalnej, możliwej w danej temperaturze. W ten sposób stosunek ilości istotnie obecnej, do maksymalnej — wilgotność względna — jest sprawą, posiadającą znaczenie praktyczne, np. ze względu na samopoczucie lub szybkie suszenie bielizny.

**Wentylacja.** W zimie dostaje się do naszego mieszkania chłodne powietrze. Ilość pary wodnej, nawet w razie nasycenia, jest w tem powietrzu bardzo mała (p. dodatek IV). Gdy ogrzeje się ono do temperatury pokojowej, jego względna wilgotność jest zmała. Czujemy się wtedy źle, gdyż parowanie jest zbyt silne. Aby stan ten złagodzić, należy sztucznie zwiększyć wilgoć. W lecie powietrze zewnętrzne jest jednak często bliskie nasycenia w temperaturze pokojowej. Szybkość wymiany wówczas tego powietrza na inne mniej wilgotne drogą zwykłych urządzeń wentylacyjnych może nie wystarczać do utrzymania względnej wilgotności dość nisko i znów czujemy się źle, z końcowo różnych powodów. By stan ten poprawić, można przyspieszyć parowanie ciała przy pomocy wiatraczków elektrycznych. Nie usuwają one powietrza, ani go nie dodają, mieszają tylko i zdmuchują z powierzchni naszej skóry najbardziej wilgotne prawie nasycone wodą jego warstwy.

Głównym celem *wentylacji* jest dostarczanie świeżego powietrza, wprowadzenie go w ruch i utrzymywanie wilgoci na poziomie niezbyt niskim, lecz także nienazbyt wysokim.

Należy zauważyć, że warstwa powietrza, przylegająca do skóry (nawet na odsłoniętych częściach ciała), musi pokonywać tarcie, nawet wówczas, gdy otaczające po-

wietrze znajduje się w ciągłym ruchu. Na powierzchni skóry wytwarza się warstwa *stacjonarna*, która szybko osiąga temperaturę ciała i odpowiadającą tej temperaturze nasycenie. Cząsteczki wody opuszczać mogą tę warstwę, by zrobić miejsce innym, tylko przez dyfuzję, która jest procesem dość powolnym. Wiatraczek elektryczny, choć nie wprowadza do pokoju powietrza świeżego i suchego, miesza je jednak i zwiewa wilgotną, nasyconą warstwę, przylegającą do skóry. Dzięki temu warstwa ta staje się przynajmniej znacznie cieńszą, odległość zaś, jaką muszą przebywać cząsteczki wody podczas dyfuzji, znacznie mniejszą.

**Dwutlenek węgla.** Oddychanie zwierząt, spalanie drzewa i węgla, oraz butwienie (utlenianie p. str. 79) materji roślinnej i zwierzęcej, połączone jest z wytwarzaniem dwutlenku węgla  $\text{CO}_2$ . Ten sam gaz wydobywa się z wulkanów, a nawet i to w wielkich ilościach z ziemi w okolicach powulkanicznych. Ilość  $\text{CO}_2$  w powietrzu jest przeto największa w miastach i w okolicach wulkanicznych, najmniejsza zaś na wsi i nad morzem. Waha się ona od 3.5 cz. na 10000 cz. na wsi, aż do 1% w przepelnionych pokojach.

Zawartość tego gazu w powietrzu wzrastalaby naturalnie wskutek powyższych procesów ustawicznie, choć wolno, gdyby gazu tego nie usuwały równocześnie rośliny, pobierające go jako pokarm.

Dwutlenek węgla występuje ponadto w wodzie morskiej w stanie rozpuszczonym, oraz jako  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , co sprawia, że wody oceaniczne zawierają go znacznie więcej, niż powietrze. W ten sposób dzięki usuwaniu przez rośliny i rozpuszczaniu w wodzie morskiej, zawartość  $\text{CO}_2$  w powietrzu utrzymuje się na poziomie dość stałym.

Obecność dwutlenku węgla w powietrzu wykazać można w najprostszy sposób, stawiając w płytkim naczyniu roztwór wodorotlenku barowego będącego mocną zasadą. Po krótkim czasie tworzy się na powierzchni warstwa węglanu barowego:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Tej samej reakcji użyć można przy analizie ilościowej. Odmierzoną objętość powietrza przepuszcza się z wolna przez odmierzoną objętość wodorotlenku barowego, o znanym stężeniu, i oznacza przez miareczkowanie, pozostałą ilość wodorotlenku barowego (str. 315).

Obecność dwutlenku węgla w wydychanem powietrzu wykryć można bardzo łatwo, dmuchając przez rurkę do roztworu wodorotlenku wapniowego (wody wapiennej). Strąca się wtedy węglan wapniowy  $\text{CaCO}_3$ . Płomień świecy gaśnie w powietrzu wydychanem, gdyż utrzymanie takiego płomienia wymaga conajmniej 16.5% tlenu. Można natomiast oddychać powietrzem jeszcze przy zawartości około 10% tlenu.

**Dwutlenek węgla i oddychanie.** Za każdym oddechem wciągamy do płuc około  $1/2 \text{ m}^3$  na godzinę. W płucach ubywa z powietrza nieco tlenu, a przybywa nieco dwutlenku węgla.

	Powietrze świeże	Powietrze z płuc
Tlen . . . . .	21.00%	15.9%
Bezwodnik węglowy	0.04%	3.7%

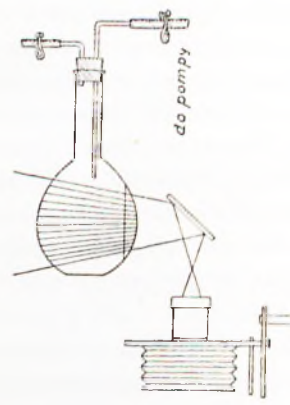
Prawie wszyscy eksperci godzą się obecnie z twierdzeniem, że zle pod względem zdrowotnym powietrze w przepelnionych ludźmi pokojach ma swą przyczynę bynajmniej nie w nadmiernym wzroście zawartości bezwodnika węglowego, która rzadko jest tak duża, by mogła szkodzić. Nie wywołują tego również »trueizny« wydzielane przez płuca lub skórę. Mimo licznych doświadczeń nie stwierdzono nigdy obecności takich substancyj; jest to urojenie. Powodem szkodliwego działania takiego powietrza jest jego bezruch, co jak widzieliśmy (str. 456) utrudnia usuwanie pary wodnej z powierzchni skóry, a temsamem upośledza proces parowania wody z powierzchni ciała.

**Pył w powietrzu.** Smuga światła słonecznego, przecinająca ciemny pokój, jest widzialną dla oka dzięki światłu, odbitemu od cząstek pyłu, zawartych w powietrzu. Są to głównie ciała stałe: cząstki soli, wapienia, gliny i różnych skal, cząstki sadzy i materiałów opałowych, delikatne odłamki siana lub słomy, drobne szczątki owadów i t. p. Niebrak wśród nich i cząstek żyjących, np. bakteryj i zarodników roślin, zwłaszcza grzybów. Te ostatnie, gdy opadną na pożywkę, kiełkują i wywołują pleśnienie i gnicie. Niektóre bakterje wywołują także choroby, gdy dostaną się do ciała w miejscach, gdzie skóra jest uszkodzona wskutek skaleczenia lub oparzenia.

Warto nadmienić, że zwykła gleba zawiera około 100.000, a dobra niefiltrowana woda rzeczna od 6000 do 20.000 drobnoustrojów w 1 cm<sup>3</sup>. Zwykle czyste powietrze zawiera tylko 4-5 drobnoustrojów w 1 litrze. Większość bakteryj pochodzi z wyschniętej ziemi i rozproszenia się powstającego stąd pyłu.

Gdyby zabrakło pyłu, wkrótce odczulibyśmy jego nieobecność. Zabrakłoby wówczas chmur i deszczu. Okazało się bowiem, że wilgoć nie kondensuje się w mgłę lub deszcz w powietrzu, które zostało przefiltrowane przez szeroką rurę, posiadającą zatyczkę z waty, długą na 50 cm lub więcej, i w ten sposób uwolnione od pyłu. Cząstki pyłu działają jako zarodki, na których zbiera się ciecz kosztem pary. Bez pyłu zachodziłaby kondensacja bezpośrednio na powierzchni roślin, domów i zwierząt. W atmosferze, pozbawionej pyłu, nie osłoniłaby przed zmoknięciem otwarta szopa, poddasze lub parasol.

W zaciemnionym pokoju łatwo można zademonstrować powstawanie mgły w powietrzu zwykłym i niepowstawanie jej w powietrzu przesączonym (ryc. 156). Kolba zawiera nieco wody dla nasycenia powietrza. Gdy otworzy się na chwilę rurę, prowadzącą do pompy wodnej, powietrze nasycone parą rozszerza się nagle i oziębia (p. str. 459). W takich warunkach, zwykle powietrze daje mgłę, jasno świecąca w rzuconem na nią świetle, natomiast powietrze przesączone (wolne od pyłu), nie wytwarza wogóle mgły.



Ryc. 156. Pył w powietrzu.



Po rozeiciężeniu powietrza powietrzem wolnem od pyłu, można przez wytworzenie w nim mgły i policzenie z pomocą mikroskopu kropelek, które opadają, określić liczbę cząstek pyłu w powietrzu. Stwierdzono, że deszcz usuwa znaczną część pyłu, oddychanie zaś i palenie znacznie ich liczbę powiększa. Tem się tłumaczy przewaga mgieł w miastach. Oto kilka typowych liczb cząstek pyłu w 1 cm<sup>3</sup> powietrza:

Na wolnem powietrzu podczas sloty . . . . .	32.000
" " " " " pogody. . . . .	130.000
W pokoju . . . . .	1.860.000
W pokoju blisko sufitu . . . . .	5.420.000
Nad płomieniem Bunzenowskim . . . . .	30.000.000

**Powietrze jest mieszaniną.** Główne składniki powietrza poznano dopiero w końcu 18-go wieku, łatwo więc zrozumieć, dlaczego tak długo uważano je za pierwiastek. Doświadczenia, opisane wyżej, (str. 9, 69, 452), w których po usunięciu z powietrza tlenu, pozostawał azot, nie świadczą niezbicie, że pierwotne składniki były obecne w powietrzu poprostu pod postacią mechanicznej mieszaniny. Mogły one występować w połączeniu z sobą, a spalanie np. fosforu mogło polegać na usuwaniu tlenu ze związku jego z azotem i łączeniu się jego z fosforem. Dobrze więc będzie wskazać tu kilka bardziej przekonujących dowodów, które doprowadzą nas do wniosku, że powietrze jest mieszaniną:

1. Gdy dwie substancje wchodzą w połączenie chemiczne, nowe ciało posiada zawsze własności fizyczne odmienne, niż obie substancje pierwotne. Każda z substancyj, wchodzących w skład powietrza posiada jednak ściśle te same własności, jakie wykazuje, gdy jest wolna, oddzielona i czysta. To jest cecha charakterystyczna mieszaniny. Niema prostej zależności między zdolnością załamania światła przez związek i jego składniki chemiczne. Natomiast w przypadku powietrza, zdolność załamania jest ściśle ta sama, jaka wypada z obliczenia na podstawie zdolności załamania składników, przy uwzględnieniu stosunku ich zawartości w powietrzu.

Pozatem, azot i tlen rozpuszczają się w wodzie niezależnie od siebie, w stosunku swych rozpuszczalności i ciśnień cząstkowych (str. 194). Gdyby powietrze było związkiem, rozpuszczałoby się jako całość i stosunek składników nie ulegałby zmianie. Tak samo gęstość powietrza jest ściśle taka, jaką znajdujemy przez obliczenie na podstawie znanych stosunków zawartości składników i ich gęstości. Wiadomo też że, gdy poddamy parowaniu skroplone powietrze w stosownem naczyniu, wówczas azot, jako ciecz łatwiej lotna, oddzieli się od tlenu. Gdy i tlen odparuje, pozostaną jako ciała stałe, skrzepnięte w tej niskiej temperaturze, dwutlenek węgla i woda. Nie znajdziemy w trakcie tego żadnego związku azotu z tlenem.

2. Stosunek objętości, w których oba gazy występują w powietrzu, nie jest tak prosty, jak to spotykamy w przypadku związków chemicznych. Stosunek ten bliski jest 4:1 lecz nie wynosi ściśle 4:1. Prócz tego, jak widzieliśmy nie jest on stały.

3. Składu ciężarowego powietrza niepodobna wyrazić wzorem chemicznym. Wynika stąd, że prawo, według którego skład chemicznych



związków można przedstawić przy pomocy całkowitych wielokrotności ciężarów atomowych (str. 159), nie da się zastosować do powietrza, wobec czego nie jest ono związkiem chemicznym.

Skład powietrza, które niewątpliwie jest mieszaniną jest zadziwiająco jednolity i stały. Powodem tego jest ciągle mieszanie się jego wskutek wiatrów. Niezmiennosc składu z roku na rok wynika stąd, że jakkolwiek procesy butwienia i palenia ustawicznie zużywają tlen i przysparzają bezwodnika węglowego, to znów z drugiej strony roślinność zużytkowuje nieustannie ostatni, a wytwarza pierwszy. Masa bezwodnika węglowego zawartego w atmosferze ziemskiej wynosi około 2,5 biliona ton, a przeto jest tak olbrzymią, że ilości dodane lub usunięte, przez działanie wyżej wymienionych czynników, są stosunkowo małe.

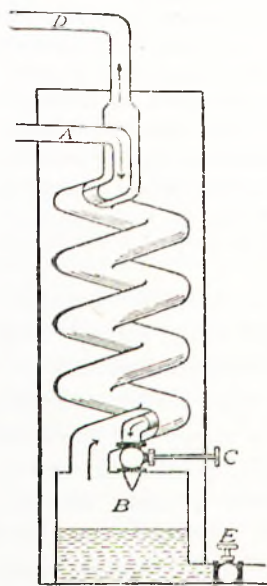
Gdybyśmy wyobrazili sobie według Grahama powietrze, rozdzielone według składników na warstwy, ułożone według gęstości, wszystkie pod ciśnieniem jednej atmosfery, otrzymalibyśmy następujący obraz: Na ziemi warstwa 12 cm wody, na niej 4 m dwutlenku węgla, potem 80 m argonu, na nim znowu 1,6 km tlenu i wreszcie 6,4 km. azotu.

**Skraplanie gazów.** Najwcześniejsze doświadczenia w tym kierunku przeprowadzał, o ile wiadomo, Northmore (1805), który skroplił chlor, chlorowódor i dwutlenek siarki. W r. 1823 chlor skroplony został ponownie przez Faradaya, a w tym samym roku Davy, którego asystentem był Faraday, skroplił chlorowódor. Faraday'owi udało się następnie otrzymać w stanie ciekłym inne gazy — dwutlenek siarki, siarkowódor, dwutlenek węgla, podtlenek azotu, cyan i amonjak. Jedynie próby skroplenia tlenu, wodoru i azotu nie powiodły się.

Metoda stosowa przez Faraday'a była nadzwyczaj prosta. Używał on rurki zgiętej w kształcie odwróconej litery *V* (*A*). W jednym ramieniu umieszczona była substancja, wytwarzająca gaz (ryc. 106). Potem zatapiało drugie ramię i umieszczano je w mieszaninie mrożącej. Gaz uwalniany zwyczajnie przez ogrzewanie, skraplał się pod własnym ciśnieniem w ramieniu oziębionem. Z pomocą przyrządów bardziej udoskonalonych, Cailletet i Pictet otrzymali równocześnie (w grudniu 1877) ciekły tlen. Pierwszy z nich otrzymał go w postaci mgły, drugi w postaci rozpylonych kropelek. W r. 1883 Wróblewski i Olszewski otrzymali tlen ciekły po raz pierwszy w większych ilościach. W tym samym mniej więcej czasie, Dewar opracował metodę otrzymywania ciekłego powietrza i tlenu na wielką skalę.

**Skraplanie powietrza.** Zasada skraplania gazów według metod, stosowanych obecnie, polega na tem, że jak z jednej strony gaz doskonały przy rozprężaniu się w próżni nie powinien się oziębiać, gdyż nie wykonuje żadnej pracy, tak z drugiej strony gazy zwyczajne ulegają wówczas nieznanemu oziębieniu. Praca, jaką podczas rozprężania wykonują, polega na przecwyciężaniu nieznacznej spójności między ich cząsteczkami (str. 100); pokonywanie tej siły spójności przy rozsuwaniu cząsteczek na znaczniejsze odległości odbywa się kosztem ciepła gazu. Ponieważ spójność wzrasta z obniżaniem temperatury, gdy przeto temperatura coraz niżej spada, wpływ rozprężania staje się coraz silniejszy.

Ciekłe powietrze wytwarzane dziś na wielką skalę<sup>1)</sup> służy jako źródło tlenu i azotu do celów przemysłu chemicznego. Powietrze, uwolnione od bezwodnika węglowego z pomocą wapna, ścieśnia się do 200 atmosfer, chłodząc zimną wodą, aby odjąć ciepło, powstające przy zgęszczaniu. Podczas tego skraplają się znaczne ilości wody, zawarte w powietrzu, ostatnie zaś ślady wody i bezwodnika węglowego usuwa się zapomocą stałego wodorotlenku sodowego. Tak oczyszczone powietrze wprowadza się do przyrządu skraplającego.



Ryc. 157. Skraplanie powietrza.

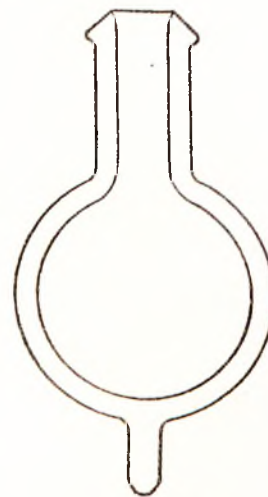
Przyrząd Hampson'a do skraplania służący, składa się z dwóch koncentrycznych rurek miedzianych (ryc. 157), długości około 130 m, zwiniętych gęsto w postaci walca i okrytych materiałem nieprzewodzącym, by odciąć dopływ ciepła. Sprężone powietrze dostaje się do wewnętrznej rurki A.

Na końcu rurki A znajduje się mały otwór, zamknięty wentylem C, przez który ścieśnione powietrze dostaje się do zamkniętego naczynia B. Tu rozpręża się ono nagle do ciśnienia 1 atmosfery i oziębia. Stąd dąży powietrze zewnętrzną rurką D do wylotu, znajdującego się na szczycie przyrządu. Powietrze, uchodzące zewnętrzną rurką, chłodzi powietrze ścieśnione w rurce środkowej. To znowu, rozprężając się w naczyniu B, staje się zimniejsze niż poprzednie, a powracając, jeszcze mocniej chłodzi powietrze w rurce środkowej. W końcu powietrze w tej rurce skrapla się i kroplami splywa do naczynia zamkniętego. W miarę

gromadzenia się nazewnątrz, wypuszcza się je od czasu do czasu, przez otwarcie wentyla E.

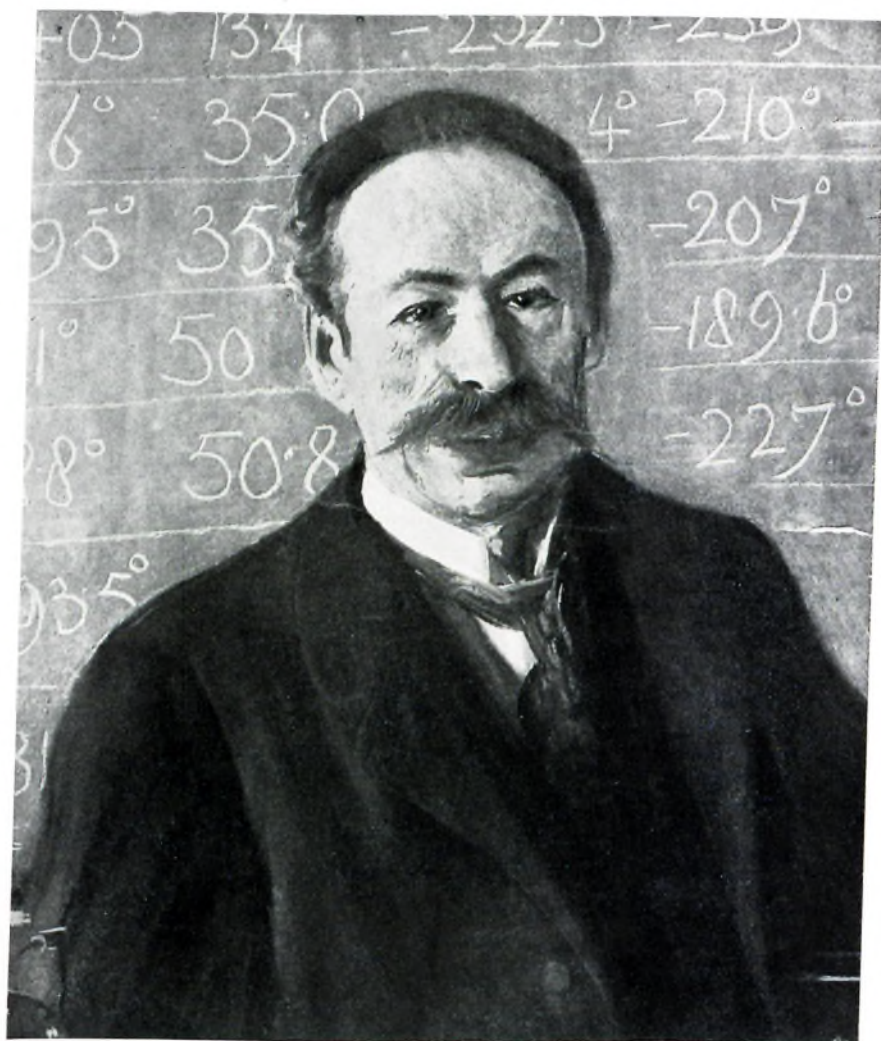
Ciekłe powietrze można przechowywać w naczyniach Dewar'a (ryc. 158). Przestrzeń między kolbą wewnętrzną a zewnętrzną wypompowuje się dokładnie tak, aby gaz nie przenosił ciepła z otoczenia do ciekłego powietrza. Wewnętrzna ściana zewnętrznej kolby bywa zazwyczaj srebrzona, by ciepło promieniste z otoczenia ulegało odbiciu. Na tej samej zasadzie oparte są powszechnie używane naczynia (termosy) do utrzymywania cieczy przez długi czas w stanie gorącym lub zimnym.

**Powietrze ciekłe.** Ciekłe powietrze nieważni skład zmienny zgodnie z tem, że azot (p. wrz.—196°) trudniej się skrapla, niż tlen (p. wrz.—182,5). Gdy zatem



Ryc. 158. Naczynie Dewara.

<sup>1)</sup> Chorzów, Mościce (przyp. tłum.).



KAROL OLSZEWSKI



ciekle powietrze paruje, pierwsze porcje gazu, które się ulatniają, stanowią prawie czysty azot. Otrzymywany w ten sposób azot służy do fabrykacji amoniaku w procesie Habera (str. 465) i do wytwarzania cyanamidu wapniowego. Gdy parowanie odbywa się dalej, otrzymuje się ciecz o zawartości 75% do 95% tlenu (por. str. 70). Ciecz ta zawiera również około 3% argonu i jest źródłem otrzymywania tego pierwiastka. Patrony, napelnione ziarnistym węglem drzewnym i bawełną, używane są w górnictwie po zamoczeniu w ciekłym tlenie, jako materiał wybuchowy.

#### G A Z Y S Z L A C H E T N E.

**Argon A.** Cavendish (1785) poszukiwał w powietrzu, poza znanymi sobie, innych jeszcze gazów w ten sposób, że dodawał do niego tlenu, przepuszczał wyładowania elektryczne, by tlen połączyć z azotem i absorbował końcowy produkt ( $\text{NO}_2$ ) w roztworze wodorotlenku potasowego. Tak postępując stwierdził, że pozostawało jeszcze tylko 0.8% nieczynnego gazu. Ponieważ otrzymana w ten sposób ilość gazu była mała, a spektroskop, z pomocą którego można wykryć nowy gaz nawet w małych ilościach, nie był jeszcze wynaleziony, Cavendish musiał zaprzestać dalszych badań.

W sto lat później Lord Rayleigh zauważył, że, podczas gdy tlen i inne gazy, sporządzone umyślnie z różnych materiałów, posiadają zawsze tę samą gęstość, — azot stanowi pod tym względem wyjątek. Litr azotu, otrzymanego z powietrza, i jak przypuszczano, czystego, ważył 1,2572 g. Tenże gaz wytworzony przez rozkład pięciu różnych związków, jak mocznik i pewne tlenki azotu, ważył średnio tylko 1,2505 g. Różnica, wynosząca blisko 7 mg, przewyższała znacznie błędy doświadczalne. To nasunęło przypuszczenie, że w azocie z powietrza znajduje się jakiś gaz cięższy. W r. 1894 udało się Ramsay'owi, po radzie w Rayleigh'em gaz ten wyodrębnić zapomocą wielokrotnego przepuszczania «azotu» nad ogrzanym magnezem, gdyż w ten sposób usunięty został istotnie azot w postaci azotku magnezu,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Pozostały gaz, stanowiący oko 1% całości, został nazwany *argonem* (gr., nieczynny), gdyż nie łączył się on z żadnym pierwiastkiem.

Argon posiada ciężar cząsteczkowy 39.9 (azot tylko 28), skroplony wrze w  $-186^\circ$  i krzepnie w  $-189.5^\circ$ . Używa się go do napelniania żarówek elektrycznych.

Ponieważ ciężar atomowy pierwiastka jest wielkością, wyrażającą stosunek, w jakim wchodzi on w połączenia, wynikałoby stąd, że argon, który nie łączy się z żadnym pierwiastkiem, nie posiada, ściśle mówiąc, ciężaru atomowego (str. 160, 170). Niezależnie od tego chodziło o stwierdzenie, czy na zasadzie własności fizycznych należy przyjąć, że cząsteczka argonu zawiera jeden, czy też więcej atomów.

Gdyby gazy składały się z kul doskonale sprężystych, jedyne zmiany, jakim cząsteczki gazu ulegałyby przy ogrzewaniu, dotyczyłyby szybkości ich ruchu postępowego. Obliczyć można, że podwyższenie temperatury jednego mola takiego gazu o  $1^\circ\text{C}$  wymagałoby 3 kaloryj w każdym przypadku. Otóż Regnault znalazł następujące (w kaloryjach) pojemności cieplne gazów w stałej objętości:



Tlen ( $O_2$ )	4.96	Dwutlenek węgla ( $CO_2$ )	7.56
Wodór ( $H_2$ )	4.82	Dwutlenek siarki ( $SO_2$ )	7.82
Azot ( $N_2$ )	3.82	Chloroform ( $CHCl_3$ )	16.55
Chlorowodór ( $HCl$ )	4.76	Alkohol ( $C_2H_6O$ )	18.70

Gazy te jak widzimy, nie są zbudowane zgodnie z powyższą hipotezą. Pewna ilość ciepła zużywa się na pracę wewnątrz cząsteczki wieloatomowej, a nadwyżki przytoczonych liczb ponad 3 kalorie wskazują, że praca śródcząsteczkowa wzrasta w miarę, gdy cząsteczki stają się coraz bardziej złożone. Z drugiej strony dla pary rtęci, która jest jednoatomowa otrzymuje się wartość ściśle 3 kal., co dowodzi, że w cząsteczkach rtęci nie zachodzi zużycie ciepła na zmiany śródcząsteczkowe. Stąd, skoro się okazało, że pojemność cieplna gramocząsteczki argonu wynosi także 3 kal., temsamem udowodniona została identyczność jego ciężaru cząsteczkowego i atomowego.

**Hel He.** W r. 1868 Lockyer zauważył w widmie protuberancji słonecznych pomarańczową linię, jakiej niedawał żaden z naówczas znanych ziemskich pierwiastków. Linja ta była tak znamienita, że przypisano ją istnieniu na słońcu nowego pierwiastka, który nazwano *helem* (gr. słońce), Ramsay, poszukując źródeł argonu, zbadał gaz, który otrzymał Hillebrand z uranitu, rudy uranu. Ze zdziwieniem stwierdził (1895), że gaz ten zawiera znaczny procent innego bardzo lekkiego gazu, którego widmo okazało się identyczne z widmem słonecznego helu. Ten sam gaz znaleziono także w bardzo małych ilościach w atmosferze. Ciężar cząsteczkowy helu jest 4.00, tak, że jest on tylko dwa razy gęstszy od wodoru. Był on ostatnim gazem, który skroplono (Onnes). Wrze w  $-268.7^\circ$  ( $3.3^\circ$  Abs.). Podobnie jak argon nie wchodzi on w związki chemiczne, a cząsteczka jego jest jednoatomowa. Niezwykła bierność chemiczna helu czyni z niego idealny gaz do napełniania balonów bez wszelkiego ryzyka zapalenia się, lub wybuchu, zdarzających się tak często przy użyciu wodoru. Hel znajduje się w drobnych ilościach we wszystkich gazach ziemnych i otrzymać go można stamtąd przez skroplenie reszty składników.

**Inne gazy szlachetne.** Gdy skroplony argon poddamy parowaniu, znajdziemy w parach ulatniających się najpierw wraz z helem, jeszcze inny gaz, *neon* (gr. nowy; c. cz. 20.2). Staranna destylacja cząstkowa pozostałej cieczy (patrz pod ropą), daje znowu dwa inne gazy, *krypton* (gr. ukryty; c. cz. 82,92) i *ksenon* (gr. obecny; c. cz. 130.2). Całkowita ilość tych czterech gazów wynosi jednak tylko 1 część na 80, a pozostałe 79 części stanowi czysty argon.

Ani jeden z tych gazów nie tworzy związków. Nie łączą się one nawet z sobą, jak to czyni większość pospolitych gazów np.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ . Ich cząsteczki są jednoatomowe np. Ne, Kr, Xe. Wartościowość w całej tej grupie jest zatem równa zero.

*Radon* (emanacja radowa p. str. 430), o ciężarze cząsteczkowym 222, należy również do rodziny gazów szlachetnych.

**Ćwiczenia.** 1. Czy usunięcie tlenu z powietrza na drodze rdzewienia żelaza dowodzi, że powietrze jest mieszaniną?

2. Jakie są rodniki azotynu sodowego i jakie są ich wartościowości? Uzasadnić nazwę.

3. W 25° C. powietrze pokojowe zawiera parę wodną o ciśnieniu cząstkowym 20 mm. Jaka jest wilgotność procentowa?

4. Jaki ciężar wody zawarty jest w m<sup>3</sup> powietrza, nasyconego parą wodną w 10° C.?

5. Powietrze w 18° trzeba było oziębic do 14°, aby się pokazała mgła lub rosa. Jaka jest wilgotność procentowa?

6. Dlaczego powietrze blisko ziemi ogrzane jest (przez słońce) do temperatury wyższej, niż powietrze w warstwach górnych?

7. Przedstawić metodę zupełnej analizy ilościowej powietrza.

8. Jaka jest wartościowość azotu w amoniaku NH<sub>3</sub> i w kwasie azotowym HNO<sub>3</sub>?

9. Próbka wilgotnego powietrza, zamkniętego nad wodą w 15° i 760 mm, zajmuje 15 cm<sup>3</sup>. Domieszano 20 cm<sup>3</sup> wodoru i mieszaninę doprowadzono do wybuchu. Nastąpiła kontrakcja objętości o 9.5 cm<sup>3</sup>. Jaka objętość tlenu zawierałaby próbka, gdyby odmierzone ją w stanie suchym w 0° i 760 mm?

10. Jaki ciężar amoniaku otrzyma się przy ogrzewaniu 10 g azotku magnezu z nadmiarem wody? Jaka byłaby normalność roztworu, gdybyśmy otrzymany amoniak rozpuścili w wodzie i rozcieńczyli do 500 cm<sup>3</sup>? Ile cm<sup>3</sup> 0.1 N kwasu solnego należałoby użyć do zobojętnienia 25 cm<sup>3</sup> takiego roztworu? Ile cm<sup>3</sup> 0.1 N kwasu siarkowego należałoby tu użyć?

11. Jaki jest ciężar argonu, zawartego w pustym pokoju, mierzącym 10x10x5 m w 20° i pod ciśnieniem 1 atmosfery (str. 453)?

12. Ksenon znajduje się w powietrzu w stosunku 1 obj. na 170 milionów objętości. Ile atomów ksenonu mieści się w 1 cm<sup>3</sup> powietrza w 0° i 760 mm?

13. Jakie są względne siły nośne wodoru i helu, użytych do balonów? Pominąć ciężar samego balonu.

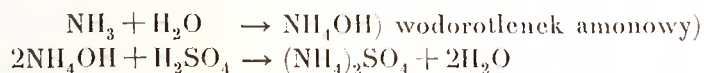
14. Lord Rayleigh znalazł (str. 461), że 1 litr atmosferycznego »azotu« w warunkach normalnych ważył 1.2572 g, podczas gdy 1 litr istotnie czystego azotu ważył tylko 1.2505 g. Przyjmując, że jedynym zanieczyszczeniem w pierwszej próbce jest wyłącznie argon o ciężarze at. 39.9, obliczyć z powyższych danych objętość argonu w 1 litrze »azotu« atmosferycznego.

## ROZDZIAŁ XXVIII.

### A M O N J A K.

Amonjak używany jest głównie w stanie skroplonym do chłodzenia; amonjak gazowy używany jest do wyrobu węglanu sodowego — związki zaś jego stosowane są jako nawozy i materiały wybuchowe.

**Wyrób.** Amonjak powstaje przy ogrzewaniu organicznych substancyj azotowych bez dostępu powietrza. Dawniej wyrabiano go przez suchą destylację odpadków kopyt, rogów i skóry. Roztwór gazu tak otrzymywanego nazywano »spiryтусem z rogów jelenich«. Przenikliwy zapach palących się piór, skóry lub włosów pochodzi częściowo od amonjaku, obecnego w uchodzących gazach. *Węgiel kamienny* zawiera znaczny procent substancyj azotowych, powstałych ze związków białkowych pierwotnych roślin. Dlatego podczas suchej destylacji węgla kamiennego w celu otrzymania gazu świetlnego, a jeszcze częściej koks, uzyskać można wiele amonjaku, przez płókanie wodą gazowych produktów destylacji. Roztwór wodny oddziela się od mazi, zobojętnia kwasem siarkowym, a po odparowaniu uzyskuje się sól, siarczan amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :



Destylacja węgla stanowi główne źródło amonjaku handlowego. W Stanach Zjednoczonych przed wojną wyrabiano prawie wszystek koks w prymitywnych piecach, kształtu uli, a uchodzące z węgla gazy, spalano bezużytecznie na miejscu. Od czasu wojny wyrabia się tam około 75% koks w piecach o racjonalnej budowie, która pozwala na wydzielenie całej ilości amonjaku i wielu produktów ubocznych. W Szkocji otrzymuje się wielkie ilości amonjaku obok oleju mineralnego, przez destylację lupków bitumicznych. Dawniej puszczano amonjak w powietrze, lecz silna, z braku taryfy ochronnej, konkurencja nafty amerykańskiej i kaukaskiej, zmusiła Szkotów do ekonomji. Dziś zysk ze sprzedaży siarczanu amonowego, pokrywa cały koszt wydobycia i destylacji lupków.

**Amonjak syntetyczny.** Najnowsza metoda otrzymywania amonjaku polega na bezpośrednim łączeniu azotu z wodorem.

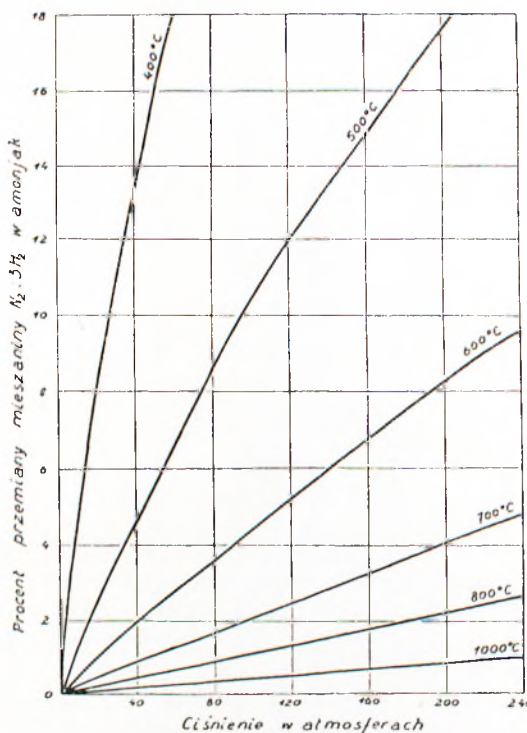
Przy opracowaniu tej reakcji na skalę fabryczną (*proces Habera*) napotkano na te same trudności, co przy otrzymywaniu trójtlenku siarki w procesie kontaktowym, lecz w formie znacznie spotęgowanej. Łączenie się gazów, jakkolwiek egzotermiczne:



przebiega w nieobecności stosownych katalizatorów niezmiernie wolno.

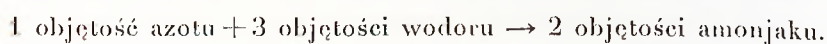
Przy użyciu środków kontaktowych takich, jak np. odpowiednia mieszanina żelaza i molibdenu, łączenie idzie znacznie szybciej. Ślady jednak innych gazów jak tlenek węgla lub siarkowodor muszą być jak najstarciej z mieszaniny reakcyjnej usunięte, gdyż działają one jako truciizny, niszczące lub zmniejszające aktywność środków kontaktowych.

Reakcja jest odwracalna i o wiele mniej zupełna, niż łączenie się dwutlenku siarki z tlenem w podobnych warunkach. Ponieważ reakcja na prawo przebiega z wydzielaniem ciepła, więc podwyższenie temperatury sprzyja reakcji odwrotnej (prawo Vant Hoff'a, str. 257), czyli wydajność amonjaku w mieszaninie, odpowiadającej stanowi równowagi, staje się ze wzrostem temperatury coraz mniejsza. Tak np. procent gazów, który się łączy na amonjak, w mieszaninie 1 obj. azotu i 3 obj. wodoru, pod ciśnieniem 1 atmosfery, wynosi w 200°, 15,3%; w 300°, 2,2%; w 500°, 0,13%; w 1000°, 0,004%.



Ryc. 159.

Przewaga reakcji odwrotnej, czyli rosnąca z temperaturą dążność amonjaku do rozkładu, wyklucza w procesie Habera dobre wydajności amonjaku w temperaturach wysokich, w niskich zaś temperaturach łączenie się nawet w obecności katalizatorów jest zbyt wolne. Szczęśliwym trafem możemy poprawić sprawę przez zastosowanie innego ogólnego prawa, mianowicie zasady Le Chatelier'a (str. 259). Z równania reakcji wynika, że łączenie się azotu z wodorem na amonjak odbywa się ze zmniejszeniem objętości:

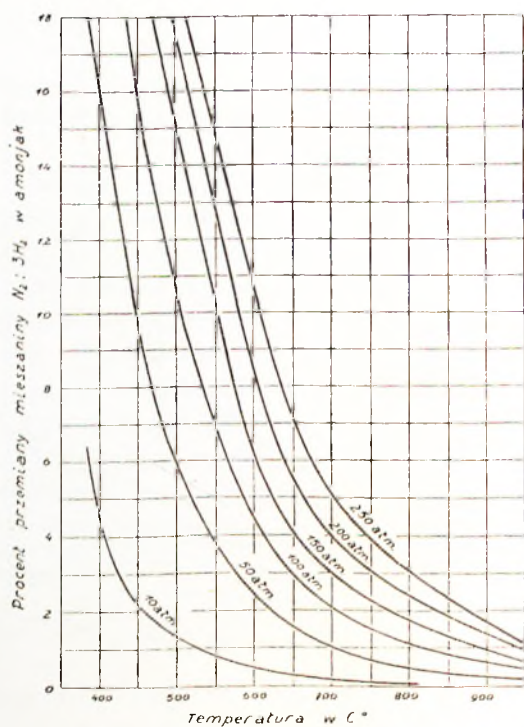




Wynika stąd, że wzrost ciśnienia sprzyjać musi reakcji wiązania pierwiastków. W istocie wydajność amonjaku w mieszaninie, odpowiadającej stanowi równowagi, pod ciśnieniem 200 atmosfer, wynosi: w 200°, 86%; w 500°, 17,6%; w 600°, 8,2%; w 1000°, 0,9%.

Pozostaje jeszcze kwestja szybkości reakcji. Otóż szybkość reakcji spada raptownie wraz z obniżeniem temperatury (porównaj str. 257) i nie udało się dotąd spreparować katalizatora tak czynnego, by szybkość łączenia się w temperaturach, znacznie niższych od 530°, wystarczała do celów przemysłowych. A zatem wydajność 14% amonjaku stanowi maksimum tego, co można dziś osiągnąć.

**Opis otrzymywania amonjaku metodą Habera.** Wodór, potrzebny do reakcji, może być otrzymany, jako produkt uboczny jednego z procesów elektrolitycznych (str. 208), lub przez działanie pary wodnej na żelazo (str. 107), lub wresz-



Ryc. 160.

Otrzymany amonjak służy w czasie pokoju głównie do wyrobu nawozów sztucznych, jak np. siarczan amonowy. W czasie wojny jednak bardziej naglące jest zapotrzebowanie amonjaku do wyrobu materiałów wybuchowych. Z amonjaku bowiem przez stosowne utlenienie (p. str. 485) wytwarza się dziś kwas azotowy, niezbędny do fabrykacji materiałów wybuchowych. Przez zobojętnienie kwasu azotowego amonjakiem, powstaje azotan amonowy. Mieszaniny tej soli z trójnitrotoluenem, używano masowo

z gazu wodnego po starannem jego oczyszczeniu. Otrzymywanie czystego wodoru jest najkosztowniejszą częścią całego procesu. Azot otrzymuje się z ciekłego powietrza. Po usunięciu wszystkich zanieczyszczeń szkodliwych dla katalizatora, przepuszcza się mieszaninę reakcyjną pod wysokim ciśnieniem przez naczynie, zawierające katalizator. Tworzy je bomba ze specjalnej stali, wytrzymałej na wysokie ciśnienie. Mimochodem nadmieniamy, że wybuchy bomb, nie posiadających dostatecznej wytrzymałości, wywołały już wiele nieszczęśliwych wypadków. Po przejściu mieszaniny reakcyjnej przez katalizator, amonjak usuwa się przez oziębienie lub pochłonięcie w wodzie. Pozostały azot i wodór dodaje się do nowej mieszaniny reakcyjnej.

podczas Wielkiej Wojny, jako środka gwałtownie wybuchowego zwanego *amatolem*.

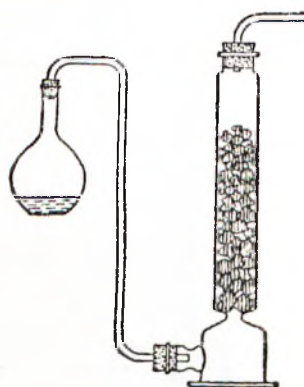
Syntetyczny amonjak może być również otrzymywany drogą procesu cyjanamidowego (Rozdz. XXXVII). Bez tych dwóch procesów Niemcy nie byłyby w stanie prowadzić Wielkiej Wojny dłużej, niż 1 rok. Po odcięciu dowozu azotanów z zagranicy (saletra chilijska), jedynym dostępnym źródłem amonjaku był przemysł koksowniczy, lecz źródło to było już wyczerpane do ostateczności. W państwach sprzymierzonych proces Habera nie wyszedł podczas wojny poza stadium prób doświadczalnych.

Całkowita produkcja fabryczna amonjaku metodą Habera osiągnęła w r. 1920 nie mniej, niż 1½ miliona ton (przeliczonych na siarczan amonowy). Dane co do wiązania azotu atmosferycznego zobacz ryc. 203.

Proces Habera został po raz pierwszy opracowany w r. 1904 przez Haber'a i Le Rossignol'a, a następnie rozwinęty do olbrzymich rozmiarów przez badeńską fabrykę aniliny i sody w Opawie w Niemczech, jako źródło »azotu wiązane-go« do celów wojennych. Eksperci towarzystw »Allied Chemical Company« i »Fixed Nitrogen Laboratory« ulepszyli potem proces Habera, a ostatnimi czasy uzyskano znacznie wydajniejsze katalizatory (przez redukcję mieszaniny tlenku żelazowego, glinowego i potasowego).

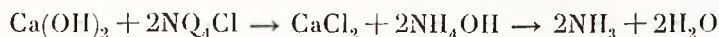
Gdyby udało się opracować metodę syntezy amonjaku na skalę fabryczną przy zastosowaniu jeszcze wyższych ciśnień np. 1000 atmosfer, można by wówczas oczywiście osiągnąć jeszcze wyższą wydajność. W tym kierunku poszedł francuski *proces Claude'a*, wątpliwe jednak, czy dotąd udało mu się przezwyciężyć trudności mechaniczne.

Jak wielkie są te trudności, świadczy choćby taki szczegół, że wodór pod ciśnieniem 150 atmosfer przenika w temperaturze 600° przez grube blachy żelazne, jak woda w temperaturze 20° przez bibułę sączka. Komory reakcyjne muszą więc być zbudowane ze specjalnych stopów stalowych, nieprzenikliwych. Ze względu na niebezpieczeństwa eksplozji, plan takich instalacji musi przewidywać strefę bezpieczeństwa znacznych rozmiarów.



Ryc. 161.

**Otrzymywanie laboratoryjne.** W laboratorium najłatwiej otrzymać amonjak przez ogrzewanie soli amonowej np. chlorku ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) lub siarczanu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  z wapnem gaszonym:

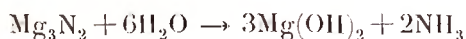


Wodorotlenek amonowy, powstający przez wymianę podwójną, ulega natychmiastowemu rozkładowi. By uwolnić gaz od pary wodnej, przepuszcza się go przez wieżę, wypełnioną kawałkami wapna palonego  $\text{CaO}$  (ryc. 161).

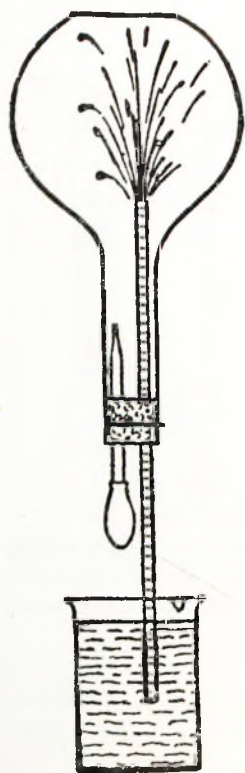
Niekiedy wytwarza się amonjak przez ogrzewanie handlowej wody amonjalkalnej (aqua ammonia), susząc gaz jak wyżej.

Skroplony amonjak można nabyć w małych żelaznych butelkach i w tej postaci stanowi dogodne źródło, gdy zachodzi potrzeba użycia większych ilości gazu.

Interesujący jest też wspomniany wyżej (str. 452) sposób wywiązywania amoniaku przez hydrolizę azotków:



**Własności fizyczne.** Amoniak jest gazem bezbarwnym o mydlanym smaku i bardzo ostrej woni. Gęstość jego zgodnie z wzorem  $\text{NH}_3$  wskazuje, że jest dwa razy lżejszy od powietrza. Daje się łatwo skropić, wrze przy  $33,5^\circ$ . W  $10^\circ$  ciekły amoniak posiada prężność 6 atmosfer. Gaz ten niezmiernie łatwo rozpuszcza się w wodzie (1 obj. wody rozpuszcza w  $0^\circ$  1300 obj.  $\text{NH}_3$ ). Roztwór 35% nosi w handlu nazwę amoniaku stężonego.



Ryc. 162.

Niezwykłe wielką rozpuszczalność amoniaku w wodzie, można zademonstrować w doświadczeniu z »fontanną« (ryc. 162). Kolbę wypełnia się amoniakiem przez wyparcie powietrza dołem. Długa rurka zamknięta jest u dołu kawałkiem gumy i ściskaczem (nie uwidocznionym). Wkraplacz zawiera wodę i zamknięty jest u wylotu woskiem. Kilka kropeł wody, wpryskniętej do kolby przez naciśnięcie ściskacza, rozpuszcza naraz tak wiele gazu, że woda po otwarciu ściskacza wpada do wnętrza fontanny.

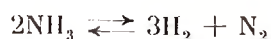
Przy starannem wykonaniu, kolba napelnia się wodą zupełnie.

Amoniak skroplony ma zastosowanie *do chłodzenia*. Parowanie amoniaku przy  $-33^\circ$  pochłania 330 kal. na 1 gram. Z innych pospolitych cieczy, tylko woda, posiada większe ciepło parowania. Wielka wartość ciepła parowania w obu wypadkach wynika stąd, że obie substancje mają małe ciężary cząsteczkowe, obie są zasocjowane (str. 339), a rozkład cząsteczek złożonych, przy zamianie w parę pochłania również ciepło. Chcąc zestalić 1 g wody przy  $0^\circ$  trzeba odjąć jej 79 kal. A zatem 1 g skroplonego amoniaku przy zamianie w parę, może zestalić 4 g wody. Ryc. 163 przedstawia schematycznie urządzenie oziębiarki. Pompa F tłoczy amoniak gazowy, pobierany ze zbiornika, napelnionego amoniakiem ciekłym, rurą E do węzownicy, umieszczonej w kadzi AB. Zimna woda, przepływając przez tę kadź, unosi ciepło wytworzone przy ściskaniu i skraplaniu gazu. Ciekły amoniak przecieka z wolna przez kurek G do węzownicy dolnej i tu wyparowuje. Podczas tego odciąga ciepło 30%owem roztworowi wodnemu chlorku wapniowego. Oziębiona solanka opuszcza kadź dolną przy D, wchodzi do kadzi (nieuwidocznionej), w której zanurzone są wiadra z wodą, przeznaczoną do zestalenia, poczem wraca do C. Gdy zamierzone jest chłodzenie składów mięsa, wówczas rozprowadza się zimną solankę rurami po od-

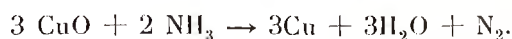


nośnych salach. Oziębiarki buduje się z żelaza, gdyż na miedź i mosiądz amonjak działa gryząco.

**Własności chemiczne.** Amonjak, jak widzieliśmy, jest *niezbyt trwały*; rozkłada się szybko i prawie zupełnie w 700°. Wyladowania iskrowe z cewki indukcyjnej (temp. około 2.000°), wywołują również rozkład zupełny, tak, że próbka gazu, zamknięta nad rtęcią (ryc. 164), po długotrwałych wyladowaniach podwaja swą objętość. Na każde 2 cząsteczki, powstają 4 nowe:

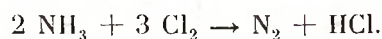


Wiele tlenków, przy ogrzewaniu w strumieniu amonjaku ulega *redukcji* np.:

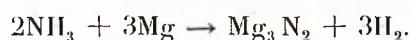


W czystym tlenie (nie w powietrzu) amonjak pali się, dając azot i parę wodną. W powietrzu ciepło zużywa się nie tylko na rozkład amonjaku, ale i ogrzewanie azotu atmosferycznego. Wywołuje to ciągle rozpraszanie się ciepła, wytwarzanego przez reakcję, dzięki czemu nie mogą być zachowane warunki, potrzebne do palenia się (str. 81).

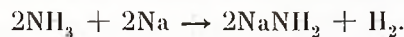
*Chlor* i brom (para) łączą się z wodorem amonjaku i uwalniają azot:



Przy ogrzewaniu *metali*, zdolnych do łączenia się z azotem, w strumieniu gazowego amonjaku, uwalniają się wodór. Magnez daje przytem azotek magnezu:



Sód zaś i potas dają amidy (związki zawierające grupę  $\text{NH}_2$ ) np. amid sodu:



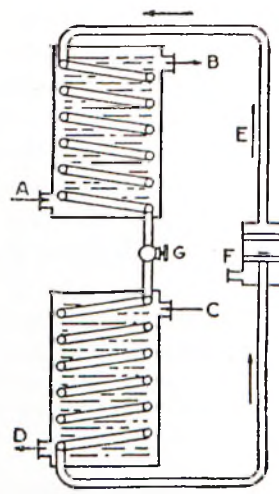
Ważną własność jej amonjaku jest to, że *łączy się on z kwasami* na sole amonowe. W niskich temperaturach amonjak *łączy się także z wodą* na wodorotlenek amonowy  $\text{NH}_4(\text{OH})$  i tlenek amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ . Są to ciała barwy białej, topiące się w temperaturze około  $-80^\circ$ , w zwykłych temperaturach nietrwale tak, że jedyną postacią wodorotlenku amonowego, zdatną do użytku, jest roztwór amonjaku w dużym nadmiarze wody:



**Wodorotlenek amonowy.** Substancja ta, jak widać ze wzoru, jest *zasadą*. Tworzy jon  $\text{OH}^-$  wspólny wszystkim zasadom



Ryc. 164.



Ryc. 163.



i  $\text{NH}_4^+$ , jon amonowy, występujący także we wspomnianych już solach amonowych. Jest to jon dodatni, złożony, grający rolę jonu pierwiastka metalicznego, jednowartościowego, jak  $\text{Na}^+$  lub  $\text{K}^+$ .

Wodorotlenek amonowy jako zasada, co prawda dość słaba (mało zjonizowany), zmienia barwę lakmusu na niebieską, jest śliski w dotknięciu, smak ma charakterystyczny mydlany i wchodzi w podwójną wymianę z kwasami, zobojętniając je:



Sole otrzymane przez odparowanie są identyczne z solami, powstałymi przez bezpośrednie połączenie się amonjaku z kwasami.

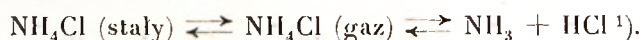
Wodorotlenek amonowy ma, jak wiadomo, zastosowanie jako »lotna zasada« dzięki temu, że rozkłada się na składniki lotne ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), w przeciwieństwie do innych alkaliów ( $\text{NaOH}$  i t. d.) nielotnych. Własność tę wykorzystano w laboratoryjnej metodzie wyrabiania amonjaku (str. 467).

Roztwór wodny amonjaku ma także zastosowanie w *gospodarstwie domowym* do zmiękczenia wody, przy praniu i czyszczeniu tłustych plam.

**Sole amonowe.** Wszystkie sole są w roztworach wodnych silnie zjonizowane, dając  $\text{NH}_4^+$  jako jon dodatni:



Sole suche, podczas ogrzewania w rurze, rozkładają się. Niektóre z nich dają przytem amonjak i kwas. Gdy ostatni jest lotny, cała sól przechodzi w stan gazowy. Kwas i amonjak łączą się ponownie na stałą sól, gdy ich pary zetkną się z zimniejszemi częściami rury (sublimacja, str. 333).



Pod tym względem różnią się sole amonowe od soli metali typowych, gdyż z wyjątkiem soli rtęciowych większość nie daje się łatwo i całkowicie zamienić w stan gazowy. Zastosowanie chlorku amonowego do *lutowania* polega na dysocjacji soli pod wpływem żaru kolby, przyczem uwolniony chlorowódór działa na tlenki, okrywające powierzchnię metalu lutowanego.

Niektóre sole amonowe, np. azotyny (str. 452), nie dają amonjaku przy ogrzewaniu (p. także podtlenek azotu i dwuchromian amonowy). Substancje białkowate (np. żelatyna) wydzielają natomiast przy ogrzewaniu amonjak. Uwalnianie amonjaku nie dowodzi przeto jeszcze, że substancja jest solą amonową.

*Próba rozpoznawcza* na sole amonowe polega na ogrzewaniu ich w stanie

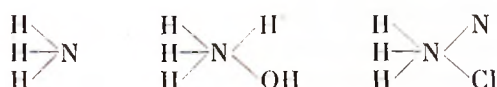
<sup>1)</sup> Stwierdzono doświadczalnie, że dokładnie wysuszone  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$  nie łączą się ze sobą (str. 205), jak również, że dokładnie wysuszony chlorek amonowy, zamieniony w parę nie podlega dysocjacji, a gęstość pary odpowiada w zupełności wzorowi  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

suchym, lub w roztworze wodnym z zasadą, przyczem daje się czuć woń amonjaku:



W roztworze, dążność jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$  do połączenia się na słabo zjonizowany wodorotlenek amonowy jest czynnikiem, wywołującym przesunięcie innych równowag. Zasada działania jest tu podobna, jak w procesie zobojętnienia.

W amonjaku azot jest trójwartościowy, w solach zaś wydaje się być pięciwartościowy:

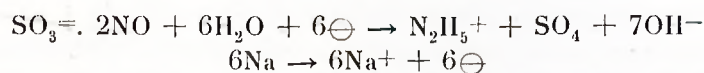


Twierdzenie, że azot w solach amonowych wydaje się być pięciwartościowy, wymaga wyjaśnienia, by student nie sądził błędnie, że przy łączeniu się amonjaku z chlorowodem zachodzi zmiana wartościowości azotu jak przy procesach utleniania. Prawda, że wzór  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pisze się zazwyczaj w ten sposób, by wskazać, że atom azotu związany jest z pięcioma oddzielnymi atomami jednowartościowymi, lecz 4 z nich są atomami pierwiastka dodatniego (wodór), piąty zaś pierwiastka ujemnego (chlor). Jakkolwiek więc arytmetyczna suma wartościowości azotu wynosi 5, algebraicznie jednak suma wynosi  $-4+1-3$ .

Innymi słowy azot w chlorku amonowym występuje jako pierwiastek trójwartościowy ujemny, jak w samym amonjaku i żaden proces utleniania lub redukcji tu nie zachodzi.

#### HYDRAZYNA, KWAS AZOTOWODOROWY, HYDROKSYLAMINA.

**Hydrazyna  $\text{N}_2\text{H}_4$ .** Wodny roztwór wodzianu hydrazyny (poprawnie mówiąc w o d o r o t l e n k u, jak wykażemy niżej), można otrzymać w następujący sposób. Tlenek azotu  $\text{NO}$  łączy się z siarczynem potasowym na związek cząsteczkowy (p. str. 479, 481) o wzorze  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$ . Ten redukuje się w wodnym roztworze ortęcią sodu, t. zn. płynnym stopem sodu i rtęci, w którym tylko sól jest czynny. W celu sformułowania, zachodzących tu dość zawiłych, reakcyj utlenienia i redukcji, zastosujemy metodę jonowo-elektronową (str. 359).



Dodając:  $\text{SO}_3^{=} \cdot 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 6\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{=} + 7\text{OH}^-$   
Równanie pełne:  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{NaOH} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Tę samą substancję o wiele łatwiej otrzymać z pewnych organicznych związków. Przy destylacji wodzianu hydrazyny z tlenkiem baru, wydziela się hydrazyna:

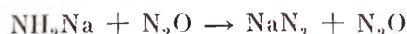


Hydrazyna jest cieczą bezbarwną, dymiącą w wilgotnym powietrzu, przyczem tworzy znowu wodzian. Krzepnie w  $1,4^\circ$  i wrze w  $113,5^\circ$ . Ze wzoru

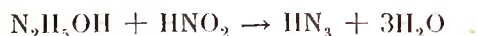
strukturalnego hydrazyny  $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$  wynika, że pozostaje ona w takim stosunku do amonjaku, jak woda do wody utlenionej.

Wodzian hydrazyny  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  krzepnie przy ca.  $-40^\circ$ , wrze w  $118,5^\circ$  i może być destylowany bez rozkładu. Jej wodny roztwór działa *zasadowo*, wobec czego wodzian występuje tu w części przynajmniej, jako wodorotlenek  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ , dający przy zobojętnieniu sole.

**Kwas azotowodorowy (azoimid)  $\text{HN}_3$ .** Gdy nad amidem sodu, ogrzany do temp.  $200^\circ$ , przypuszczamy podtlenek azotu  $\text{N}_2\text{O}$ , tworzy się oprócz wody azotek sodu nielotny:



Rozcieńczony roztwór wolnego kwasu otrzymać można, destylując sól ołowią z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Taki sam roztwór uzyskać można, działając zimnym kwasem azotowym na zimny roztwór wodny wodzianu hydrazyny:



Po kilkakrotnej destylacji daje się wreszcie otrzymać czysty kwas. Wrze on przy  $37^\circ$ . Czysty kwas azotowodorowy rozkłada się wybuchowo na azot i wodór z wydzielaniem znacznej ilości ciepła, dlatego też otrzymywanie połączone jest ze znacznym niebezpieczeństwem. Kwas posiada woń, przypominającą chlorowodór, a jego sól sodowa ma smak chlorku sodowego. Sól srebra jest w wodzie nierozpuszczalna. Jednowartościowy rodnik  $\text{N}_3$  posiada zatem własności podobne, do jednowartościowego rodnika  $\text{Cl}$ . Kwas ten jest nieco mocniejszy i silniej zjonizowany, niż kwas octowy. Metale czynne np. magnez rugują wodór z jego roztworów. Zobojętnia on wodorotlenek amonowy i wodzian hydrazyny, dając sole  $\text{NH}_4\text{N}_3$  i  $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ . Azotek ołowiu  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  wchodzi w użycie zamiast piorunianu rtęciowego przy wyrobie splenek.

Ścisły wzór kwasu azotowodorowego budzi wątpliwości. Możliwe są 2 wzory strukturalne:



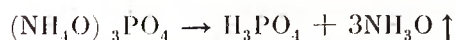
**Hydroksylamina  $\text{NH}_3\text{O}$ .** Substancja ta podobnie jak amonjak i hydrazyna łączy się z wodą, dając zasadę o wzorze  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{OH}$ . Przez dodanie mocnego kwasu, otrzymuje się sole jak chlorowodorek hydroksylaminy. Ten chlorowodorek właśnie jest jednym z produktów, powstających przy redukcji rozcieńczonego kwasu azotowego działaniem cyny i rozcieńczonego kwasu solnego. Do napisania równania reakcji użyjemy znowu metody jonowo-elektronowej:



Przy bardziej posuniętej redukcji kwasu azotowego, tworzy się tu także nieco chlorku amonowego. Chcąc uzyskać czysty chlorowoderek hydroksylaminy, strącamy jony cynawe siarkowodorem, jako siarczek, i przesącz odparowujemy dosucha. Z suchej pozostałości wyciągamy alkoholem chlorowoderek hydroksylaminy, a wreszcie otrzymany roztwór alkoholowy odparowujemy znów do sucha. Chlorowoderek jest solą białą krystaliczną.

Wyższą wydajność (80%) uzyskać można, umieszczając 50%-wy kwas siarkowy (lub 25% HCl) w komorze elektrolitycznej, której katodę tworzy zbiornik rtęciowy, lub mały kawałek pokrytego rtęcią ołowiu. Puszczaemy następnie z rurki, skierowanej wylotem na powierzchnię katody, bardzo wolny strumień kwasu azotowego. Otrzymanie dobrej wydajności wymaga chłodzenia elektrolitu i wysokiej gęstości prądu, przez zastosowanie dostatecznie małej powierzchni rtęci. Równanie reakcji jest zasadniczo takie samo jak wyżej.

Bezwodną hydroksylaminę najłatwiej otrzymać przez ogrzewanie ortofosforanu hydroksylaminy pod zmniejszonym ciśnieniem.



Hydroksylamina jest ciałem stałym, białym, topi się w 33° i wrze przy 58° pod ciśnieniem 22 mm. Już poniżej punktu topnienia (powyżej 15°) zaczyna się rozkładać i wybucha przy 130° lub poniżej. Pod względem chemicznym hydroksylamina podobna jest do amonjaku. Z wodą łączy się na zasadę, która reaguje z kwasami, jest jednak mniej czynna od wodorotlenku amonowego. Jest ona środkiem redukującym, czynniejszym od amonjaku i wydziela srebro z roztworu azotanu srebra. Sposób łączenia się jej z kwasami wskazuje, że cząsteczka hydroksylaminy jest nienasycona, wobec czego przyjmuje się, że azot w niej zawarty jest trójwartościowy:



**Związki chlorowcowe azotu.** Gdy na roztwór chlorku amonowego działamy nadmiarem chloru, tworzą się krople oleistej cieczy, *trójchlorku azotu*:  $3\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NCl}_3 + 4\text{HCl}$  Jest to związek niezwykle wybuchowy. Rozkłada się na azot i chlor, wydzielając wielkie ilości ciepła.

Gdy roztwór jodu w jodku potasowym, zaczniemy dodawać do wody amonjakałnej powstaje brązowy osad. Ma on w zwykłej temperaturze skład  $\text{NH}_3 \cdot \text{NJ}_3$  i nazywa się zazwyczaj *jodkiem azotu*. W stanie wilgotnym dość bierny, po wyschnięciu już za dotknięciem pióra wybucha gwałtownie, rozkładając się na swe składniki chemiczne.

*Ćwiczenia.* 1. Dlaczego nie można suszyć amonjaku stężonym kwasem siarkowym, lub pięciotlenkiem fosforu?

2. Ile gramów wody w 0° można zestalić (str. 468), odejmując wodzie ciepło, potrzebne do wyparowania 50g amonjaku ciekłego?



3. Ile gramów amonjaku znajduje się w 1 litrze »stężonego amonjaku« (str. 177)?
4. Jakie jony tworzy wodzian hydrazyny?  
Wyrazić (str. 312) zobojętnienie tej zasady kwasem siarkowym.
5. W jaki sposób rozdzielić można mieszaninę tlenu i amonjaku?
6. Przeprowadzić klasyfikację (str. 206) reakcyj: (a) azotku z wodą (str. 468) i (b) chloru z chlorkiem amonowym (str. 473); reakcyj przy ogrzewaniu: (c) azotynu amonowego (str. 452) i (d) chlorku amonowego (str. 470).
7. Dlaczego amonjak nie pali się w powietrzu (str. 469)?
8. Jakie substancje zawiera roztwór wodorotlenku amonowego?  
Co się dzieje, gdy roztwór ogrzewamy? Sformułować układ.
9. Jaki procent mieszaniny  $N_2$  i  $3H_2$  ulegnie zamianie na amonjak po osiągnięciu równowagi w temperaturze  $500^\circ$  i 120 atm. ciśnienia? Jakie są ciśnienia cząstkowe amonjaku, azotu i wodoru w mieszaninie w stanie równowagi! Użyć wykresu ryc. 159.
10. Ile procentowo wynosi przemiana w tej samej mieszaninie w  $500^\circ$  i 60 atmosferach? Jakie są ciśnienia cząstkowe  $NH_3$ ,  $N_2$  i  $H_2$ ?
11. W jaki sposób wykres na ryc. 160 może być otrzymany z wykresu na ryc. 159.
12. Dlaczego suszymy amonjak wapnem palonem, a nie chlorkiem wapniowym?
13. Dlaczego hydrazynę i hydroksylaminę destylujemy pod zmniejszonym ciśnieniem?

## ROZDZIAŁ XXIX.

### TLENKI I KWASY TLENOWE AZOTU.

Nazwy i wzory tlenków i kwasów tlenowych azotu są następujące:

Podtlenek azotu	$N_2O$	←	Kwas podazotawy	$H_2N_2O_2$
Tlenek azotu	$NO$			
Bezwodnik azotawy	$N_2O_3$	↔	Kwas azotawy	$HNO_2$
Dwutlenek azotu	$2NO_2$	↔	$N_2O_4$	
Bezwodnik azotowy	$N_2O_5$	↔	Kwas azotowy	$HNO_3$

Wszystkie tlenki są związkami endotermicznymi (str. 235), lecz z wyjątkiem trzeciego i ostatniego są stosunkowo trwale. Kwasy, po odjęciu składników wody, dają tlenki umieszczone obok (str. 143). Bezwodniki natomiast, z wyjątkiem podtlenku azotu dają z wodą kwasy. Wszystkie te substancje otrzymać można pośrednio lub bezpośrednio z kwasu azotowego, bezwodnik azotowy przez odjęcie wody, inne przez redukcję. Zajmiemy się przeto najpierw kwasem azotowym i jego pochodniami.

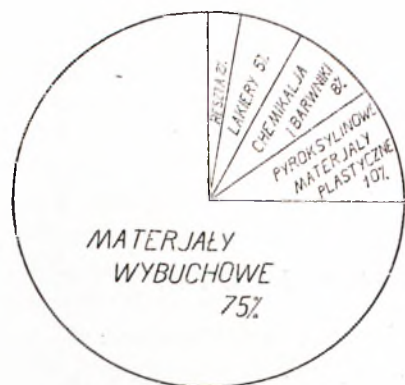
#### KWAS AZOTOWY. $HNO_3$

Kwasu azotowego używa się w wielkich ilościach do wyrobu materiałów wybuchowych, jak bawełna strzelnicza, kwas pikrynowy i T. N. T. <sup>1)</sup>, materiałów plastycznych, jak celluloid, oraz rozlicznych środków aptecznych i barwników (p. ryc. 165). Azotany mają olbrzymie zastosowanie, jako środki nawozowe (Rozdz. XXXIX).

**Źródła.** Azotan sodu, czyli saletra chilijska (caliche) występuje głównie w bezdeszczowej krainie, na pograniczu Chile i Peru. Pokłady grubości około 1.5 m i na 3.2 km szerokie, ciągną się na 320 km; zawartość saletry waha się w granicach 20% do 60%. Oczyszczanie polega na przekrystalizowaniu. Azo-

<sup>1)</sup> Techniczny skrót trójnitrotoluenu (przyp. tłum.).

tan potasowy, czyli saletra bengalska wykwita z ziemi w okolicy miast Indyj i Persji, oraz innych wschodnich krajów. Powstaje przez utlenienie odpadków zwierzęcych przy współdziałaniu bakterij azotowych. Potaż i wapno, zawarte w ziemi, dają z temi produktami utlenienia azotu, azotan potasowy i wapniowy. Wodny wyciąg takiej ziemi traktuje się popiołem drzewnym, zawierającym potaż  $K_2CO_3$ . Stracony w ten sposób węgiel wapniowy opada na dno, poczem czystą cieczą zlewa się i odparowuje. Znaleziono, że organiczne związki azotowe, zawarte pierwotnie w guanie, wartościowym nawozie, uległy w niektórych przypadkach zamianie na azotany pod wpływem bakterij azotowych.



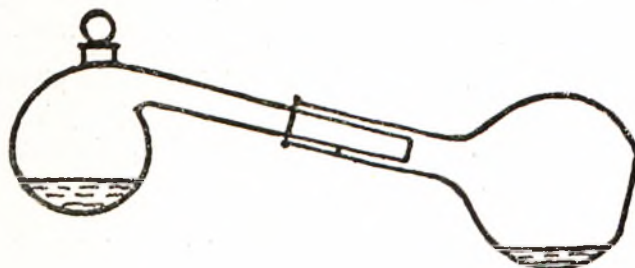
Ryc. 165.  
Materiały wybuchowe.

Przy otrzymywaniu kwasu azotowego z azotanu sodowego, miesza się sól ze stężonym kwasem siarkowym w retortach żelaznych i łagodnie ogrzewa, w celu wypędzenia kwasu azotowego (por. str. 405). Kwaśny siarczan sodowy pozostaje w retorcie:



Uchodzące pary skrapla się w szklanych rurach (chłodzonych wodą) i gromadzi się kwas w naczyniach kamionkowych. Kwas siarkowy (p. wrz.  $330^{\circ}$ ) ma tu zastosowanie dzięki temu, że jest trudniej lotny, niż kwas azotowy, wobec czego przy otrzymywaniu tylko ten ostatni odparowuje. Kwas azotowy wrze w  $86^{\circ}$  (760 mm), lecz dla uniknięcia strat wskutek rozkładu (p. niżej) stosuje się niższą temperaturę wrzenia przez obniżenie ciśnienia w całym przyrządzie.

W pracowni stosuje się tę samą reakcję, jednak bez obniżenia ciśnienia (ryc. 166).



Ryc. 166.  
Laboratoryjne otrzymywanie kwasu azotowego.

Zużytkowanie pozostałego z powyższego procesu kwaśnego siarczanu sodowego przedstawia znaczną trudność, a wobec oczywistej doniosłości ekonomicznej tej sprawy, poświęcono jej w ostatnich latach wiele uwagi. W analogicznym procesie otrzymywania chlorowodoru, można podwyższyć temperaturę aż do



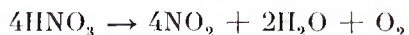
IGNACY MOŚCICKI



punktu, w którym kwaśny siarczan reaguje z drugą porcją chlorku sodowego, dając siarczan obojętny (str. 200). Tutaj natomiast tego drugiego stadium nie można należyście przeprowadzić, z powodu rozkładu kwasu azotowego w temperaturach wyższych. Dla uniknięcia strat olbrzymich ilości kwasu siarkowego, pozostałego w kwaśnym siarczanie, opracowano stopniowo różne sposoby użytkowania tego materiału, jak to objaśnia dołączony wykres ryc. 167.

**Własności fizyczne.** Czysty kwas azotowy (100%  $\text{HNO}_3$ ) jest cieczą bezbarwną, ruchliwą (c. wl. 1.52 g), wrzącą w  $86^\circ$  i krzepnącą na ciało stałe, białe (p. top.  $-47^\circ$ ). Jego pary przy zetknięciu się z powietrzem wilgotnym silnie dymią (por. str. 199). Wodny roztwór, zawierający 68% substancji, wrze w  $120.5^\circ$ , mimo że czysty kwas, czysta woda i wszystkie inne mieszaniny wrzą w temperaturach niższych. Ten 68% kwas azotowy o stałym punkcie wrzenia (str. 204) tworzy «stężony kwas» handlowy (c. wl. 1.41 g).

**Własności chemiczne.** 1. Podobnie jak kwas chlorowy i inne kwasy tlenowe chlorowców, tak samo kwas azotowy najtrwalszy jest w roztworach wodnych. Czysty (100%) rozkłada się podczas destylacji



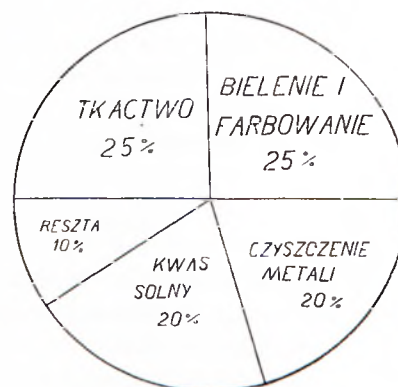
lecz nie wybuchowo, jak kwas chlorowy. Destylat jest zabarwiony brunatno od rozpuszczonego dwutlenku azotu  $\text{NO}_2$  («dymiący» kwas azotowy). Po parokrotnej destylacji pozostaje w końcu kwas 68% zmieszany z 32% wody, powstałej przy rozkładzie. Kwas o stałym punkcie wrzenia tworzy się zatem zarówno z bardziej, jak i mniej stężonych kwasów.

«Dymiący» kwas azotowy ma barwę brunatną i zawiera znaczne ilości rozpuszczonego dwutlenku azotu. Otrzymuje się go przez destylację kwasu z drobną ilością skrobi, która redukuje część kwasu azotowego i uwalnia w ten sposób więcej dwutlenku, niżby się go utworzyło przez samą destylację.

2. Kwas azotowy po rozpuszczeniu w wodzie ulega silnej jonizacji, jest przeto *kwasem mocnym*. Przy reakcjach z wodotlenkami i tlenkami tworzy azotany.

Gdy nalejemy czystego kwasu azotowego (p. wrz.  $86^\circ$ ) na bezwodnik fosforowy, ostatni łączy się ze składnikami wody, a przy destylacji mieszaniny otrzymujemy *bezwodnik azotowy*:  $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \uparrow + 2\text{HPO}_3$ . Bezwodnik jest białym ciałem stałym, topiącym się w  $30^\circ$  i wrzącym w  $45^\circ$ . Łączy się energicznie z wodą na kwas azotowy. Rozkłada się samorzutnie na dwutlenek azotu i tlen:  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ .

Podobnie jak nietrwale kwasy tlenowe chlorowców, tak samo kwas azotowy jest *środkiem utleniającym*, nawet po rozcieńczeniu wodą. Różnorodność



Ryc. 167. Rozdział kwaśnego siarczanu sodowego w przemyśle.

jednak produktów, jakie daje przy rozkładaniu poza redukcją, wymaga osobnego zajęcia się tą własnością (p. str. 485).

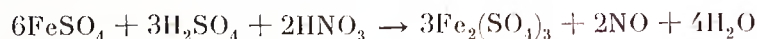
5. Kwas azotowy reaguje energicznie z wieloma związkami węgla, dając *pochodne nitrowe*. Wiele z nich posiada znaczenie, jako materiały wybuchowe. Otrzymywanie ich i własności omówimy w osobnym rozdziale (Rozdz. XLIV).

6. Kwas azotowy wytwarza w zetknięciu z białkami np. skórą lub wełną, substancje barwy jasnożółtej, znane jako *kwasy ksantoproteinowe*. Dlatego kwas azotowy barwi tkaniny wełniane na żółto. Reakcji tej używa się jako jednej z prób rozpoznawczych na substancje białkowe.

**Azotany.** Wszystkie azotany pierwiastków metalicznych są mniej lub więcej łatwo rozpuszczalne w wodzie. Przy ogrzewaniu rozkładają się w trojaki sposób (p. str. 481, 488, 490). Poszczególne azotany, jak azotan sodu i potasu, opisane są na innym miejscu.

#### TLENEK AZOTU I DWUTLENEK AZOTU.

**Otrzymywanie tlenku azotu NO.** Aby otrzymać czysty tlenek azotu, dodajemy kwasu azotowego do wrzącego roztworu siarczanu żelazawego w rozcieńczonym kwasie siarkowym:



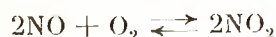
Reakcji tej używa się także do oznaczania ilości kwasu azotowego w roztworze, lub ilości azotanów w mieszaninie, przyczem mierzy się objętość wydzielonego tlenku azotu.

Tlenek azotu można również otrzymać przez działanie dostatecznie rozcieńzonego kwasu azotowego (c. wł. 1. 2) na miedź (p. str. 486). Jest to najdogodniejsza metoda otrzymywania tlenku azotu w pracowni (p. także str. 483).

**Własności tlenku azotu.** Tlenek azotu jest gazem bezbarwnym. Zestályony topi się w  $-161^\circ$ , ciekły wrze w  $-153.6^\circ$ . W wodzie mało się rozpuszcza. Z gęstości w stanie gazowym wynika wzór NO i nawet w niskich temperaturach nie wykazuje on dążności do tworzenia polimerów, jak np.  $\text{N}_2\text{O}_2$ .

Tlenek azotu jest wśród tlenków azotu najbardziej trwały. Żywo palący się fosfor pali się w nim nadal, uwalniając azot. Paląca się siarka i zapalona świeca gasną w atmosferze NO.

Tlenek azotu posiada dwie charakterystyczne własności chemiczne. Łączy się bezpośrednio z tlenem na zimno, dając czerwono-brunatny dwutlenek azotu:



Ten sam produkt otrzymamy, wprowadzając tlenek azotu do ogrzanego stężonego kwasu azotowego:



Tworzy on również nietrwale związki z pewną liczbą soli, a związek jego z siarczanem żelazawym  $\text{FeNO}\cdot\text{SO}_4$  utrzymuje się w zimnym roztworze i posiada brunatną barwę. NO jest częścią dodatniego jonu  $\text{FeNO}^{++}$  i wędruje wraz z nim (Manchot).

Na tem opiera się czuła *reakcja rozpoznawcza kwasu azotowego*, gdyż siarczan żelazawy najpierw redukuje kwas azotowy na tlenek azotu, poczem, będąc w nadmiarze, łączy się z tlenkiem azotu, dając brunatne zabarwienie. Substancję, która, jak mniemamy, zawiera azotan, mieszamy ze stężonym roztworem siarczanu żelazawego i dolewamy do próbówki stężonego kwasu siarkowego tak, by spływał on z wolna po ścianie i utworzył na spodzie osobną warstwę (ryc. 168). W miejscu zetknięcia się obu warstw, kwas siarkowy uwalnia kwas azotowy, ten znów ulega redukcji, poczem tworzy się związek cząsteczkowy i daje się zauważyć w tem miejscu brunatna cienka warstwa. Nawet gdy ilość azotanu jest bardzo mała, brunatny pierścień wyraźnie jest widzialny przez kontrast z obydwoma bezbarwnymi warstwami.

**Związki cząsteczkowe.** Gdy substancje powstałe z połączenia się dwóch związków posiadają wyraźną dążność do rozpadu na pierwotne związki i wykazują raczej własności owych składników, niż swoje własne, zwiemy je często *związkami cząsteczkowymi*. Tak np. powyższa substancja  $\text{FeNO}\cdot\text{SO}_4$  oddaje z powrotem tlenek azotu przy ogrzewaniu. Podobnie wodziany (str. 144) powstają przez połączenie się soli lub innych substancyj z wodą i rozkładają się w większości przypadków przy rozpuszczeniu. Sole podwójne (str. 298), których znamy bardzo wiele, jak siarczan żelazawo-amonowy  $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , posiadają ten sam charakter. Są one trwałe jedynie w stanie stałym. Istnieją także związki soli z amonjakiem (p. miedź i srebro) i z tlenkiem węgla CO np. chlorku miedziawego.

Nazwa związków cząsteczkowych opiera się na przypuszczeniu, że w tych związkach cząsteczki składników zachowują w pewnym stopniu swą indywidualność i dlatego skłonne są do uwolnienia się. Tak z grubsza wyjaśniamy fakt, że zachowanie się związków cząsteczkowych jest takie, jak ich składników. Próbuje się tu temsamem wyodrębnić związki cząsteczkowe od takich, jak węgiel wapniowy i pięciochlorek fosforu. Pierwszy można otrzymać z połączenia się  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$  lecz zazwyczaj zachowuje się on raczej, jako złożony z rodników  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{CO}_3^-$ . Drugi (str. 168) dysocjuje na  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  lecz z wodą daje kwas fosforowy (porównaj str. 203), wywodzący się od pięciochlorku. Odróżnienie powyższe ma jednak raczej wartość praktyczną, niż teoretyczną, gdyż istnieją wszystkie stopniowania w zachowaniu się związków cząsteczkowych. Jest ono użyteczne, poprostu jako środek pomocniczy, mający na celu grupowanie i zapamiętywanie pewnych faktów.

Odróżnianie związków cząsteczkowych od związków zwyczajnych ma dalej swoje usprawiedliwienie w fakcie, że składniki związków cząsteczkowych wy-



Ryc. 168.  
Próba na  
kwas  
azotowy.



dają się często nasyczone (str. 123) i nie posiadają już więcej wartościowości, zdolnej do przyłączenia nowego materiału. W  $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}_2$  wszystkie zwykle wartościowości są już nasyczone. Mimo to sól ta tworzy jeszcze wodziany  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  z wodą  $\text{H}_2\text{O}^{\text{II}}$ , która jest również związkami nasycionymi. A zatem pojęcie związków cząsteczkowych kryje w sobie myśl o pewnym rodzaju ubocznej wartościowości, czyli wartościowości cząsteczek.  $\text{FeSO}_4$  np. tworzy  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i w każdym z tych związków z jedną cząsteczką  $\text{FeSO}_4$  wiąże się jeszcze siedem innych cząsteczek. Siarczany innych dwuwartościowych metali, jak miedzi i magnezu, tworzą związki cząsteczkowe tej samej natury.

Jak już w ciągu powyższej dyskusji zauważono, niemożliwą jest rzeczą przeprowadzić ostrą linię graniczną między związkami cząsteczkowymi i związkami typu zwykłego. Wszelkie próby robione w tym kierunku, bez względu na to na jakiej podstawie opierają odróżnienie, prowadzą do czysto dowolnych rozgraniczeń, nie wytrzymujących ścisłej analizy. Rozważmy np. trzy substancje: siarczan miedziowy pięciowodny, chlorek amonowy i węglan wapniowy. Pierwszy z nich uchodzi we wszystkich niemal podręcznikach chemii za związek cząsteczkowy, drugi mniej więcej równie często zaliczany bywa do pierwszej jak i drugiej grupy, a trzeci, praktycznie zawsze, uważany bywa za związek zwykłego typu. Tymczasem badanie wykazuje, że związki te mają szereg podobnych własności. Wszystkie trzy dadzą się rozłożyć na prostsze swe składniki, albo przez ogrzewanie, albo przez dostatecznie wielkie zmniejszenie ciśnienia cząstkowego ich lotnych składników. Równowaga dysocjacji węglanu wapniowego jest właściwie ściśle analogiczna do równowagi wodzianu siarczanu miedziowego, jak wykażemy to szczegółowo w dalszych rozdziałach. Nadto tlenek wapniowy i dwutlenek węgla są związkami nasycionymi zupełnie w tym samym znaczeniu, jak są nimi siarczan miedziowy i woda. Można by sądzić, że zachowanie się węglanu wapniowego w roztworze wodnym, gdzie oczywiście istnieją jony  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{CO}_3^{=}$  jest różne od zachowania się niebieskiego siarczanu miedziowego, w którego roztworze przyjmuje się tylko jony  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{SO}_4$ . Istnieją jednak ważne dowody, że jon, który w roztworze niebieskiej soli zwiemy dla prostoty zwyczajnie jodem—miedziowym, jest w istocie uwodnionym jonem miedziowym  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x^{++}$ , a uwzględnianie tego faktu umieszcza pięciowodny siarczan miedziowy bezpośrednio w tym samym rzędzie, co dwie inne substancje, których jony złożone można przedstawić wzorami  $\text{H}(\text{NH}_4)^+$  i  $\text{O}(\text{CO}_2)^{=}$ .

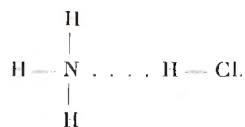
Jest to jeden z wielu wypadków w chemii, w których uważamy podział substancji lub reakcji na różne grupy za dogodny, choć nie możemy przeprowadzić ścisłego rozgraniczenia między temi grupami. Tak np. związki polarne przechodzą stopniowo w związki niepolarne (str. 441), metale w niemetale, mocne elektrolity w słabe (str. 294) i t. d.

Fakt, że w żadnym z powyższych przypadków granica nie daje się ściśle określić, nie zmniejsza użyteczności podziału. Ułatwia nam zrozumienie tego punktu ilustracja wzięta z dziedziny leżącej poza chemią. Gdyby proszono nas o opis kontynentu Europy, zaczęlibyśmy zapewne od wymienienia różnych krajów, jak Francja i Niemcy. Każdy posiada dostatecznie jasne pojęcie, co te nazwy oznaczają, użyteczne więc jest (w istocie praktycznie niezbędnym) posługiwać się nimi przy każdym szczegółowym opisie, jakkolwiek punkt widzenia obierzemy. Jeśli jednak spróbujemy ustalić logiczną granicę między Francją i Niemcami, napotkamy na trudność, która napróżno dręczyła ludzką od wieków. Niema nie dającej się zakwestjonować linii, gdzie francuska przewaga logicznie się kończy, a niemiecka logicznie zaczyna; mieszkańcy strefy granicznej przechodzą stopniowo i prawie niedostrzegalnie pod względem rasy i języka z jednej grupy do drugiej. Niedorzecznością byłoby jednak zaprzeczać, na tej tylko podstawie faktu istnienia Francji i Niemiec, jako dwóch całości o odrębnym charakterze. Tak samo nikomu nie przychodzi na



myśl porzucenie dogodnego podziału roku na cztery pory, dlatego tylko, że zdarzają się dnie zimowe na wiosnę i na odwrót. Pamiętając o tem wszystkim, widzimy, że chemik ma zupełną słuszość, używając terminów takich, jak metale i niemetały, wartościowość główna i uboczna i t. d., jako środków pomocniczych do rozklasyfikowania nauki, choć niezawsze pojedynczy wypadek da się umieścić z d e c y d o w a n i e w jednej grupie lub drugiej.

Wielu chemików uważa chlorek amonowy za związek, w którym dwa prostsze składniki związane są tylko wartościowością uboczną (czyli pomocniczą). Tę pomocniczą wartościowość zaznacza się zazwyczaj linią kreskowaną w przeciwieństwie do linii pełnej, używanej do wyrażenia wartościowości głównej, a zgodnie z tem należy przyjąć dla chlorku amonowego wzór następujący:

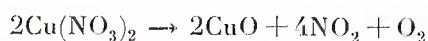


Według teorii rozwiniętej przez Wernera, istnieje granica dla liczby wartościowości głównej i ubocznej, które atom może ujawniać. Granica ta zwie się liczbą koordynacyjną i określa maksymalną liczbę atomów rodników lub grup cząsteczkowych (niezależnie od ich wartościowości), które dany atom centralny może bezpośrednio związać. W przypadku atomu azotu, liczba koordynacyjna wynosi cztery, a ponieważ niepodobna wykryć jakiegokolwiek różnicy w zachowaniu się czterech atomów wodoru w  $\text{NH}_4\text{Cl}$  musimy przyjąć, że powinowactwo chloru rozdziela się równo na całą grupę, wobec czego logiczniej będzie napisać wzór w następujący sposób:



Pojęcie liczby koordynacyjnej oddało, jak to dalej wykażemy (Rozdz. L, LI) cenne usługi przy badaniu zachowania się zespolonych związków metali np. chromu i kobaltu.

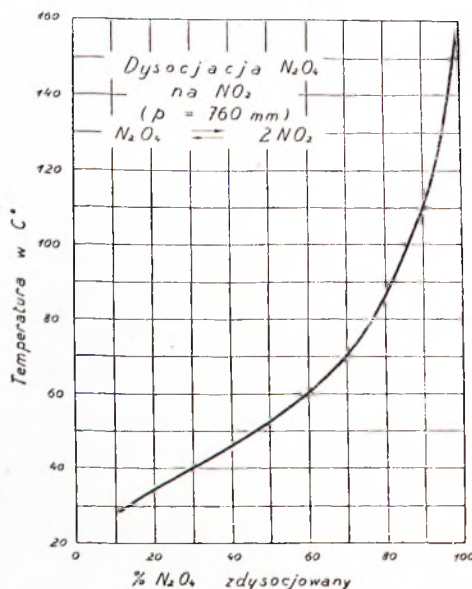
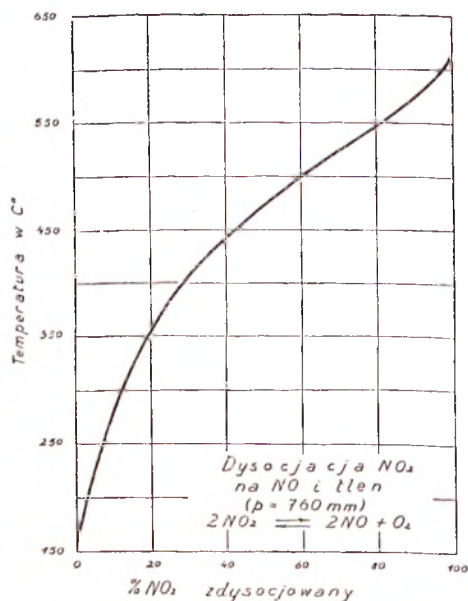
**Otrzymywanie dwutlenku azotu  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_5$ .** Substancja ta uwalnia się przy ogrzewaniu pewnych azotanów, jak azotan ołowiu i miedzi:



Azotany metali, znajdujących się w szeregu napięciowym (str. 117) ponad rtęcią, pozostawiają przy tym rozkładzie tlenek metalu. Azotany rtęci i metali od rtęci w dół, pozostawiają sam metal. Gdy produkt gazowy przepuszczać będziemy przez rurkę *U*, zanurzoną w mieszaninie oziębiającej, dwutlenek azotu skrapla się na jasnożółtą ciecz (p. wrz.  $22^{\circ}$ ; p. t.  $-9.3^{\circ}$ ) a tlen przechodzi niezmienny.

Dwutlenek azotu można też otrzymać przez bezpośrednie łączenie się tlenku azotu z tlenem lub przez utlenienie tlenku azotu stężonym kwasem azotowym (str. 478). Stanowi on ponadto prawie wyłączny produkt działania stężonego kwasu azotowego na miedź (p. str. 486). Gdyby się nawet w pierwszym stadium utworzyło nieco tlenku azotu, uległby on utlenieniu na dwutlenek azotu przy przejściu przez stężony kwas azotowy.

**Własności dwutlenku azotu.** Najbardziej uderzającą własnością tego gazu jest jego ciemnobrunatna barwa w wyższej temperaturze, a bladożółta w niższej. Gęstość brunatnego gazu w 156° odpowiada wzorowi  $\text{NO}_2$ , żółtego w 22°  $\text{N}_2\text{O}_4$ . W temperaturach pośrednich istnieją w stanie równowagi mieszaniny obu rodzajów cząsteczek (p. ryc. 169). Pomiar obniżenia temperatury krzepnięcia (p. str. 270), jakie wywołuje dwutlenek, rozpuszczony w kwasie octo-

Ryc. 169. Dysocjacja  $\text{N}_2\text{O}_4$  w  $\text{NO}_2$ .Ryc. 170. Dysocjacja  $\text{NO}_2$  na  $\text{NO}$  i tlen.

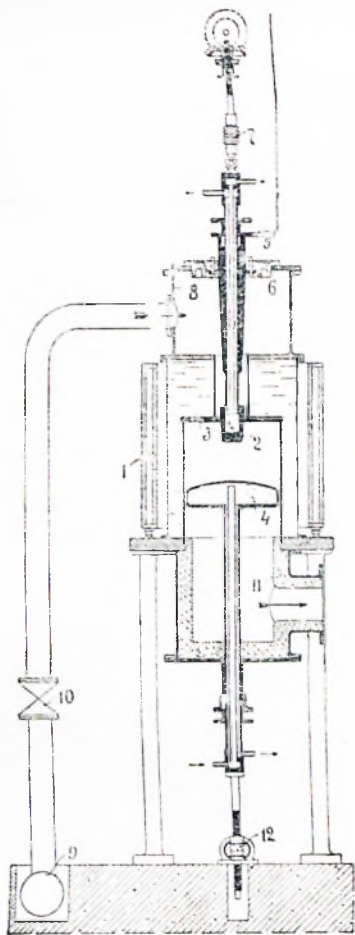
wym lodowatym, daje ciężar cząsteczkowy 92, wobec czego w roztworze i temperaturze poniżej temperatury krzepnięcia kwasu octowego (poniżej 17°), substancja istnieje wyłącznie jako  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Gdy temperatura przekroczy 156° podczas przepuszczania gazu przez gorącą rurę, brunatna barwa zaczyna znikać i tworzy się tlenek azotu obok tlenu. Całkowity rozkład zachodzi jednak powyżej 600° (p. ryc. 170). Przy oziębianiu gaz przechodzi przez te same stopnie w kierunku odwrotnym, od gazu brunatnego do jasnożółtego:

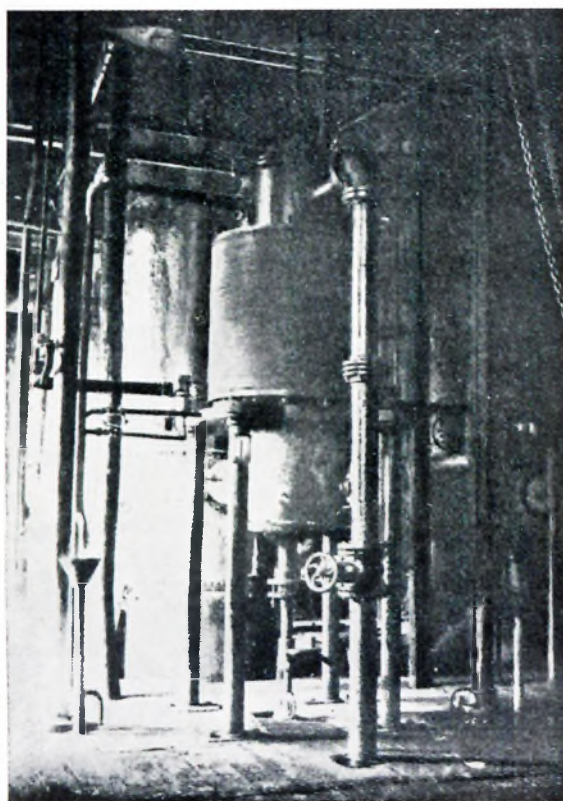


Ponieważ dwutlenek azotu oddaje tlen wolny znacznie łatwiej, niż tlenek azotu, fosfor pali się w nim łatwo; świeca natomiast gaśnie. Dzięki zdolności utleniającej bywa on niekiedy używany do bielienia mąki.

Najbardziej interesującą własnością dwutlenku azotu jest jego działanie na wodę. Dwutlenek posiada skład pośredni między bezwodnikiem azotowym  $\text{N}_2\text{O}_3$ , a bezwodnikiem azotowym  $\text{N}_2\text{O}_5$  (wyraźnie to ilustruje forma polime-



Przekrój



Widok ogólny

PIECE ELEKTRYCZNE SYSTEMU I. MOŚCICKIEGO DO SYNTEZY TLENKU AZOTU Z POWIETRZA





WIEŻE ABSORBCYJNE W MOŚCICACH

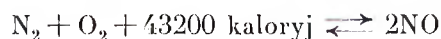


ryczna  $N_2O_4$ ), to też przy rozpuszczeniu w zimnej wodzie daje oba kwasy, azotawy i azotowy:  $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$ . W obecności zasady powstaje trwała mieszanina azotynu i azotanu (por. str. 366). Jeśli jednak woda nie jest dostatecznie chłodzona, nietrwały kwas azotawy rozkłada się zaraz na kwas azotowy i tlenek azotu, wobec czego ostatecznie otrzymujemy:



W razie obecności nadmiaru tlenu, NO przechodzi w  $NO_2$ , a ten daje nową ilość kwasu azotowego. Ten szereg reakcyj odgrywa ważną rolę przy wytwarzaniu kwasu azotowego z azotu atmosferycznego (p. najbliższy ustęp).

**Wiązanie azotu atmosferycznego.** Tlen i azot nie posiadają naturalnej dążności do łączenia się w temperaturach zwyczajnych, lecz raczej przeciwnie, związki ich usiłują rozpaść się z wydzieleniem ciepła. Dopiero wysoka temperatura może dostarczyć potrzebnej do łączenia się tych pierwiastków energii. Nawet wówczas jednak łączenie zachodzi zaledwie w ilości 1% mieszaniny w  $2000^\circ$ , a 5% w  $3000^\circ$ :



Należy podkreślić, że wydajność NO wzrasta z podwyższeniem temperatury, ponieważ powstanie NO jest reakcją endotermiczną (Prawo Van't Hoff'a str. 257). Mimo skąpej wydajności nawet w najlepszych warunkach, opracowano ze względu na ograniczony zapas naturalnych azotanów metody, stosowane obecnie z powodzeniem do przeprowadzenia syntezy NO na skalę fabryczną. W użyciu jest kilka metod<sup>1)</sup>, a wszystkie stosują tanią energję wodno-elektryczną.

W procesie *Birkeland'a-Eyde'go* (ryc. 171) stosowanym w Notodden i innych miejscowościach Norwegji, poddaje się łuk elektryczny, wytwarzany między elektrodami węglowymi, działaniu potężnego elektromagnesu, dzięki czemu wyładowanie elektryczne przybiera postać tarczy płomiennej, o średnicy 1—1,5 m. Rycina przedstawia przekrój poprzeczny przestrzeni, wypełnionej łukiem elektrycznym. W środku widać przekrój elektrody węglowej. Powietrze przedmuchiwane przez płomień, daje mieszaninę gazów, zawierających około 1% NO. Po przejściu przez płomień gazy raptownie się ochładzają, a powstały tlenek azotu NO łączy się z nadmiarem tlenu na  $NO_2$ . Powietrze, za-

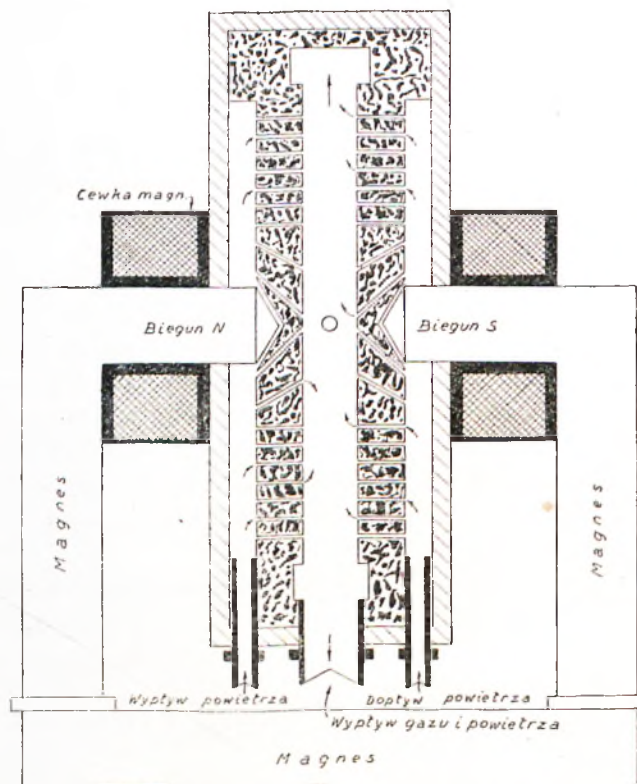
<sup>1)</sup> I. Mościcki był jednym z pierwszych w Europie, którzy nie tylko podjęli zagadnienie wiązania azotu atmosferycznego, lecz zarazem zdołali je technicznie zadawałajaco rozwiązać. W sposób zupełnie samodzielny, opracował Mościcki metodę wytwarzania tlenu azotu z tlenu i azotu atmosferycznego w piecu elektrycznym swego pomysłu. Wielka fabryka w Chippis w Szwajcarji, zbudowana przez Mościckiego, wyprodukowała jego metodą w r. 1910, pierwszą na świecie cysternę stężonego kwasu azotowego z powietrza. Pod tym względem przewyższyła ona konkurencyjną fabrykę Birkelanda, która naówczas wytwarzała zaledwie sole kwasu azotowego i nieco rozcieńczonego kwasu. Fabryka w Chippis pokrywała podczas Wojny Światowej całe zapotrzebowanie Szwajcarji na stężony kwas azotowy.

W r. 1920 założył Mościcki w Jaworznie fabrykę »Azot« do wytwarzania związków azotowych opracowanemi przez siebie metodami (przyp. tłum.).

wierające  $\text{NO}_2$  przechodzi następnie przez wieże absorbujące, wewnątrz których ścieka woda. Tu zachodzą reakcje, opisane w poprzednim ustępie, i powstaje wodny roztwór kwasu azotowego. W czasie pokoju kwas azotowy zobojętnia się wodorotlenkiem wapniowym (wapno gaszone):



Powstaje azotan wapniowy, sól bardzo łatwo rozpuszczalna, używana jako nawóz. Podczas wojny kwas zagęszcza się, poczem służy on do wyrobu materiałów wybuchowych.



Ryc. 171. Wiązanie azotu metodą Birkeland'a-Eydeg'o.

*Proces Schönherra*, używany w pewnych fabrykach w Norwegji, stosuje wyładowania w rurze długiej na 7 m (ryc. 172). Słup powietrza przechodzący przez rurę wiruje i w ten sposób każda jego część wystawiona zostaje na wyładowanie.

*Proces Paulinga*, używany we Włoszech i Austrii stosuje powietrze przegrzane i odmienne urządzenie do wyładowań elektrycznych. Zasada zachowana jest jednak ta sama, co w poprzednich metodach.

Całkowita wytwórczość fabryk, używających procesów łukowych, wynosiła w r. 1920 300000 ton (obliczonych jako azotan wapniowy).

**Kwas azotowy z amonjaku.** Podczas wielkiej wojny rozwinęła się na wielką skalę zwłaszcza w Niemczech fabrykacja kwasu azotowego metodą utleniania amonjaku (Ostwald). Gazowy amonjak w obecności powietrza i właściwego katalizatora, ulega utlenieniu z utworzeniem tlenków azotu i pary wodnej. Tlenki azotu absorbują się w wodzie, dając rozcieńczony kwas azotowy. Ten ostatni można zagęścić w razie potrzeby lub zobojętnić zasadą w celu otrzymania azotanów, mających zastosowanie bądź jako materiały wybuchowe (azotan amonowy), bądź też jako nawozy sztuczne (azotan wapniowy).

Jako katalizatora używa się niemal wyłącznie siatki platynowej. Mieszanicę amonjaku i powietrza, wzbogaconego w tlen, przepuszcza się przez jedną lub więcej warstw takiej siatki, ogrzanej elektrycznie do  $650^{\circ}$ — $670^{\circ}$  w celu zapoczątkowania reakcji, i utrzymującej się nadal w tej temperaturze kosztem ciepła spalania amonjaku. Zachodzącą tu reakcję można przedstawić w równaniu:

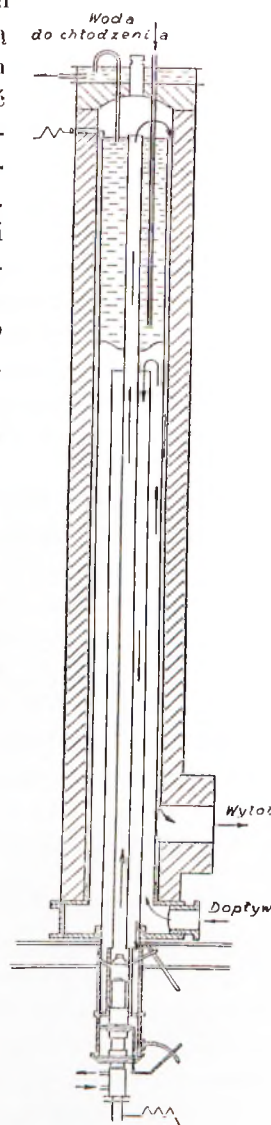


Tlen obecny w nadmiarze przemienia NO w  $\text{NO}_2$ , w miarę jak wychodzące gazy stygną. O ile jednak reakcja nie jest bardzo dokładnie wyregulowana, wydajność tlenków azotu obniża się bądź skutkiem niepełnego spalania amonjaku, bądź też skutkiem dysocjacji NO na azot i tlen (p. str. 483). Czas zetknięcia się z katalizatorem nie może trwać zbyt długo, gdyż wówczas drugi efekt będzie znaczny. Przy zachowaniu należytych środków ostrożności otrzymuje się wydajność przemiany 90—95%. Katalizator musi być chroniony przed zatruciem przez staranne oczyszczanie gazów, zwłaszcza z nielotnych zanieczyszczeń, jak cząstki pyłu, które zatykają siatkę i sprawiają, że staje się ona nieczynną.

Nowa siatka platynowa jest zupełnie gładka i w istocie niezbyt wydajna jako katalizator. Gdy jest jednak przez jakiś czas w użyciu, wygląd jej pod mikroskopem przedstawia się całkiem odmiennie. Ma nadal wygląd metalicznej platyny, lecz powierzchnia jej pokryta jest obecnie małymi kraterami, a wydajność wzrasta. Przy należytem obchodzeniu się i ochranianiu siatek przed zatruciem, dwie siatki, każda o powierzchni  $0,1 \text{ m}^2$ , wystarczyć mogą trzy miesiące lub dłużej, przy produkcji 1,5-1,8 tony 100% kwasu azotowego w ciągu 24 godzin.

#### UTLENIAJĄCE DZIAŁANIE KWASU AZOTOWEGO.

Gdy kwas azotowy oddaje tlen jakiejś substancji, wówczas sam ulega redukcji. Stąd zależnie od okoliczności będziemy mówić o utlenieniu kwasem azotowym lub o jego redukcji.



Ryc. 172. Wiązanie azotu metodą Schönherra.



**Utlenienie wodoru.** Metale, poprzedzające wodór w szeregu napięciowym (str. 286), rugują jon—wodorowy z kwasu azotowego w roztworze wodnym, podobnie jak z innych kwasów. Z metalami aktywniejszemi od cynku, np. z magnezem, znaczna część wodoru uchodzi w stanie wolnym. Lecz w przypadku cynku i metali od niego niższych, większa część lub wszystek wodór, ulega utlenieniu na wodę pod działaniem kwasu azotowego, a równocześnie część kwasu się redukuje. Przy użyciu cynku i bardzo rozcieńczonego kwasu azotowego, jedynym prawie produktem obok azotanu cynku, jest amoniak. Reaguje on z nadmiarem obecnego kwasu azotowego na azotan amonowy:



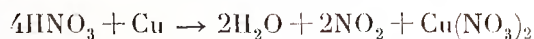
Zaleca się studentowi, jako bardzo pouczające ćwiczenie, wyprowadzenie ostatecznego uzgodnionego już równania, z równania szkieletowego:  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , przy użyciu metody wartościowości, opisanej na str. 357. Prostsze, a przytem korzystniejsze dla zupełnego zrozumienia tej reakcji i jej podobnych, przedstawionych bezpośrednio niżej, jest uzgodnienie tegoż równania ze stanowiska jonów i elektronów, jak podano na str. 359.

**Metale ciężkie.** Mniej aktywne metale, jak np. miedź i srebro, nie rugują wodoru z rozcieńczonych kwasów (str. 117), lecz w przypadku kwasu azotowego redukują go i zamieniają się w azotany. Nie ulegają działaniu jedynie platyna i złoto (por. str. 404). Miedź np. daje z rozcieńczonym nieco kwasem (c. wł. 1,2), azotan miedziowy i tlenek azotu NO.



Tlenek azotu uwalnia się jako gaz bezbarwny, lecz, przy zetknięciu się z tlenem atmosferycznym, tworzy brunatny dwutlenek azotu (str. 482).

Przy użyciu stężonego kwasu azotowego i miedzi, otrzymuje się prawie czysty dwutlenek azotu:



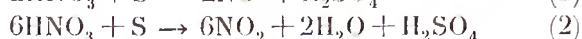
Zwraca się uwagę czytelnika na stałe wytwarzanie się *tlenku azotu przy użyciu rozcieńczonego kwasu azotowego, a dwutlenku azotu przy użyciu kwasu stężonego*. Objaśnia się to tem, że dwutlenek azotu nie może przejść niezmienny przez ciecz, zawierającą wiele wody, gdyż z wodą wytwarza kwas azotowy i tlenek azotu (str. 483). Naodwrot, w obecności stężonego kwasu azotowego, tlenek azotu nawet wówczas, gdy się tworzy przy reakcji z metalem, musi przechodząc przez ciecz utlenić się na dwutlenek azotu (str. 478).

Powyzsze przyklady przedstawiaja typowe reakcje *metali* z kwasem azotowym. W istocie jednak, zachowanie się jest zwykle bardziej skomplikowane (p. np. cyna Rozdz. XLVII). Z reguły reakcja jest zrazu bardzo powolna i zwiększa się szybkość w miarę nagromadzenia się produktów reakcji, działających katalitycznie.

Pośrednie stężenie kwasu azotowego, daje mieszaniny obydwu tlenków, a przy użyciu cynku, można znaleźć w wydzielonych gazach znaczniejsze ilości nawet podtlenku azotu  $\text{N}_2\text{O}$  i azotu.



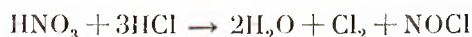
**Utlenienie niemetalu.** Z niemetalami reakcje przedstawiają się o tyle odmiennie, że te pierwiastki nie tworzą azotanów. Siarka, gotowana z kwasem azotowym, daje kwas siarkowy obok NO, równanie (1), lub NO<sub>2</sub>, równanie (2) lub wreszcie oba tlenki razem, zależnie od stężenia kwasu (p. wyżej).



Czytelnik powinien tu zauważyć, że przedstawienie powstawania każdego z produktów redukcji, wymaga oddzielnych równań (1) i (2). Jeśli NO i NO<sub>2</sub> powstają równocześnie, nie mogą one pochodzić od tej samej cząsteczki kwasu azotowego. Powstają one przy dwóch reakcjach niezależnych, choć odbywających się wspólnie w tym samym naczyniu (str. 368). Wobec tego równanie:  $2\text{HNO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2$  jest błędne. Wynikałoby z niego, że tworzą się równoważne ilości obydwóch tlenków azotu. Może się to wprawdzie zdarzyć, lecz tylko przypadkowo i już w najbliższej chwili stosunek ten ulec musi zmianie wskutek obniżenia się stężenia kwasu, dającego przewagę tlenkowi azotu.

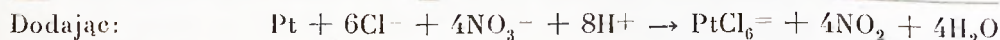
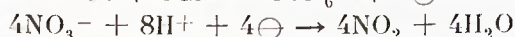
**Utlenienie związków. Woda królewska.** Związki, które jak siarkowodor i kwas siarkowy łatwo się utleniają, reagują także z kwasem azotowym. Z rozcieńczonym kwasem azotowym powstają tu jako produkty utlenienia wolna siarka, wzgl. kwas siarkowy.

Kwas solny, który nie ulega działaniu takich czynników utleniających, jak nadtlenek wodoru, lub stężony kwas siarkowy, utlenia się jednak pod wpływem stężonego kwasu azotowego. Mieszanina kwasu azotowego i solnego znana jest jako woda królewska. Przy utlenianiu kwasu solnego uwalnia się chlor



i powstaje chlorek nitrozyłu. Ciecz zawiera zatem kilka czynników utleniających, kwas azotowy, kwas podchloryny (z Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), i nieco kwasu azotowego wskutek hydrolizy chlorku nitrozyłu. Bywa ona często używana w analizie do utlenienia siarki (np. w żelazie lanem lub mineralach). Powstający tu kwas siarkowy, oznacza się przez strącenie i zważenie siarczanu barowego (str. 404).

Woda królewska otrzymała swą nazwę z powodu działania na metale szlachetne, jak złoto »króla« metali, i platynę, które przemienia w rozpuszczalne związki. Dzieje się tak dlatego, że jon-chlorowy w obecności czynników utleniających, jak kwas azotowy, łączy się z temi metalami na nadzwyczaj trwale jony zespolone AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (p. kwas chlorozłotowy) i PtCl<sub>6</sub><sup>-</sup> ujemny jon kwasu chloroplatynowego



Idea istnienia chloru in statu nascendi jest tutaj jeszcze bardziej zbędna, niż podobne przypuszczenie, w przypadku tlenu.

Tak zwany wodór »nascens«. Z korzyścią będzie rozważyć tu kilka reakcyj, do których zastosowanie tego pojęcia wprowadziło w przeszłości znaczne zamieszanie.

Jeśli będziemy przypuszczać wodór gazowy przez zimny kwas azotowy, zajdzie co najwyżej nieznaczna reakcja. Lecz wodór zaadsorbowany na platynie lub palladzie (str. 414), lub uwolniony na tych metalach elektrolitycznie, redukuje kwas azotowy łatwo. Wiele metali posiada w większym lub mniejszym stopniu tę zdolność potęgowania aktywności wodoru. Stop molibdenu z żelazem, użyty jako katalizator w procesie Habera (str. 465) ułatwia łączenie się wodoru z azotem na amonjak. Inne pierwiastki, jak tlen w procesie kontaktowym kwasu siarkowego (str. 396), stają się również aktywniejsze w zetknięciu z czynnikami kontaktowymi, np. platyną.

Ten *aktywniejszy stan* jest napewno związany ze zmianą jednostki chemicznej czyli cząsteczki, i wydaje się najbardziej zrozumiały, jeśli się przyjmie, że powodem jego jest utworzenie się *wodoru atomowego*. Powracając dla ilustracji do procesu Habera, wiadomo, że żelazo tworzy bardzo nietrwały związek z wodorem, wodorek (str. 424). Molibden tworzy bardzo nietrwały związek z azotem, azotek (str. 452). Oba te metale oddzielnie wzięte są stosunkowo słabymi katalizatorami. Najprościej możemy uzmysłowić ogromną przewagę wydajności mieszaniny tych metali, jeśli przyjmiemy, że równoczesny rozkład nietrwałego wodoru i nietrwałego azotku wyzwala atomy wodoru i azotu w bezpośrednim sąsiedztwie i w ten sposób przyczynia się do szybkiego powstawania  $\text{NH}_3$ .

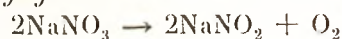
Dysocjacja cząsteczek wodoru na atomy proste jest, jak trzeba zauważyć, reakcją wysoce endotermiczną (p. str. 334) tak, że atom wodoru przynosi do redukcji znacznie więcej energii, niż wodór cząsteczkowy, taksamo jak i ozon przynosi więcej energii do utlenienia, niż tlen (str. 346). Większa aktywność jest więc naturalnym następstwem tej różnicy w zapasie przydatnej energii.

Niestety jednak bardziej aktywny stan wodoru opisywany bywa często jako *status nascens*, zdarza się bowiem, że często w obecności substancyj, które normalnie wytwarzają wodór, mogą zachodzić redukcje, które nie zachodzą w obecności wodoru wolnego. Np. w obecności cyny i kwasu solnego (str. 472) kwas azotowy redukuje się do hydroksylaminy, choć (jak wyżej zauważyliśmy) wolny wodór nie działa praktycznie na zimny kwas azotowy. Myśl ukryta za nazwą »wodór nascens« jako wyjaśnieniem, zachodzącej w takich przypadkach redukcji, jest ściśle podobna do tej, która ukrywa się za nazwą »tlen in statu nascendi« omówioną szczegółowo na str. 219 i równie ważne argumenty przeciw słuszności tej myśli dadzą się tu przytoczyć.

Wodór w tej postaci nie był nigdy obserwowany lub wyodrębniony, jako substancja. Jeśli to jest alotropowa odmiana, jej stopień aktywności powinienby dać się określić ilościowo. Tymczasem stężony kwas siarkowy daje z miedzią dwutlenek siarki (str. 392), a z cynkiem siarkowodór (str. 109) tak, że wodór nascens (jeśli to on jest tym czynnikiem aktywnym), jest w drugim wypadku znacznie aktywniejszy. Z drugiej strony kwas solny, nieco kwasu azotowego i cynk dają amonjak (str. 486), z magnezem amonjak nie tworzy się, z cyną powstaje w tych warunkach mieszanina amonjaku i hydroksylaminy (str. 472). Logiczne wyjaśnienie tych różnic w zachowaniu się można znaleźć na gruncie badań *reakcyj utlenienia i redukcji* (patrz np. str. 359-60) i *różnych zmian energii z niemi związanymi*. Dla głębszego zaznajomienia się z temi zagadnieniami odsyłamy czytelnika do podręczników chemji fizycznej; choć krótki wykład pewnych punktów znajdzie on także w rozdziale o elektrochemji (Rozdz. XLVIII).

#### KWAS AZOTAWY, PODAZOTAWY I ICH BEZWODNIKI.

**Azotyny i kwas azotawy.** Azotany potasu i sodu tracą przy ogrzewaniu jednostkę tlenu i dają *azotyny*:



Zazwyczaj miesza się ze stopionym azotanem ołów i w ten sposób ułatwia usunięcie tlenu. Gdy azotyn rozpuszcza się w wodzie celem przekrystalizowania, glejta PbO, tworząca się w powyższej reakcji, pozostaje jako osad.

Jeśli do rozcieńzonego roztworu azotynu dodamy jakiegoś kwasu, otrzymamy blado niebieski roztwór, zawierający *kwas azotawy* HNO<sub>2</sub>. Kwas ten jest jednak bardzo nietrwały i przy ogrzewaniu roztworu rozkłada się:

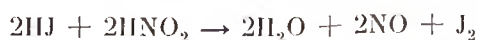


Jeśli zakwasimy stężony roztwór azotynu sodowego, powstający kwas azotawy natychmiast rozkłada się, wydzielając brunatny gaz, zawierający bezwodnik azotawy:



To zachowanie odróżnia azotyn od azotanu.

Kwas azotawy jest energicznym środkiem utleniającym:



Indygo przemienia w izatynę (por. str. 346). Z drugiej strony dostatecznie aktywne środki, utleniające, jak zakwaszony nadmanganian potasu utleniają kwas azotawy w azotowy:



Kwasu azotawego używa się wiele przy fabrykacji barwników.

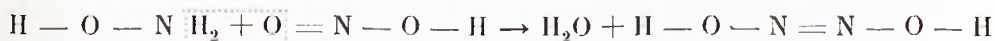
**Bezwodnik azotawy** N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Badanie gęstości gazu, uchodzącego przy rozkładzie kwasu azotawego, wykazuje, że bezwodnik azotawy jest w stanie gazowym niemal całkowicie zdysocjowany:



Gdy mieszaninę przepuszczać będziemy przez rurkę — U, zanurzoną w mieszaninie o ziębiącej w -21°, otrzymamy ciemno-niebieską ciecz, którą stanowi sam bezwodnik. Podczas wrzenia następuje nagła dysocjacja.

Taką samą mieszaninę owych trzech gazów otrzymuje się, działając wodą na kwas nitrozylosiarkowy (str. 399).

**Kwas podazotawy** H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kwas ten tworzy się przy reakcji hydroksylaminy i kwasu azotawego w wodnym roztworze:



Z azotanem srebra strąca się żółty nierozpuszczalny podazotyn srebra Ag<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Jeśli wytrząsać będziemy tę sól z eterowym roztworem chlorowodoru, kwas uwolni się, a nierozpuszczalny chlorek srebra można oddzielić przez odsączenie. W końcu po odparowaniu roztworu eterowego, pozostaje kwas podazotawy, jako biały osad. Wybucho on przy ogrzewaniu a jego wodny roztwór

jest niezmiernie słabym kwasem. Gorący roztwór wodny rozkłada się z wolna, dając podtlenek azotu  $N_2O$ :



reakcja ta nie jest odwracalna.

**Podtlenek azotu  $N_2O$ .** Podtlenek azotu otrzymuje się przy łagodnym ogrzewaniu azotanu amonowego (zachować należy wielką ostrożność p. str. następną), albo roztworu soli amonowej i jakiegoś azotanu:



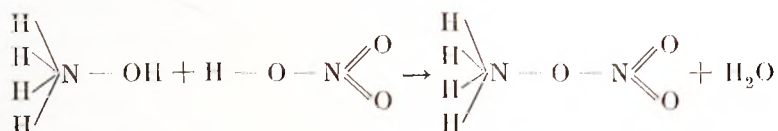
Para wodna skrapla się a podtlenek azotu można zebrać nad gorącą wodą lub po osuszeniu nabić do stalowych cylindrów.

Rozpuszczalność jego w wodzie jest znaczna: w  $0^\circ$ , 130 obj. w 100; w  $25^\circ$ , 60 w 100. Skroplony wrze w  $-89,8^\circ$ , a prężność pary w  $20^\circ$  wynosi 49,4 atmosfer.

Tłące łuczywo zapala się w podtlenku azotu płomieniem, a fosfor i siarka spalają się w nim równie żywo, jak w tlenie. Powstają tu odpowiednie tlenki, azot zaś uwalnia się. Podtlenek azotu nie łączy się jednak z tlenkiem azotu, jak czyni to tlen (str. 478).

Metale nie rdzewieją w podtlenku azotu, a hemoglobina krwi nie korzysta z niego, jako ze źródła tlenu. Stosowany bywa jako środek znieczulający przy mniejszych operacjach. Objawy hysterji, spotykane przy jego użyciu, były powodem nazwy »gazu rozweselającego«.

**Wzory strukturalne kwasu azotowego i jego pochodnych. Materjały wybuchowe.** Następujące równanie, przedstawiające tworzenie się azotanu amonowego przy zobojętnieniu amonjaku kwasem azotowym, podaje zarazem wzory strukturalne owych substancyj.



Wzór strukturalny azotanu amonowego tłumaczy fakt istnienia tej soli wogóle, gdyż umieszcza tlen i wodór oddzielnie jeden od drugiego i w połączeniu z różnymi jednostkami azotu. Gdy równowaga układu zostanie zakłócona przez ogrzewanie, tlen i wodór łączą się na wodę, układ znacznie trwalszy, a podtlenek azotu uchodzi wraz z parą. Zachowanie się azotynu amonowego przy ogrzewaniu tłumaczy się w ten sam sposób.

Zauważyć trzeba, że reakcji  $NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$  towarzyszy wydzielanie się 9000 kaloryj. Nie jest to więc zbyt egzotermiczna reakcja; jeśli się jednak nie zachowa ostrożności, to ogrzewanie azotanu amonowego ściagnąć może groźny wybuch, gdyż w wyższych temperaturach także  $N_2O$  rozkłada się



na swe pierwiastki, a reakcja ta  $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  wywiązuje dodatkowo 38000 kaloryj. Ostatecznymi zatem produktami rozkładu azotanu amonowego są azot, tlen i para wodna, i jeśli rozkład nastąpi nagle, trzy te substancje w wysokiej temperaturze, do której ogrzeją się ciepłem powyższych reakcyj, zajmą jako gazy objętość olbrzymią w porównaniu z objętością stałego azotanu amonowego, z którego powstały.

Te właśnie dwa czynniki — endotermiczny charakter związków i ich łatwy rozkład na prostsze substancje gazowe — stawia wiele pochodnych kwasu azotowego w rzędzie zarówno użytecznych, jak groźnych *materiałów wybuchowych* (Rozdz. XLIV).

Rano d. 21 września 1921 nastąpił straszliwy wybuch w części zabudowań Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody w Opawie, w której wytwarzano azotan amonowy i inne sole. Budynki znikły całkowicie z powierzchni ziemi i ani jeden robotnik ze znajdujących się tam, lub w bliskości tego miejsca nie uszedł z życiem. W ziemi utworzył się olbrzymi krater o średnicy około 80 m, przeszło 15 m głęboki. 450 ludzi utraciło życie, a blisko pół miljarда zł. wyniosły straty materialne. Huk wybuchu i wstrząśnienie ziemi dały się odczuć w Bayreuth, odległym o 235 km, a fala ciśnienia powietrza wyrządziła znaczne szkody aż we Frankfurcie, odległym o 85 km. Właściwa przyczyna tej klęski nigdy zapewne nie będzie nam znana.

*Ćwiczenia.* 1. Ułożyć równania dla reakcji chlorku żelazawego z kwasem solnym i kwasem azotowym (str. 478), oraz dla wszystkich reakcyj, wchodzących w grę, przy zastosowaniu do azotanu sodowego reakcji rozpoznawczej na azotany (str. 479). Jaka objętość zajmie (w 0° i 760 mm) NO, otrzymane z jednej gromocząsteczki kwasu azotowego?

2. Dlaczego amonjak nie wywiązuje się jako gaz w reakcji cynku w rozcieńczonym kwasem azotowym (str. 486)? Jak można wykazać, że powstaje tam amonjak.

3. Ułożyć równanie tworzenia się tlenku azotu i dwutlenku azotu przez działanie węgla na kwas azotowy, (str. 487).

4. Ułożyć równania reakcji żelaza z rozcieńczonym, oraz ze stężonym kwasem azotowym (str. 486). Żelazo daje azotan żelazowy.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

5. Podać trzy sposoby rozkładu azotanów przy ogrzewaniu, ilustrując każdy z nich jednym równaniem.

6. Ułożyć wszystkie równania dla utlenień na str. 486-7, stosując metody, omówione na str. 357-360.

7. W jaki sposób można odróżnić tlenek azotu (a) od wodoru, (b) od tlenu?

8. Uzasadnić słownictwo w przypadku tlenków i kwasów tlenowych azotu.

9. Do 10 cm<sup>3</sup> 0.5 N kwasu azotowego dodano nadmiaru siarczynu żelazawego i kwasu siarkowego, a następnie mieszaninę zagotowano. Jaka będzie objętość wydzielonego tlenku azotu?

10. 25 cm<sup>3</sup> bezbarwnego gazu, otrzymanego przez działanie miedzi na rozcieńczony HNO<sub>3</sub>, zebrano nad wodą w 50 cm<sup>3</sup> menzurce. W drugiej menzurce zebrano 25 cm<sup>3</sup> tlenu. Następnie zmieszano zawartości obu menzurek, prze-

chylając drugą menzurkę pod pierwszą w wodzie. Co można będzie zauważyć? Który gaz i w jakiej objętości pozostanie? Wyjaśnić!

11. Jaką objętość zajmie 1 mol  $N_2O_4$  po ogrzaniu do (a)  $156^\circ$ , (b)  $650^\circ$ , pod ciśnieniem atmosferycznym? Użyć ryc. 169 i 170.

12. W  $52^\circ$  i 760 mm  $N_2O_4$  zdysocjowany jest w 50% na  $NO_2$  (p. ryc. 169). Jaka jest gęstość gazu w skali  $O_2 = 32$ ?

13. W  $470^\circ$  i 760 mm,  $NO_2$  zdysocjowany jest w 50% na  $NO$  i  $O_2$  (p. ryc. 170). Jaka jest gęstość gazu w skali  $O_2 = 32$ ?

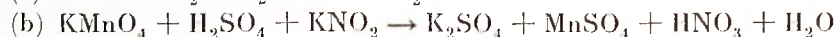
14. Jaki byłby wpływ wzrostu ciśnienia na następujące równowagi: (a)  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ; (b)  $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$  (c)  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ ? Jakie prawo należy tu zastosować?

15. W jaki sposób możnaby stwierdzić, że reakcje biegnące na prawo w (a) i (b) poprzedniego ćwiczenia są endotermiczne, nie uciekając się do pomiaru ciepła reakcji? Jakie prawo należy tu zastosować.

16. Wyjaśnić dlaczego temperatura siatki w procesie utlenienia amoniaku (str. 485), zależy od zawartości tlenu w powietrzu, zmieszaniem z amoniakiem (str. 247).

17. Podać dwie metody otrzymywania azotynu sodowego wraz z równaniami.

18. Zanalizować i uzgodnić metodą jonowo-elektronową następujące równania szkieletowe:



19. Jaka objętość gazów powstanie przy wybuchu 10 g azotanu amonowego, przyjmując, że produkty znajdują się w  $500^\circ$  i pod 760 mm ciśnienia?

20. Napisać wzory strukturalne następujących substancji: (a) siarczan amonowy, (b) azotyn amonowy, (c) dwutlenek azotu  $N_2O_4$ .

21. Czy możnaby zaliczyć do związków cząsteczkowych (str. 479) wodorotlenek chloru, wodorotlenek amonowy,  $KJ_3$  (str. 334), kwas siarkawy, czterosiarczek sodowy (str. 389)? Spróbować uzasadnić odpowiedź.

## ROZDZIAŁ XXX.

### F O S F Ó R.

Stosunki chemiczne pierwiastka. W chemii fosforu i jego związków niejedno przypomina nam azot. Pochodzi to jednak głównie stąd, że oba te pierwiastki są niemetalami, oraz że oba posiadają tę samą główną wartościowość t. j. trzy i pięć. Zachowanie się odpowiednich związków jest często bardzo różne. Narazie wystarczy powiedzieć, że oba te pierwiastki dają związki z wodorem  $\text{NH}_3$  i  $\text{PH}_3$  i tlenki o składzie  $\text{X}_2\text{O}_3$ ,  $\text{X}_2\text{O}_4$  i  $\text{X}_2\text{O}_5$ . Tlenki, pierwszy i trzeci, są bezwodnikami kwasów, fosfor zatem daje kwasy, odpowiadające kwasowi azotawemu i azotowemu. Fosfor jest wobec tego niemetalem.

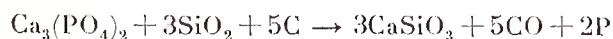
Fosfor występuje w przyrodzie pod postacią fosforanów. Fosforan wapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  stanowi 26% kości i zębów, oraz występuje w każdej żyznej glebie. Przeważa on także w składzie skał fosforytowych Georgji, Florydy, Caroliny, Tennessee, Algieru i Tunisu<sup>1)</sup>. W bliskim stosunku z tą substancją pozostaje uwagi godny minerał *apatyt* (gr. *ἀπατάω* = zwodzę)  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  i  $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ , składnik wielu skał, spotykany w wielkich ilościach zwłaszcza w Kanadzie. Złożone związki organiczne fosforu, np. lecytyna są istotnymi składnikami mięśni, nerwów i mózgu zwierzęcego, występują ponadto w roślinach. Szkielet człowiek zawiera średnio 1400 g, jego mięśnie 130 g, a nerwy i mózg 12 g fosforu. Z pokarmów najwięcej związków fosforu zawierają żółtka jaj i fasola; mniej już orzechy, groch i pszenica (całe ziarna).

Fosfor odkrył Brand w 1669 i Kunkel w 1670, przy destylacji w białym żarze pozostałości, otrzymanej po odparowaniu moczu. Dokonali tego odkrycia w poszukiwaniu kamienia filozoficznego. Scheele w Szwecji otrzymał fosfor z kości w 1781.

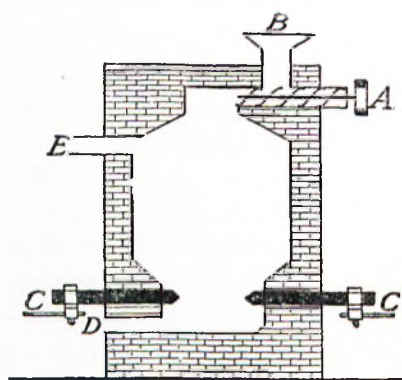
**Wyrób fosforu.** Fosfor wyrabia się obecnie z naturalnych fosforanów wapniowych. Te proszkuje się, miesza w należyтым stosunku z węglem i dwutlenkiem krzemu (piaskiem) i mieszaninę wprowadza w sposób ciągły do

<sup>1)</sup> W Polsce głównie w Niezviskach nad Dniestrem (przyp. tłum.).

pieca elektrycznego (ryc. 173), wsypując do leja *B* i posuwając naprzód przy pomocy ślimacznicy *A*. Wylądowania prądu zmiennego między elektrodami węglowymi *C* wytwarzają potrzebną do tej reakcji bardzo wysoką temperaturę. Krzemian wapniowy, tworzący się przytem, stapia się na szlakę i odrzuca go od czasu do czasu rurą *D*, wychodzącą z dolnej części pieca. Produkty gazowe destylują się rurą *E*, a pary fosforu kondensują się na ciecz pod wpływem zimnej wody:



Fosforan wapniowy możemy uważać jako złożony z dwu tlenków  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Okazuje się z tego, że tlenek wapniowy łączy się z krzemionką, która jest bezwodnikiem kwasowym (p. str. 367):  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ , podczas gdy bezwodnik fosforowy ulega redukcji.



Ryc. 173. Wyrób fosforu.

Fosfor po oczyszczeniu wlewa się do rurek cynowych lub szklanych, zanurzonych do zimnej wody.

**Własności fizyczne.** Fosfor tworzy conajmniej dwie odmiany alotropowe (str. 346) znane jako fosfor biały i czerwony. *Biały fosfor*, otrzymany w sposób wyżej opisany, jest bezbarwny, zrazu przeświecający, lecz trzymany na świetle pokrywa się na powierzchni powłoką czerwonej odmiany. Z powodu żółtego odcienia, który fosfor posiada zazwyczaj, bywa on często zwany *fosforem żółtym*. Fosfor biały topi się w  $44^\circ$  i wrze w  $280^\circ$ . Jego ciężar właściwy wynosi 1,83 g. Ciężar cząsteczkowy w  $313^\circ$  wynosi 128, co wskazuje na wzór  $\text{P}_4$  (p. 168). Biały fosfor rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, słabiej w eterze, w wodzie zaś jest nierozpuszczalny. Jest niezwykle trujący tak, że dawka 0,15 g. jest śmiertelna. Służy do sporządzania trucizn na karaluchy i szczury. Wchłanianie par fosforu wywołuje nekrozę, na którą zapadają robotnicy, zajęci przy fabrykacji zapalek. Najłatwiej ulegają nekrozie szczęki i zęby.

*Czerwony fosfor* jest to czerwony proszek, złożony części z małych tabliczkowatych kryształków. Otrzymuje się go przez ogrzewanie fosforu białego do temperatury około  $250^\circ$  w naczyniu, z którego usunięto powietrze. Przemiana jest znacznie szybsza w temperaturach nieco wyższych. Ponieważ przemiana połączona jest z wydzieleniem wielkiej ilości ciepła, naczynie, w którym zachodzi przemiana musi być szczelnie zamknięte, by zapobiec ulatnianiu się fosforu. Ślady jodu przyspieszają przemianę, która zachodzi wówczas nawet na zimno.

*Czerwony fosfor* nie topi się, lecz przechodzi wprost w parę. Jego para jest identyczna z parą fosforu białego i przy nagłym ochłodzeniu (np. przy



destylacji) kondensuje się na fosfor biały. Fosfor czerwony nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla i innych odczynnikach. Nie jest on trujący i nie trzeba go tak, jak fosfor biały trzymać pod wodą, by zapobiec samorzutnemu zapaleniu się. Jego punkt topnienia w zamkniętym naczyniu waha się i wynosi  $550^{\circ}$ , gdy go się ogrzewa bardzo wolno, a  $600^{\circ}$  przy nagłym ogrzewaniu. Niektóre inne jego własności ulegają również wahaniom np. gęstość od 2,05 do 2,34. Bridgman otrzymał niedawno przez ogrzewanie białego fosforu do  $200^{\circ}$  pod ciśnieniem 1200 kg na  $\text{cm}^2$  fosfor czarny (gęstość 2,69). W bardzo niskich temperaturach istnieje także druga odmiana fosforu białego.

**Własności chemiczne fosforu białego.** Fosfor biały łączy się z chlorowcami niezwykle gwałtownie. Z tlenem nazimno łączy się wolno, z siarką i wieloma metalami po ogrzaniu. Wolnemu łączeniu się z innym fosforu z tlenem atmosferycznym towarzyszy wydzielanie się światła (fosforescencja). Nazwa pierwiastka (gr.  $\phi\acute{o}\varsigma$  = światło,  $\varphi\acute{\epsilon}\rho\omega$  = niosę) wyraża właśnie tę własność. Widocznie energia chemiczna, przekształcając się podczas utlenienia, zamienia się w części przynajmniej na energię promienistą, zamiast całkowicie na ciepło<sup>1)</sup>. Powolnemu utlenieniu fosforu towarzyszy wytwarzanie się ozonu, lecz natura tej reakcji nie jest jeszcze znana (p. str. 343).

Gdy fosfor pali się w zupełnie suchym powietrzu, obłok stałych cząsteczek pięciotlenku fosforu opada bardzo szybko. Jeśli jednak spalanie zachodzi w powietrzu wilgotnym, pięciotlenek fosforu tworzy delikatne kropelki, składające się ze stężonego roztworu kwasu fosforowego, które tworzą mgłę (por. trójtlenek siarki str. 397). Stąd stosowany np. podczas wojny do osłaniania ruchu statków. W wojnie lądowej używano granatów, zawierających biały fosfor do wzniesienia pożaru. Wywoływały one przy wybuchu bardzo ciężkie oparzenia.

Zjawisko *fosforescencji* jest pod pewnymi względami dość zagadkowe. W czystym tlenie pod ciśnieniem 760 mm. fosfor biały nie świeci, dopiero po ogrzaniu do  $270^{\circ}$ . W zwykłych temperaturach pojawia się świecenie tylko wtedy, gdy ciśnienie tlenu spadnie do mniej więcej 200 mm, albo przez częściowe wypompowanie, albo też przez dodanie gazu nieczynnego (jak np. azot w powietrzu). W niższych temperaturach cząstkowe ciśnienie tlenu musi być jeszcze bardziej obniżone, żeby fosforescencja mogła wystąpić.

Dziwnie to wygląda, zwłaszcza jeśli sobie przypomnimy, jak często wygłaszane było prawo stężeń cząsteczkowych (str. 246) i omawiane jego zastosowanie. Należałoby sądzić, że fosfor powinien utleniać się znacznie szybciej w czystym tlenie, niż w powietrzu. Dlaczego wówczas niema fosforescencji? Oto dlatego, że fosforescencję wywołuje nie sam fosfor, lecz tlenek pośredni  $\text{P}_2\text{O}_3$ . Póki tlen jest w obfitości, utlenia on  $\text{P}_2\text{O}_3$  bezzwłocznie po powstaniu, na  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Jeśli natomiast tlenu jest mało, cząsteczki  $\text{P}_2\text{O}_3$ , nim przejdą w  $\text{P}_2\text{O}_5$ , znajdują sposobność wydzielania błysku świetlnego. Porównać reakcję następującą na str. 400.

W związku z tym tematem pouczający jest następujący *pokaz wykładowy*. Bierzemy roztwór białego fosforu w dwusiarczku węgla i po kilka jego kropel nalewamy na dwa sączki. Jeden z nich zostawiamy na powietrzu, a drugi umieszczamy w słoju z tlenem.

<sup>1)</sup> Takim samem wytwarzaniem światła kosztem reakcji chemicznej w ciele zimnem jest świecenie pewnych części robaczek świętojańskich i pewnych gatunków ryb.

Sączek w powietrzu wybucha płomieniem, skoro tylko dwusiareczek węgla odparuje, a fosfor wydzieli się w stanie delikatnie rozdrobnionym. Sączek w tlenie nie ulega widocznej zmianie, póki nie wyjmieniemy go ze słoja szczypekami; wówczas również zapala się. Różnica w zachowaniu jest tu oczywiście związana z obecnością niższego tlenku, a analogiczne zjawisko spotykamy w przypadku fosfinu (str. 498). Czysty fosfin nie zapala się samorzutnie, lecz jeśli zawiera ślady niższego wodorku, jak to ma miejsce w gazie, otrzymanym zwykłym sposobem, wybucha płomieniem, skoro tylko zetknie się z powietrzem.

**Własności chemiczne fosforu czerwonego.** Czerwona odmiana fosforu zawiera mniej energii, niż odmiana biała, powstaje bowiem z tej drugiej z wydzielaniem ciepła i jest znacznie mniej aktywna. Nie zapala się w powietrzu poniżej  $240^{\circ}$ , podczas gdy fosfor biały zapala się w  $35^{\circ}$ — $45^{\circ}$ . Zachowanie to dowodzi niskiej prężności pary tej odmiany, gdyż właśnie obecność pary umożliwia łączenie się fosforu z tlenem. Gdy prężność pary fosforu białego osiąga 760 mm ( $280^{\circ}$ , p. wrz.), naówczas prężność pary fosforu czerwonego jest jeszcze prawie niedostrzegalna.

Czerwony fosfor należy uważać za normalną i trwałą postać fosforu. Fakt, że biały fosfor może istnieć przez długi przeciąg czasu, a zmienia się i to powoli na świetle, dowodzi tylko, że przemianę w postać bardziej trwałą hamuje niska temperatura (por. str. 257). Stosunek między obydwoma odmianami fosforu jest całkowicie różny od stosunku między siarką rombowa i jednoskośną. W ostatnim wypadku istnieje określona temperatura przemiany ( $96^{\circ}$ ), powyżej której jedna postać znika całkowicie, a poniżej której druga postać nie może trwale istnieć. Tego rodzaju punkt przemiany dla odmian fosforu nie istnieje. Białą odmianę uzyskać można jedynie przez kondensację pary. W  $1200^{\circ}$  jednak wydziela się z pary fosfor czerwony.

Określenie »*odmiany alotropowe*« stosowane bywa do tlenu i ozonu, oraz fosforu białego i czerwonego, przychem pierwsze dwa są napewno, drugie dwa prawdopodobnie chemicznie różnymi substancjami. Określenia tego używa się także w odniesieniu do siarki rombowej i jednoskośnej, choć różnica jest tu czysto fizyczna. Jednym słowem określenie to niema dziś wartości naukowej, gdyż obejmuje różnorodną masę zjawisk, z których część czeka jeszcze na wyjaśnienie.

**Zasada przemian stopniowych.** Dziwnem się wydać może czytelnikowi, że przy destylacji fosforu czerwonego otrzymuje się fosfor biały, choć produkt ten ulega samorzutnie przemianie odwrotnej nawet nazimno. Jak może tworzyć się w pewnych warunkach substancja, która w tych samych lub bardziej sprzyjających warunkach jest niezdolna do trwałej egzystencji? Należałoby raczej oczekiwać, że jedynym wynikiem przemiany będzie otrzymanie produktów jej rozkładu.

Jakkolwiek niezwykle wydaje się ten fakt, niemniej spotykamy się z nim bardzo często. Kwas nadechlorowy (str. 366) i bezwodnik azotowy (str. 477) powstają przy destylacji, a potem rozpadają się samorzutnie. Tak samo podchloryny zrazu tworzą się i mogą być wyodosobnione, lecz w tych samych warunkach zachodzi później ich przemiana na chlorany (str. 364). Prosty przy-

kład tych zjawisk daje siarka, otrzymana przez strącanie (str. 408) w zwykłej temperaturze. Choć zwykle jest ona stała poniżej  $119^{\circ}$ , to jednak pierwsza postać, w jakiej się zjawia przy wydzielaniu, przedstawia ciekłe krople, które mogą tygodniami utrzymywać się w stanie ciekłym, gdy pozostawimy je w spokoju. Podobnie, para siarki kondensuje się na szkle w postaci kropel, które o ile się ich nie dotknie, lub nie potrze, lata całe pozostają ciekłe. Także przesycony roztwór (str. 182), podobny jest do zimnej ciekłej siarki.

W tych wszystkich przypadkach istnieje możliwość dalszej przemiany, zachodzącej z wydzielaniem się ciepła, lub jakiejś innej postaci energii. Przy strącaniu siarki ciekłej wydzielą się ciepło. Ilość ciepła byłaby większa o ciepło topnienia siarki, gdyby równocześnie nastąpiło zestalenie. Lecz mimo takiego usprawiedliwienia końcowej przemiany, przemiana taka nie zachodzi. Tak samo rozkład par kwasu nadchlorowego lub bezwodnika azotowego, mimo że wywołałby zwiększenie ilości energii, uwolnionej jako ciepło, jednakże zostaje odłożony. Innymi słowy, *przemiany zachodzące samorzutnie i z wydzielaniem się ciepła, mogą dokonywać się stopniami, o ile tylko istnieją substancje przejściowe, lub odmiany alotropowe. Powyższa zasada przemian stopniowych ustalona została po raz pierwszy przez Ostwalda.*

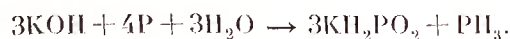
**Zastosowanie fosforu, zapalki.** Większa część fosforu technicznego ma zastosowanie w fabrykacji zapalek. Pierwszym artykułem tego rodzaju, były (1812) patyczki powleczone siarką, a na końcu okryte mieszaniną chloranu potasowego i cukru. Aby zapalić taką zapalkę wkładało się ją do flaszeczki, zawierającej azbest, zwilżony stężonym kwasem siarkowym. Później zapalki, polegające na użyciu fosforu (1827), wyparły wszystkie inne. Są dwa gatunki zapalek, zwykłe, zapalające się od każdej szorstkiej powierzchni i zapalki »bezpieczeństwa«, zwane u nas szwedzkimi. Zwykle zapalki wyrabia się dziś jeszcze w niektórych krajach przez zanurzenie patyczków drewnianych w stopionej parafinie, a następnie w paście, sporządzonej z 4—7% białego fosforu, 50% dwutlenku ołowiu, wody i dekstryny. Główki macza się po wyschnięciu w pokoście, aby odciąć dostęp powietrza i wilgoci. Tam gdzie stosowanie białego fosforu jest zakazane, zastępuje się go siarczkiem  $P_4S_3$ . Przy potarciu zapalki mieszanina trójsiarczku fosforu (palnego) i dwutlenku ołowiu (lub innego środka utleniającego) wybucha, powstające przytem ciepło zapala parafinę, a od niej zapala się drzewo.

Zapalki szwedzkie zawierają zamiast fosforu mieszaninę substancyj, obfitych w tlen, jak chloran lub chromian potasu obok materiału palnego, jak trójsiarczek antymonu, wreszcie nieco dekstryny i materiału wypełniającego (np. kredy). Boczna ściana pudełka pokryta jest mieszaniną fosforu czerwonego, trójsiarczku antymonu, dekstryny i materiału wypełniającego. Skutkiem tarcia, odrobina fosforu czerwonego zamienia się w odmianę białą, a ta zapala główkę zapalki. By zapobiec tleniu się spalonych zapalek, napawa się niekiedy górne końce drewniek roztworem ałunu lub fosforanu sodowego.

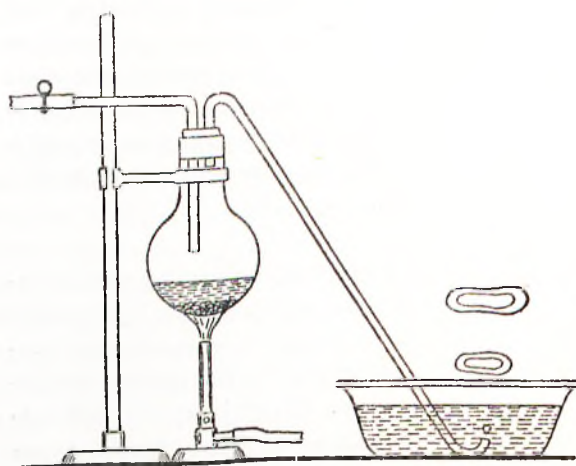


**Fosforowodory.** Znane są trzy wodorki fosforu: fosforjak czyli fosfin  $\text{PH}_3$  (gaz), fosforowódor ciekły  $\text{P}_2\text{H}_4$ , odpowiadający hydrazynie ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) i fosforowódor stały  $\text{P}_4\text{H}_2$ .

*Fosforjak*  $\text{PH}_3$  nie może być otrzymany przez bezpośrednie połączenie pierwiastków. Łatwo go jednak sporządzić, gotując biały fosfor z roztworem wodorotlenku potasowego w kolbie (ryc. 174). Równocześnie tworzy się podfosforyn potasowy:



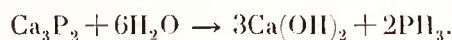
Gaz, otrzymany w ten sposób, zawiera nieco par fosforowodoru ciekłego, który jest samozapalny, dlatego bańki gazu, uchodzącego z rurki odprowadzającej,



Ryc. 174. Otrzymywanie fosforjaku.

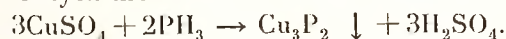
zapalają się, skoro tylko wydobędą się na powierzchnię wody w waniec:  $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ . W spokojnym, wilgotnym powietrzu, mgła kropelek roztworu kwasu fosforowego tworzy piękne pierścienie dymu. Przed rozpoczęciem ogrzewania należy w celu usunięcia tlenu, znajdującego się w kolbie, przepuścić przez kolbę w ciągu kilku minut drugą rurką (później zamkniętą ściskaczem p. ryc. 174) strumień gazu świetlnego, azotu, lub jakiegokolwiek innego gazu nieczynnego.

Prostsza metoda wytwarzania fosforjaku polega na działaniu wody na fosforek wapniowy:



Reakcja ta jest analogiczna do reakcji azotku magnezowego z wodą (str. 468), przy której wytwarza się amonjak. Ponieważ handlowy fosforek wapniowy posiada skład nieregularny, otrzymuje się naogół mieszaninę wszystkich trzech wodorków. Jeśli jednak odprowadzać gaz przez silnie oziębioną rurkę, dwa inne związki skondensują się, a przejdzie prawie czysty fosforjak.

Fosforjak jest gazem bezbarwnym, który przy ogrzewaniu łatwo rozpada się na swe składniki. Jest on niezwykle trujący i w przeciwieństwie do amonjaku nierozpuszczalny w wodzie. Nie tworzy on z wodą związku zasadowego, odpowiadającego wodorotlenkowi amonowemu. Podobnie jak amonjak łączy się z chlorowco-wodorami (p. niżej). Odmiennie jednak niż amonjak, nie reaguje z kwasami tlenowymi. Fosfin działa na roztwory soli niektórych metali, strącając fosforki tych metali:



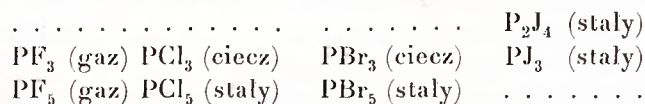


Pociski armatnie, zawierające fosforki metaliczne, służą jako znaki orientacyjne podczas bitwy nocnej na morzu, co polega na tem, że nieczyste fosfiny, powstające działaniem wody na fosforki, zapalają się samorzutnie na powierzchni morza, wskazując miejsce, gdzie padł strzał.

**Związki fosfonowe.** Jodowódor łączy się z fosforjakiem na ciało stałe, bezbarwne, krystalizujące w pięknych, silnie załamujących światło słupach kwadratowych:  $\text{PH}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{PH}_4\text{J}$ . Również i chlorowódor łączy się z fosforjakiem, lecz gazy muszą być chłodzone mieszaniną oziębiającą, lub też znajdować się pod całkowitem ciśnieniem 18 atmosfer w  $14^\circ$ . Przy zmniejszeniu ciśnienia zachodzi nagle dysocjacja. Dysocjacja ta, to jeden z wielu przypadków, w których reakcja, choć pochłania ciepło, przebiega jednak samorzutnie (p. str. 235). Nicodłączny spadek energii zachodzi tu wskutek rozszerzania się produktów rozpadu, a to wymaga więcej ciepła, niż reakcja może dostarczyć.

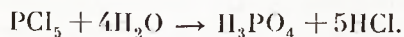
Analogicznie jak w przypadku amonjaku, powstające tu substancje zwa się *jodkiem fosfonowym i chlorkiem fosfonowym*  $\text{PH}_4\text{Cl}$ . Różnią się one jednak zasadniczo od odnośnych pochodnych amonowych, gdyż jon  $\text{PH}_4^+$  jest nietrwały. W zetknięciu z wodą rozkładają się na składniki, przyczem chlorowco-wódor przechodzi do rozworu, a fostorjak uwalnia się jako gaz.

**Związki chlorowcowe fosforu.** Ustalono niewątpliwie istnienie następujących związków chlorowcowych fosforu:



Wszystkie te substancje otrzymać można przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków. Są one bezporównania trwalsze, niż odpowiednie związki azotu. Każdy z nich hydrolizuje się całkowicie z utworzeniem tlenowego kwasu fosforu i chlorowcowodoru (p. niżej). Reakcje te służą do otrzymywania bromowodoru (str. 330) i jodowodoru (str. 335).

*Trójchlorek fosforu*  $\text{PCl}_3$  otrzymuje się przez przepuszczenie chloru nad stopionym fosforem w kolbie, póki nie zajdzie pożądany przyrost ciężaru. Trójchlorek fosforu jest cieczą, wrzącą w  $76^\circ$ , trwałą (p. 142). W obecności nadmiaru chloru, występuje jako ciało stałe, białe, *pięciochlorek fosforu*  $\text{PCl}_5$ . Oba chlorki fosforu przy zetknięciu z wilgotnem powietrzem dymią. Podczas reakcji pięciochloru fosforu z wodą, powstaje kwas fosforowy:



Z ograniczoną ilością wody hydroliza nie przebiega całkowicie, lecz tworzy się tlenochlorek fosforu<sup>1)</sup>, ciecz wrząca w  $107^\circ$ :  $\text{PCl}_5 + \text{HOH} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$ .

<sup>1)</sup> Substancję tę możnaby uważać za bezwodnik mieszany kwasu fosforowego i solnego.

Reakcja pięciochlorku fosforu z wodą ma charakter ogólny i zachodzi z większością związków, zawierających wodorotlen. Gdy np. alkohol (który różni się od wody tem, że zamiast wodoru zawiera etyl  $C_2H_5$ , związany z wodorotlenem) wlejemy na  $PCl_5$ , tworzą się chlorek etylu, tlenochlorek fosforu i chlorowodór:



Ta sama reakcja zachodzi ze wszystkimi związkami węgla, zawierającymi wodorotlen i służy do wykazania obecności tej grupy w budowie cząsteczkowej.

Pięciochlorek fosforu, ogrzewany pod zwykłym ciśnieniem, sublimuje (p. str. 333) w  $163^\circ$ . Ogrzany w rurze zatopionej pod ciśnieniem zwiększonym, topi się w  $166^\circ$ . W parze nasyconej, w temperaturze sublimacji, jest około 4% cząsteczek zdysocjowanych na trójchlorek fosforu i chlor (str. 168):  $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ .

Pięciobromek fosforu w stanie pary, jest także częściowo zdysocjowany:



Ponieważ pierwsze dwa składniki równowagi są bezbarwne, podczas gdy brom jest brązowo-czerwony, można więc użyć tej reakcji do *zademonstrowania* wpływu, jaki wywiera na układ *wzrost stężenia jednej z reagujących substancji* (str. 248). Przygotowujemy dwie rury o równej objętości i wprowadzamy do nich jednakowe ilości pięciobromku. Po dodaniu niewielkiej ilości trójbromku do jednej rury, obie rury następnie zatapiamy. Po ogrzaniu do tej samej temperatury, rura zawierająca trójbromek zabarwi się od bromu słabiej, dzięki zwiększonej w niej aktywności reakcji odwrotnej.

**Tlenki fosforu.** Fosfor tworzy następujące tlenki: trójtlenek  $P_2O_3$  czyli  $P_4O_6$ , pięciotlenek  $P_2O_5$  i czterotlenek  $P_2O_4$ .

*Pięciotlenek* tworzy się jako biały proszek podczas spalania fosforu w nadmiarze tlenu. Łączy się on z wodą bardzo gwałtownie dając jako ostateczny produkt kwas fosforowy (p. niżej), dlatego zwie się *bezwodnikiem fosforowym*. Reakcji tej używa się często w pracowni do osuszania gazów (str. 113) i do usuwania wody ze związków (str. 477). Gęstość pary prowadzi do wzoru  $P_4O_{10}$ , lecz używanie tego wzoru przy reakcjach, w których nie mamy do czynienia z tym tlenkiem w stanie pary, wywołałoby tylko niepotrzebną komplikację naszych równań.

*Trójtlenek* otrzymuje się, gdy spalamy fosfor w rurze przy ograniczonym dostępie powietrza. Jest to ciało stałe, białe; topi się w  $22,5^\circ$  i wrze w  $173^\circ$ . Tlenek ten jest bezwodnikiem kwasu fosforowego, lecz z zimną wodą łączy się niezmiernie wolno ma kwas fosforawy. Ogrzany w stanie pary do  $440^\circ$  rozkłada się na *czterotlenek*,  $P_2O_4$  i fosfor czerwony.

**Kwasy fosforu.** Istnieje sześć różnych kwasów fosforu. Trzy z nich są to kwasy fosforowe, o tym samym stopniu utlenienia fosforu, lecz różnych stopniach uwodnienia bezwodnika. Trzy inne kwasy, odpowiadają niższym

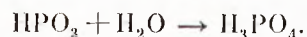
stopniom utlenienia (sprawdzić na zasadzie wartościowości dodatnich i ujemnych str. 357).

Kwas ortofosforowy . . . . .	$H_3PO_4$ (= $3H_2O, P_2O_5$ )
Kwas pyrofosforowy . . . . .	$H_4P_2O_7$ (= $2H_2O, P_2O_5$ )
Kwas metafosforowy . . . . .	$HPO_3$ (= $H_2O, P_2O_5$ )
Kwas podfosforowy . . . . .	$H_2PO_3$ (= $2H_2O, P_2O_4$ )
Kwas fosforawy . . . . .	$H_3PO_3$ (= $3H_2O, P_2O_3$ )
Kwas podfosforawy . . . . .	$H_3PO_2$ (= $3H_2O, P_2O$ )

Jeśli ten sam bezwodnik daje więcej kwasów, różniących się tylko stopniem uwodnienia, przyjęto nazywać kwas bardziej uwodniony orto-kwasem, mniej zaś uwodniony meta-kwasem. Np. kwasem ortokrzemowym jest  $H_4SiO_4$  ( $SiO_2, 2H_2O$ ), a kwasem meta-krzemowym  $H_2SiO_3$  ( $SiO_2, H_2O$ ). Inne przystawki użyte w powyższej tabelce były już wyjaśnione (p. str. 364).

**Kwasy fosforowe.** Stosunek między trzema różnymi kwasami fosforowymi określimy łatwo, rozpatrując je jako utworzone z pięciotlenku (bezwodnika) i wody. W większości przypadków już rozważanych, łączenie się bezwodnika kwasowego z wodą zachodzi tylko w jeden sposób. Znany np. tylko jeden kwas azotowy, który tworzy się przez połączenie jednej cząsteczki pięciotlenku azotu i jednej cząsteczki wody:  $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ . Podobnie, główny kwas siarkowy tworzy się z jednej cząsteczki kwasu siarkowego i jednej cząsteczki wody:  $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ , choć mamy tutaj jeszcze i kwas pyrosiarkowy (kwas siarkowy dymiący)  $H_2S_2O_7$ , czyli  $H_2O, 2SO_3$ . Kwas nadjodowy (str. 370) występuje pod postacią szeregu kwasów lub soli, których stosunek jest jeszcze bardziej złożony.

Gdy bezwodnik fosforowy reaguje z wodą, otrzymujemy roztwór, z którego po bezzwłocznem odparowaniu pozostaje szkliste ciało stałe,  $HPO_3$ , znane jako *kwas metafosforowy*. To jest  $H_2O.P_2O_5$ . Gdy jednak otrzymany poprzednio roztwór pozostawimy na kilka dni, lub zagotujemy z drobną ilością rozcieńczonego kwasu azotowego, którego jon-wodorowy działa katalitycznie, pozostanie wówczas po odparowaniu  $H_3PO_4$  *kwas ortofosforowy* (zwany zazwyczaj *kwasem fosforowym*):



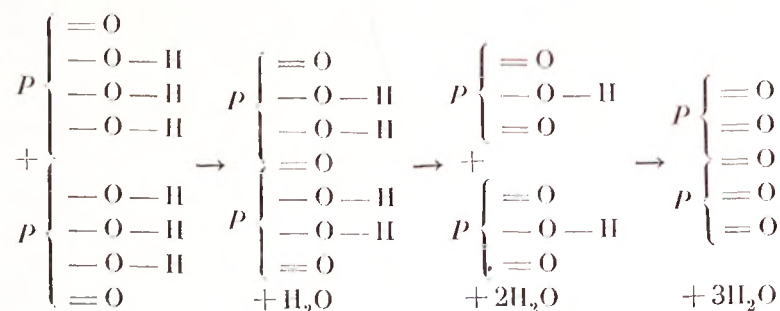
Naodwrot, gdy kwas ortofosforowy (równoważny  $3H_2O.P_2O_5$ ) trzymać będziemy jakiś czas w temperaturze około  $255^\circ$ , utraci on zwolna wodę i da nam *kwas pyrofosforowy*:



Ten ostatni ma skład  $2H_2O.P_2O_5$ . Dalsze odwodnianie doprowadzi do kwasu metafosforowego, którego nie można już rozdzielić na pięciotlenek i wodę. Po rozpuszczeniu w wodzie, kwas pyrofosforowy przyłącza zwolna wodę, którą utracił i daje znowu kwas ortofosforowy:

Stosunki wzajemne tych wszystkich substancyj, występują wyraźniej przy użyciu wzorów strukturalnych.





Najważniejszym faktem, na który tu musimy zwrócić uwagę, jest ten, że dodanie lub odjęcie wody nie zmienia wartościowości fosforu. Stopień utlenienia fosforu i jego wartościowości, są więc w owych trzech kwasach identyczne.

Kwas pyroosiarkowy i jego sole, dają po rozpuszczeniu w wodzie kwas siarkowy, względnie kwaśne siarczany. Innymi słowy jon  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  nie może istnieć. Natomiast bardzo mała szybkość przemiany kwasów fosforowych mniej uwodnionych, w bardziej uwodnione, świadczy, że jony  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$  i  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  są stosunkowo trwałe. Zachowanie się roztworów soli tych kwasów wykazuje to jeszcze wyraźniej.

**Kwas ortofosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .** Techniczny kwas ortofosforowy, nieczysty otrzymuje się przez zmieszanie przesortowanego, zmielonego fosforytu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  z kwasem siarkowym (c. wł. 1·5) i ogrzewanie w kadziach drewnianych przy pomocy gorącej pary wodnej:



Siarczan wapniowy strąca się podczas ogrzewania i późniejszego zagęszczania przesącza.

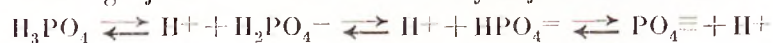
Warto wspomnieć także o pewnej modyfikacji metody wytwarzania fosforu, przez ogrzewanie fosforytu z węglem i piaskiem w piecu elektrycznym (str. 494), polegającej na wprowadzaniu do odpowiedniej części pieca prądu powietrza, które utlenia powstający tam fosfor na pięciotlenek fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ten predestylowuje, poczem wytwarza z wodą kwas fosforowy. Kwas fosforowy jest stosowany najszerzej w przemyśle sztucznych nawozów.

Czysty kwas ortofosforowy otrzymać można przez gotowanie czerwonego fosforu z małą ilością rozcieńzonego kwasu azotowego i następnie odparowanie wody i nadmiaru kwasu azotowego. Jako pozostałość otrzymuje się biały, krystaliczny, hygroskopijny półwodzian  $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p. top. 29,35°). Bezwodny kwas ortofosforowy topi się w 42,33°.

Kwas ortofosforowy jest typowym kwasem średniej mocy (p. tablice na str. 294) i ulega dysocjacji głównie na jony  $\text{H}^+$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Dalsza dysocjacja jonu  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na  $\text{H}^+$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$  zachodzi w bardzo małym stopniu. Jeszcze mniej



szą dążność do rozpadu na jony posiada  $\text{HPO}_4^{2-}$ , dając jony  $\text{H}^+$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . To też stężenie ostatniego jonu w roztworach kwaśnych jest znikomo małe.



**Sole kwasu ortofosforowego.** Kwas ortofosforowy, jako kwas *trójzasadowy*, tworzy sole trojakiemu rodzaju, a mianowicie ortofosforany *pierwszorzędne* np.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , *drugorzędne* np.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  i *trzeciorzędne* np.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Pierwszorzędny fosforan sodowy posiada reakcję słabokwaśną (p. kwaśny siarczyn sodowy str. 394). Drugorzędny jest z powodu hydrolizy słabo alkaliczny (por. kwaśny siarczek sodowy str. 384). Trzeciorzędny wreszcie jest trwały tylko w stanie stałym (por. normalny siarczek sodowy str. 385), i może być otrzymany przez odparowanie dosucha mieszaniny fosforanu drugorzędnego i wodorotlenku sodowego:



Reakcja ta odwraca się, gdy produkt zostanie rozpuszczony w wodzie (por. str. 386). Znane są również fosforany mieszane, w szczególności fosforan sodowo-amonowy, t. zw. *sól mikrokosmiczna*  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i nierozpuszczalny fosforan magnezowo-amonowy  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Pierwszorzędny fosforan wapniowy stanowi handlowy »superfosfat«, używany do użyźniania gleby.

Trzeciorzędne *fosforany* nie ulegają przy *ogrzewaniu* zmianie. Natomiast fosforany pierwszo- i drugorzędne, zawierające część pierwotnego wodoru, który należał do kwasu fosforowego, tracą przy ogrzewaniu wodę, podobnie jak sam kwas fosforowy. Gdy produkty tak otrzymane rozpuścimy w wodzie, reakcje przebiegają zwolna w kierunku odwrotnym:



Widzimy, że w tych reakcjach tworzy się *meta* i *pyrofosforan sodowy*, i to jest w istocie najprostsza droga do otrzymania tych substancyj, gdyż same kwasy są w roztworze nietrwałe, a przytem zasłabę, by nadawały się do dokładnego zubożenia. Sole amonowe kwasu fosforowego tracą przy ogrzewaniu amonjak i wodę (p. str. 470). Np. sól mikroskopiczna daje najpierw fosforan sodowy pierwszorzędny:



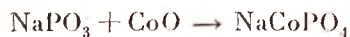
a ten znowu tracąc wodę, zamienia się w metafosforan sodowy.

**Kwas pyrofosforowy i kwas metafosforowy.** *Kwas pyrofosforowy*, aczkolwiek czterozasadowy  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , daje tylko sole normalne jak  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  i sole kwaśne, w których połowa wodoru została zastąpiona przez metal jak  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

*Kwas metafosforowy*  $\text{HPO}_3$ , zwany w handlu »szklistym kwasem fosforowym« sprzedawany bywa pod postacią przeświecających paleczek. Otrzymuje się go przez ogrzewanie kwasu ortofosforowego, lub zapomocą bezpośredniego

połączenia pięciotlenku fosforu z małą ilością wody zimnej. Przechodzi on w wysokiej temperaturze w parę, której gęstość odpowiada wzorowi  $(\text{HPO}_3)_2$ .

*Metafosforan sodowy*  $\text{NaPO}_3$ , używany w analizie, tworzy się w postaci małych kuleczek przy ogrzewaniu soli mikrokosmicznej na końcu drucika platynowego. Gdy na takiej kulce, zwanej *perlą*, umieści się odrobinę tlenku jakiegoś metalu i ogrzewa w płomieniu bunsenowskim, perla przyjmie zależnie od rodzaju użytego tlenku różne zabarwienia (*próba z perlą*). Działanie to stanie się zrozumiałe, jeśli zważymy, że metafosforan przyłącza wodę, tworząc pierwszorzędny fosforan sodowy:  $\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4$ . W ten sam sposób, lecz w temperaturach wyższych przyłącza on tlenki innych pierwiastków, dając ortofosforany mieszane. Np. z tlenkiem kobaltu łączy się część metafosforanu według równania,



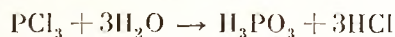
a związek ten nadaje perle zabarwienie niebieskie.

*Reakcje rozpoznawcze.* Gdy do roztworu kwasu ortofosforowego lub jakiegos ortofosforanu dodać roztworu *azotanu srebrowego*, powstaje żółty osad ortofosforanu srebra  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Reakcja ta jest próbą rozpoznawczą na ortofosforany. Z kwasem pyrofosforowym lub jakimś pyrofosforanem powstaje biały osad  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Z kwasem metafosforowym otrzymuje się także biały osad  $\text{AgPO}_3$ . Kwas metafosforowy jednak ścina przezroczysty roztwór (zawiesinę koloidalną) białka (np. kurzego), podczas gdy kwas orto- lub pyrofosforowy nie wywiera na białko widocznego wpływu.

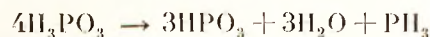
Próba rozpoznawcza na kwas ortofosforowy lub raczej jon  $-\text{PO}_4^{3-}$  polega na dodaniu kropli roztworu, zawierającego ten jon do roztworu molibdenianu amonowego (Rozdz. L) w rozcieńczonym kwasie azotowym. Przy ogrzaniu powstaje żółty obfity osad zespolonego fosforo-molibdenianu amonowego.

Powstający w obecności nadmiaru amonjaku biały osad, nierozpuszczalnego fosforanu magnezowo amonowego, służy również jako reakcja rozpoznawcza. Kwas arsenowy (Rozdz. XLIX) daje osady o wyglądzie i o składzie podobnym do dwóch ostatnich związków.

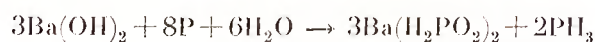
**Kwas fosforawy**  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Gdy do zimnej wody doda się trójtlenku fosforu, powstaje bardzo wolno kwas fosforawy. Z gorącą wodą zachodzą gwałtowne i złożone reakcje rozkładu, dające w rezultacie znikome ilości kwasu fosforawego. Kwas fosforawy można znacznie łatwiej otrzymać przez działanie wody na trójchlorek fosforu (str. 203), wzgl. trójbromek lub trójjodek i odparowanie roztworu:



Kwas fosforawy jest energicznym środkiem redukującym. Wydziela z roztworów soli srebrowych srebro w postaci metalicznej. Przy ogrzaniu rozkłada się, dając kwas najbardziej trwały (str. 371, 394) t. j. kwas metafosforowy i fosforjak:

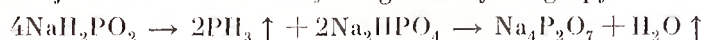


**Kwas podfosforawy.** Sól potasową tego kwasu otrzymuje się, jak widzieliśmy, podczas ogrzewania fosforu z roztworem wodorotlenku potasowego (str. 498). Sam kwas można otrzymać, zastępując wodorotlenek potasowy wodorotlenkiem barowym:



Gdy do tak otrzymanego roztworu dodamy ostrożnie rozcieńczonego kwasu siarkowego, wydzieli się siarczan barowy. Po odsączeniu i odparowaniu wody, otrzymany kwas  $\text{H}_3\text{PO}_2$  w stanie krystalicznym. Substancja ta jest również bardzo silnym środkiem redukującym, dążącym do przejścia w kwas fosforowy przez przyłączenie tlenu.

Kwas podfosforawy i jego sole, oddają przy ogrzewaniu wodę, oraz fosforjak i przechodzą w kwas fosforawy, względnie fosforany. Podfosforyn sodowy np. daje fosforjak i fosforan sodowy drugorzędny, wzgl. pyrofosforan sodowy:

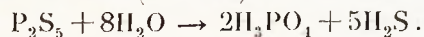


**Kwas podfosforowy.** Przy ogrzewaniu fosforu białego z samym kwasem azotowym powstaje tylko kwas ortofosforowy. Jeśli jednak dodamy azotanu miedziowego (lub srebrowego, inne azotany pozostają bez wpływu) miedź strąca się (jako  $\text{Cu}_3\text{P}_2$  lub  $\text{Cu}$ ). Zbojętniając połowę otrzymanego roztworu węglanem sodowym i dodając drugą połowę gazu, otrzymamy obfity osad wodnianu podfosforanu sodowego  $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Z tej soli łatwo otrzymać inne sole i wolny kwas.

**Siarczki fosforu.** Białą siarkę przy ogrzewaniu z siarką łączy się z nią z wybuchem. Przy fosforze czerwonym reakcja posiada przebieg umiarkowany. Biorąc składniki w należytych stosunkach, otrzymuje się *pięciosiarczek*  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Oczyszcza się go, destylując z retorty, przez którą przechodzi strumień dwutlenku węgla (p. niżej). Destylat krzepnie na ciału krystaliczne żółte (p. top.  $290^\circ$  p. wrz.  $515^\circ$ ). Przy reakcjach, wymagających wysokiej i stałej temperatury, umieszcza się materiały, ulegające przemianom chemicznym w rurkach, które zawieszają się w parze wrzącego pięciosiarczku. Gdy potrzebna jest temperatura niższa, stosuje się wrzącą siarkę ( $445^\circ$ ).

*Destylacja w strumieniu jakiegoś nieczynnego gazu* jest pospolitym środkiem, zastępującym destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (por. str. 347). Rozcieńczenie pary obniża jej ciśnienie cząstkowe podobnie, jak przez wypompowanie. Sposób ten ma jednak tę przedewszystkiem zaletę, że pary usuwają się szybko z przestrzeni ogrzanej do chłodnicy, dzięki czemu zmniejsza się ilość, ulegająca rozkładowi. Przy otrzymywaniu związków węgla, stosuje się do tego celu często strumień pary wodnej. Umożliwia nam to również oddzielenie łatwotopnej substancji od prawie nielotnej.

Pięciosiarczek fosforu ulega hydrolizie na zimno i reaguje przy ogrzaniu również z innymi substancjami, zawierającymi wodorotlen. Reakcje te podobne są do reakcyj z pięcioclorkiem (str. 499).





Inne siarczki,  $P_4S_3$  (używany we fabrykacji zapalek, (str. 497) i  $P_4S_7$  można otrzymać, biorąc składniki w stosunkach, wyrażonych wzorami.

*Porównanie fosforu z azotem i siarką.* Choć fosfor i azot zalicza się do tej samej rodziny, różnice między nimi są więcej uderzające, niż podobieństwa. Podobieństwa ograniczają się niemal wyłącznie do punktów, związanych z wartościami. Na przeciwieństwa między fosforjakiem, a amonjakiem, oraz chlorowcami związkami azotu i fosforu (str. 473, 499) zwróciliśmy już uwagę. Piciotlenek azotu rozpada się samorzutnie; pięciotlenek fosforu jest jednym z najtrwalszych związków. Kwas azotowy jest bardzo aktywny zarówno jako kwas, jak i środek utleniający; kwasy fosforowe zachowują się przeciwnie.

Z drugiej strony istnieje wyraźne podobieństwo między fosforem i siarką. Oba pierwiastki są ciałami stałymi, występującymi w kilku postaciach. Oba dają trwałe związki z tlenem i chlorem. Ich związki wodorowe reagują z solami, dając fosforki wzgl. siarczki metali. Poza tym jednak i tu istnieją znaczne różnice. Siarkowodor nie łączy się z chlorowcowodorami, podczas gdy fosforjak daje związki chlorowcofosfonowe. Dalej kwas fosforowy trudno zredukować, natomiast kwas siarkowy redukuje się stosunkowo łatwo.

*Ćwiczenia.* 1. Jaka jest wartościowość niemetalu lub pierwiastków, odgrywających rolę niemetalu w:  $H_2S_2O_7$ ,  $H_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $KH_2PO_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_3$ ,  $Na_2PO_3$ ? Nazwać te substancje.

2. Z czym mamy do czynienia, utlenieniem, redukcją, czy też ani z jednym ani z drugim, gdy wytwarzamy: (a)  $N_2O_4$  z  $HNO_3$ , (b)  $SO_2$  z  $H_2SO_3$ , (c)  $HPO_3$  z  $H_3PO_4$ ; (d)  $H_2S_2O_7$  z  $H_2SO_4$ , (e)  $Na_2SO_4$  z  $NaHSO_3$ ?

3. Dlaczego mieszanina dwuchromianu potasowego i kwasu solnego (str. 383) byłaby mniej stosownym środkiem utleniającym, niż kwas azotowy, do sporządzenia kwasu fosforowego z fosforu czerwonego?

4. Dlaczego trzeciorzędny fosforan sodowy (str. 503) nie rozkłada się przy ogrzewaniu; który fosforan trzeciorzędny uległby jednak wówczas rozkładowi?

5. Sformułować hydrolizę drugo- i trzeciorzędnego fosforanu sodowego, jak uczyniono to dla siarczku sodowego (str. 384, 385).

6. W jaki sposób możnaby otrzymać  $Ca_2P_2O_7$  i  $Ca(PO_3)_2$ , (związki nierozpuszczalne)?

7. Jakich produktów można oczekiwać (str. 504) przy ogrzewaniu (a) fosforynu sodowego  $Na_2HPO_3$ , (b) podfosforynu potasowego (str. 505)? Napisać równania.

8. Porównać pierwiastki chlor i fosfor w taki sposób, jak to zrobiono w ostatnim ustępie tego rozdziału.

9. Jaki jest procentowy skład fosforanu wapniowego  $Ca_3(PO_4)_2$ ? Ile fosforu otrzymać można z 200 g tej substancji? Napisać równanie.

10. Jaką objętość fosforjaku otrzymać można w 20° i 750 mm przez ogrzewanie 10 g białego fosforu z nadmiarem KOH?

11. Jaką objętość fosforjaku otrzymać można, działając nadmiarem wody na 10 g fosforku wapniowego?



12. Wyjaśnić, dlaczego wydajność fosforjaku w ćwiczeniu 10 jest mniejsza, niż w ćwiczeniu 11.

13. Do 10 g pięciochlorku fosforu dodano nadmiaru wody, zachowując ostrożność, by żaden z produktów reakcji nie uszedł. Roztwór rozcieńczono do 1 l, jaka jest jego normalność w stosunku do wodoru, dającego się zastąpić metalem?

14. Jaki jest procentowy skład soli mikrokosmicznej  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ?

15. Wychodząc z trzeciorzędnego ortofosforanu sodowego  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , obmyśleć metody otrzymania następujących substancyj: (a) metafosforanu sodowego (b) pyrofosforanu sodowego, (c) soli mikrokosmicznej.

---

## ROZDZIAŁ XXXI.

### WĘGIEL I TLENKI WĘGLA.

Większość substancyj, wchodzących w skład organizmów żywych lub przez nie wytwarzanych, jak tłuszcz, skrobia i cukier, stanowią związki węgla. Dlatego chemja tych związków znana jest pod nazwą *chemji organicznej*. Sądzono zrazu, że sztuczne, t. zn. bez udziału życia, wytwarzanie takich związków jest niemożliwe. Lecz dzisiaj otrzymuje się wiele naturalnych wytworów, wychodząc ze związków prostszych lub pierwiastków, a zwalka w otrzymaniu innych, tłumaczy się tylko trudnościami, wynikającymi z nietrwałości i złożoności tych związków. Z drugiej zaś strony należy podnieść, że powiększono listę chemicznych związków organicznych o setki niespotykanych w świecie zwierzęcym i roślinnym, np. wielu cennych środków leczniczych i barwników, które otrzymane drogą syntezy w pracowni (p. rozdz. XLIV). Znamy obecnie setki tysięcy różnych związków węgla, a co roku przebywają tysiące nowych.

W skład związków węgla wchodzą głównie (obok węgla) wodór i tlen. Z innych pierwiastków wymienić trzeba azot, fosfor, chlorowce i siarkę.

#### WĘGIEL C.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Do rodziny węgla należą pierwiastki: węgiel, krzem, german, cyna i ołów (p. układ okresowy). Z tych dwa pierwsze, są wyłącznie niemetalami, podczas gdy dalsze są metalami, wykazującymi silniejsze lub słabsze podobieństwo do niemetalu. Wszystkie te pierwiastki posiadają maksymalną wartościowość cztery. Poza to jednak tworzą one, z wyjątkiem krzemu, liczne związki, w których występują jako dwuwartościowe.

**Występowanie.** Wielkie ilości węgla spotyka się w przyrodzie w stanie wolnym. *Diamant* jest to najczystszy naturalny węgiel, stosunkowo bardzo rzadki. Drugim co do czystości, jest *grafit*, cenny minerał, występujący w przyrodzie w ilościach dość ograniczonych. Poza to istnieją liczne od-

miany *węgla kopalnego*, zawierające nader zmienne ilości wolnego węgla. W drobnych ilościach spotyka się wolny węgiel jeszcze także w meteorach.

W stanie związanym znajduje się węgiel w *gazie błotnym* czyli *metanie*  $\text{CH}_4$ , głównym składniku gazów ziemnych. O występowaniu węgla w postaci różnych związków, pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, już wspomniano. *Oleje mineralne* zawierają niemal wyłącznie mieszaniny różnych związków węgla i wodoru (węglowodory). Są wreszcie całe formacje geologiczne, zbudowane z węglanów bardziej rozpowszechnionych metali, a zwłaszcza węglanu wapniowego czyli wapienia.

**Diament.** Ta alotropowa odmiana węgla odznacza się naturalną postacią kryształiczną, zbliżoną często do ośmiościanu (ryc. 20, str. 49). Strukturę wewnętrzną kryształu diamentu przedstawiono na ryc. 41 (str. 56). Jego ciężar właściwy wynosi 3,5 g. Do celów zdobniczych wytwarza się na diamencie nowe ściany przez oszlifowanie go i w ten sposób nadaje się postaci sztuczne, zwane »szlifem brylantowym« (ryc. 175) i »rozetowym. Mają one na celu osiągnięcie maximum odbicia światła z wnętrza kamienia szlachetnego. Diament jest najtwardszym z pośród znanych substancyj, wobec czego daje się szlifować i polerować jedynie przez pocieranie proszkiem diamentowym. Najbardziej cenione są diamenty bezbarwne, lub o pewnym szerególnym odcieniu. Odmiany czarne (»karbonado«) i wadliwie zabarwione, są niżej cenione i służą do szlifowania, cięcia szkła, oraz na ostrza świdrów.



Ryc. 175. Szlif brylantowy.

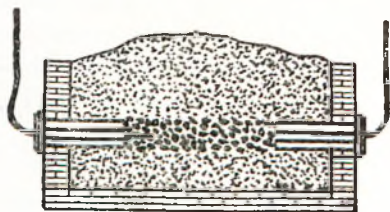
Najwięcej diamentów znajduje się w południowej Afryce i Brazylii. Skały, zawierające diamenty, poddaje się wietrzeniu, a następnie płókanui. Sprzedaje się na karaty (1 międzynarodowy karat = 200 mg), przyczem cena 1 karata rośnie z wielkością kamienia. Największy ze znalezionych diamentów Cullinan ważył przed oszlifowaniem 3032 karaty.

Małe syntetyczne diamenty otrzymuje się przez nagłe oziębienie stopionego żelaza, zawierającego rozpuszczony węgiel. Jeśli jednak stopioną masę poddamy powolnemu oziębieniu, węgiel wydzieli się pod postacią grafitu.

**Grafit.** Grafit (gr.  $\gamma\rho\acute{\alpha}\varphi\epsilon\upsilon\upsilon$  = pisać) występuje w przyrodzie na Syberji, w Kumberlandji, Brazylii, Ceylonie i innych miejscowościach. Tworzy ciemnoszare, lub czarne heksagonalne tabliczki, a w stanie sproszkowanym śliskie, mikroskopijnych rozmiarów łuski. W przeciwieństwie do diamentu grafit jest bardzo miękki, posiada ciężar właściwy 2,3 g i przewodzi elektryczność. Naturalny grafit zawiera zwykle domieszki obcych substancyj, a nawet najczystsze jego próbki pozostawiają po spaleniu 2—5% popiołu.

Z bloków grafitowych wycina się pręciki do ołówków (znane od w. XVI). W celu otrzymania różnych stopni twardości dodaje się do grafitu glinę w różnych stosunkach. Dzięki swej nietopliwości grafit służy do wyrobu tygli. Od-

lewy gipsowe (zły przewodnik) powleczone grafitem, stają się na powierzchni przewodnikami i można wówczas osadzać na nich na drodze elektrolitycznej metale (miedź lub srebro). Cienka warstwa grafitu chroni żelazo od rdzy. W przemyśle elektrochemicznym wyrabia się z grafitu elektrody do wydzielania chloru; wszelkie inne przewodniki reagują z chlorem i ulegają zniszczeniu, albo też są za drogie do użytku na wielką skalę. Grafit ma również zastosowanie, jako smar, zmniejszający tarcie powierzchni drewnianych lub metalowych (w wysokich temperaturach).



Ryc. 176. Wyrób grafitu.

Wielkie ilości czystego grafitu wyrabia się obecnie przez ogrzewanie koksu z małą ilością smoły i piasku lub tlenku żelazowego (Proces Achesona). Mieszaninę (ładunek 3—3½ tony) wsypuje się (rys. 176) między elektrody, połączone z dynamomaszyną. Tam masa reakcyjna ogrzewa się bardzo silnie dzięki wysokiemu swemu oporowi. Cała operacja trwa 24—30 godzin.

**Inne odmiany węgla.** Liczne są pozornie bezpostaciowe odmiany węgla. Tu należą *węgiel drzewny*, *sadza*, *węgiel zwierzęcy*, *węgiel kopalny* (np. kamienny i antracyt), oraz *koks*. O wszystkich tych odmianach będziemy mówić w dalszych rozdziałach.

Żadna z nich, jak tu odrazu musimy zauważyć, nie składa się z czystego węgla; obecne są tam także inne pierwiastki w nader zmiennych ilościach, przeważnie w połączeniu chemicznym z węglem.

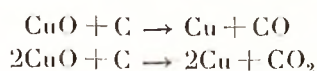
Badanie bezpostaciowego węgla drzewnego przy pomocy promieni—X okazało, że węgiel ten posiada heksagonalną strukturę sieci, identyczną ze strukturą grafitu. Nie można go przeto uważać za ciecz przechłodzoną (p. str. 51) jak szkło. Składa się on z drobnutkich ułamek grafitu. Bezpostaciowy swój wygląd zawdzięcza niezmiernej małości kryształów, które wraz z towarzyszącymi im zanieczyszczeniami tworzą układ, utkany z nader porowatej masy.

Że wszystkie odmiany węgla złożone są z tego samego pierwiastka, wynika z faktu, że wszystkie one spalają się w tlenie, dając dwutlenek węgla. Prócz tego diament i wszystkie pozornie bezpostaciowe odmiany, ogrzewane mocno bez dostępu powietrza, zamieniają się na grafit. Różne odmiany węgla zawierają jednak różne ilości energii chemicznej. Tak np. spalanie 1 g diamentu daje 7870, grafitu 7835, a węgla powstałego z cukru trzcinowego (str. 403) 8040 kalorii. *Zwęglanie*, zachodzące u większości związków węglowych podczas ogrzewania, polegające na wydzielaniu wolnego węgla, służy jako *reakcja rozpoznawcza*.

**Własności chemiczne węgla.** Najczęstszy użytek węgla opiera się na jego wielkiej dążności do *łączenia się z tlenem* na dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ . Przy ograniczonym dostępie tlenu tworzy się CO. Poza bezpośredniem za-



stosowaniem tych reakcyj do wytwarzania ciepła, (p. str. 232), służą one także do *redukcji* rud żelaza, miedzi, cynku i wielu innych metali. Jeśli np. ogrzewamy delikatnie sproszkowany tlenek miedziowy z węglem, uwalnia się miedź. Oddawany gaz jest albo dwutlenkiem węgla, albo jego mieszaniną z tlenkiem węgla, zależnie od stosunku węgla do tlenu i użytej temperatury:



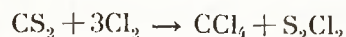
W wysokiej temperaturze pieca elektrycznego, węgiel *łączy się* z wieloma *metalami* i niektórymi *niemetalami*. Rozpuszczony w stopionym żelazie łączy się z nim na *węglík żelaza*  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Inne przykłady podamy w dalszych ustępach.

*Łączenie z wodorem* zachodzi zwykle zbyt wolno, by można je było zauważyć. Jeśli jednak zmieszamy węgiel ze sproszkowanym niklem (czynnik kontaktowy) i przepuścimy nad mieszaniną wodór w  $300^\circ$ , tworzy się metan  $\text{CH}_4$  (97%). Reakcja ta jest odwracalna i egzotermiczna, jest więc w wyższych temperaturach niecałkowita (p. str. 258); w  $850^\circ$  np. wydajność wynosi tylko 1,6%. Z drugiej strony luk elektryczny między elektrodami węglowymi w atmosferze wodorowej, daje ślady acetylenu w reakcji endotermicznej. Wszystkie inne związki węgla i wodoru otrzymuje się przez reakcje pośrednie.

**Dwusiarczek węgla  $\text{CS}_2$ .** Związek ten wytwarza się przez bezpośrednie łączenie się par siarki i żarzącego się węgla. Stosuje się do tego celu piec elektryczny, podobny do przedstawionego na ryc. 173 (str. 494). Produkt ulatnia się w postaci pary i ulega potem kondensacji.

Dwusiarczek węgla jest cieczą bezbarwną, silnie łamiącą światło (p. wrz.  $46^\circ$ ). Przykry zapach produktu handlowego jest wywołany przez ślady zanieczyszczeń. Dwusiarczek pali się w powietrzu, dając dwutlenek węgla i dwutlenek siarki. Jest on ważnym rozpuszczalnikiem siarki i kauczuku, rozpuszcza też z łatwością jod i fosfor. W wielkich ilościach używa się go do tępienia mrówek i do usuwania szczurów i myszy ze śpichlerzy na zboże.

**Czterochlorek węgla.** Związek ten wytwarza się przy wprowadzaniu suchego chloru do dwusiarczku węgla, zawierającego nieco rozpuszczonego jodu (katalizator):



Przy destylacji tak powstałej mieszaniny, czterochlorek węgla przechodzi jako para (p. wrz.  $77^\circ$ ) i ulega skropleniu, podczas gdy chlorek siarki  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (p. wrz.  $136^\circ$ ) pozostaje.

Czterochlorek węgla jest cieczą bezbarwną. Rozpuszcza tłuszcze, żywice i inne związki organiczne i ma tę wyższość nad benzyną i gazoliną, że jest niepalny. Używa się go przeto do wyciągania tłuszczu z kości i nasion, zawierających oleje, oraz do odtłuszczenia wełny i tkanin lnianych. Płyny sprzedawane jako środki do czyszczenia i wywabiania plam z tkanin, rękawiczek i t. p., składają się przeważnie z czterochloru węgla, rozcieńczonego tańszym

materiałem, np. benzyna. Choć zawartość dodatkowych płynów może być niewystarczająca do wywołania zapalności i wybuchowości mieszaniny świeżej, istnieje jednak niebezpieczeństwo, że później po wyparowaniu lotniejszego czterochlorku węgla, pozostałość stać się może łatwiej zapalna. Należy zatem dawać pierwszeństwo produktom, nie zawierającym benzyny.

Gaśnice używane do gaszenia ognia zawierają zwykle czterochlorek węgla. Gdy ten wytryska na ogień, temperatura palącego się materiału spada z powodu zużycia ciepła na wyparowanie cieczy, a równocześnie para czterochlorku wypiera powietrze i powstrzymuje dalsze palenie się.

**Węgliki i piec elektryczny.** Chemiczne reakcje, wymagające bardzo wysokich temperatur, najekonomiczniej jest przeprowadzać przy użyciu elektryczności, jako źródła ciepła. W takich przypadkach elektryczność nie działa elektrolitycznie, lub w jakiś inny chemiczny sposób. Są dwa typy pieców elektrycznych. Jeden z nich — to piece, używane do otrzymania grafitu (str. 510) i fosforu (str. 509). Tutaj wzrost temperatury wywołany jest przez opór węgla.

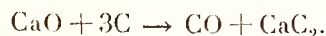
Tego samego typu pieca używa się przy wyrobie *karborundu* (SiC, węglik krzemu), wytwarzanego w wielkich ilościach przy wodospadzie Niagary (proces Achesona). Przestrzeń między elektrodami wypełnia się koksem i piaskiem (dwutlenek krzemu SiO<sub>2</sub>), a opór koksu powoduje wytwarzanie się ciepła, jak na ryc. 176, str. 510:



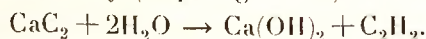
Węgiel redukuje tu dwutlenek krzemu i łączy się z uwolnionym krzemem. Produkt (SiC) jest ciałem niezmiernie twardym. Po sproszkowaniu i zmieszaniu z innymi materiałami, tworzy się z niego kamienie do szlifowania.

W drugim typie pieca potrzebny opór daje powietrze między elektrodami, a powstający łuk elektryczny (wylądowanie, przenoszone przez powietrze i parę węgla) dostarcza ciepła. Ten typ pieca ma zastosowanie w różnych »procesach łukowych« do wiązania azotu atmosferycznego (str. 483-5).

Łuk elektryczny stosuje się także do wytwarzania *węglika wapnia* (CaC<sub>2</sub>), wymagającego ogrzania mieszaniny wapna palonego i koksu do bardzo wysokiej temperatury (około 3.000°). Reakcję wykonuje się w wielkich tyglach grafikowych. Dodatkowo elektrody stanowią potężne bloki grafitu, które przy wylądowaniu łukowym stopniowo się zużywają:



Węglik wapnia reaguje energicznie z zimną wodą, dając gaz *acetylen* C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> i wodorotlenek wapniowy (wapno gaszone):



**Tlenki węgla.** Istnieją cztery tlenki węgla, przyczem dwa z nich, mianowicie dwutlenek węgla CO<sub>2</sub> i tlenek węgla CO są dobrze znane. Podtlenek węgla C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> i bezwodnik melitowy C<sub>12</sub>O<sub>9</sub>, najlepiej zaliczyć do związków organicznych. Dwa inne tlenki, C<sub>5</sub>O<sub>5</sub> i C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> znane są tylko w postaciach uwodnionych.

DWUTLENEK WĘGLA I KWAS WĘGLOWY.

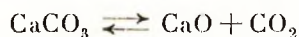
**Występowanie.** Dwutlenek węgla obecny jest w atmosferze, a w niektórych okolicach wydobywa się w wielkich ilościach z ziemi, np. w tak zwanej Dolinie Śmierci na Jawie i w Psiej Grocie koło Neapolu. Musujące wody mineralne (np. woda szczawnicka) zawierają go w stanie rozpuszczonym, a przyczyną ich musowania jest uchodzenie gazu wskutek spadku ciśnienia.

**Sposoby otrzymywania.** 1. Dwutlenek węgla powstaje przy spalaniu węgla w nadmiarze tlenu:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ . Spalanie wszystkich związków węgla, oraz powolne utlenienie tkanek roślinnych i zwierzęcych daje ten sam produkt. Produkt palenia się węgla zmieszany jest oczywiście z czterokrotną przynajmniej objętością azotu atmosferycznego. By uzyskać z tego źródła dwutlenek węgla do celów przemysłowych, wprowadza się gazy pod ciśnieniem do roztworu węglanu potasowego, który absorbuje dwutlenek węgla:



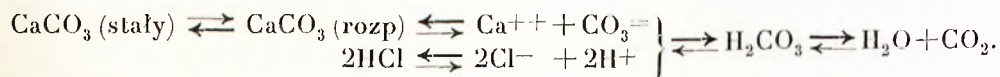
Przy zmniejszaniu ciśnienia pod działaniem pompy, wszystkie reakcje odwracają się i dwutlenek węgla uchodzi w stanie czystym. Tego samego roztworu, po oczyszczeniu w razie potrzeby, użyć można niezliczoną ilość razy.

2. Pierwszym, który stwierdził odrębność dwutlenku węgla jako substancji, był Józef Black (1757). Zauważył on tworzenie się jego przy ogrzewaniu wapienia lub kredy:



i nazwał powstający gaz »powietrzem stałym« ze względu na to, że zawarty jest w ciałach stałych. Powyższej reakcji używa się od wieków do otrzymywania wapna palonego (tlenek wapniowy). Wszystkie zwykłe węglany z wyjątkiem węglanu potasowego i sodowego rozkładają się przy ogrzewaniu, dając obok dwutlenku węgla tlenek metalu, albo niekiedy sam metal.

3. Black zauważył, że dwutlenek węgla tworzy się też podczas działania kwasów na węglany i z tej metody korzysta się dziś w pracowniach:



Ze względu, że kwas węglowy jest bardzo słabo zjonizowany, reakcja podobna jest do działania kwasów na siarczyny (str. 392). Ponieważ jednak węglan wapniowy jest bardzo słabo rozpuszczalny i dodatkowa równowaga reguluje jego rozpuszczanie, reakcja ta przypomina też działanie kwasów na siarczki żelazawy (str. 387). Używa się przyrządu, przedstawionego na ryc. 70 (str. 110).

4. Dwutlenek węgla powstaje przy butwieniu (str. 79) i, jak to również Black odkrył, przy fermentacji. Do celów przemysłowych otrzymuje się go dziś w wielkich ilościach z kadzi, w których fermentuje piwo.



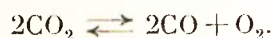
**Własności fizyczne.** Dwutlenek węgla jest gazem bezbarwnym i bez woni. Jest cięższy od powietrza (str. 224). Jego krytyczna temperatura wynosi  $31,35^{\circ}$  (str. 101). Stały dwutlenek topi się w  $-56^{\circ}$ , wytwarzając parę o ciśnieniu 5,3 atmosfer. Ciężar właściwy ciekłego bezwodnika wynosi w  $0^{\circ}$  0,95 g. W  $0^{\circ}$ , jego prężność pary wynosi 35,4 atmosfer, a w  $20^{\circ}$  59 atmosfer. Należy go przeto przechowywać w bardzo mocnych cylindrach z miękkiej stali (bombach). W takich bombach sprzedaje się go w wielkich ilościach do sporządzania wód musujących. Ciekły dwutlenek wylany do otwartego naczynia lub jeszcze lepiej do woreczka z tkaniny (nieprzewodzącej ciepła), oziębia się skutkiem szybkiego parowania i wytwarza śnieżno-białą masę. Dwutlenek stały osiąga prężność pary jednej atmosfery, a więc wrze w  $-79^{\circ}$ , nie topiąc się.

W stanie stałym używany bywa w pracowniach jako środek oziębiający, a dla uzyskania ściślejszego zetknięcia z naczyniem, które ma być chłodzone, miesza się go z eterem lub alkoholem. W takiej mieszaninie rtęć (p. top.  $-40^{\circ}$ ) krzepnie z łatwością.

Wielkie różnice w szybkościach reakcyj chemicznych w dwóch temperaturach wykazać można, wrzucając do 30% kwasu solnego, oziębionego w wyżej podanej mieszaninie, kawałek sodu. Trudno zauważyć jakąkolwiek reakcję. Jeśli jednak dopuścimy, by temperatura kwasu podniosła się, reakcja staje się coraz żywsza i kończy się wybuchem.

Dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie w objętości, równej objętości wody (760 mm i  $15^{\circ}$ ). Jego rozpuszczalność określa dokładnie prawo Henry'ego (str. 193) aż do ciśnienia 4—5 atmosfer. Wodny roztwór, zawierający dwutlenek węgla pod ciśnieniem 2—3 atmosfer, nazywa się pospolicie *wodą sodową*.

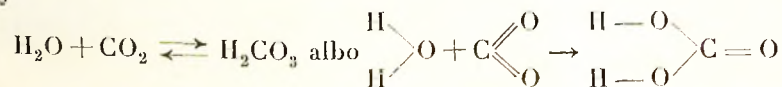
**Własności chemiczne.** Dwutlenek węgla jest związkiem trwałym. W 2.000<sup>0</sup> i 760 mm, dysocjacja jego osiąga 1,87%, czyli prawie tyle co w przypadku wody



Metale bardziej aktywne, np. magnez, spalają się z olśniewającym blaskiem w wydrążonej grudzie stałego  $\text{CO}_2$ , wytwarzając tlenek metalu i wolny węgiel. Metale mniej czynne, np. cynk i żelazo, ogrzewane w strumieniu gazu, dają tlenek metalu i tlenek węgla.

Dwutlenek węgla łączy się bezpośrednio z wieloma tlenkami, szczególniej metali bardziej aktywnych, jak tlenek sodu, potasu, wapnia i t. d. na węglany. Stąd rozkład węglanu wapniowego przez ogrzewanie (str. 513) jest reakcją odwracalną, która postępuje w kierunku odwrotnym przy użyciu dostatecznego ciśnienia dwutlenku węgla (p. Rozdz. XXXVII).

Dwutlenek węgla po rozpuszczeniu w wodzie tworzy, nietrwały kwas węglowy:





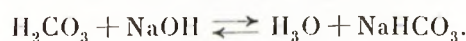
Nazwą tą oznacza się często niewłaściwie bezwodnik  $\text{CO}_2$ , który nie wykazuje własności kwasu.

**Własności chemiczne kwasu węglowego  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .** Roztwór dwutlenku węgla w wodzie, odznacza się własnościami bardzo słabego kwasu. Przewodzi prąd elektryczny, lecz nieznacznie. Czerwieni lakmus. Jonizacja zachodzi głównie według równania:



Dalsza jonizacja  $\text{HCO}_3^-$  na  $\text{H}^+$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  jest niezmiernie mała.

**Węglany normalne i kwaśne.** Gdy zmieszamy nadmiar wodnego roztworu kwasu węglowego z roztworem zasady, jak wodorotlenek sodowy lub gdy jak to zwykle się robi, przypuszczać będziemy przez roztwór wodorotlenku sodowego dwutlenek węgla, aż do nasycenia nim cieczy, utworzy się woda i kwaśny węglan (d w u w ę g l a n) sodowy, rozpuszczony:



Mimo, że kwaśny węglan według wzoru jest solą kwaśną, roztwór jego jest bardzo słabo alkaliczny (por. wodorosiareczek sodowy, str. 385).

Po dodaniu jeszcze jednego równoważnika wodorotlenku sodowego, otrzymamy normalny węglan:

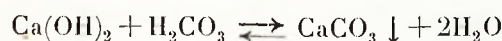


Roztwór tego węglanu, podobnie jak roztwory wszystkich soli normalnych mocnych zasad i słabych kwasów (p. str. 386), ma reakcję zdecydowanie alkaliczną.

*Normalne węglany*, z wyjątkiem węglanów sodu, potasu i amonu, w wodzie się nie rozpuszczają i można je otrzymać z odnośnych jonów przez strącenie. Naprzykład:

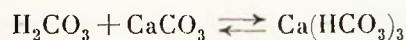


Wodny roztwór dwutlenku węgla reaguje z roztworami wodorotlenku barowego i wapniowego w sposób podobny:



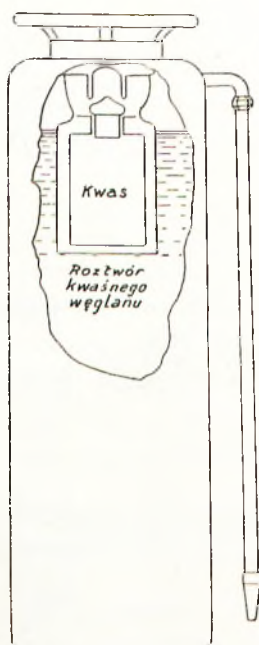
Osady te służą jako *reakcje rozpoznawcze* dla bezwodnika węglowego, lub węglanów (p. str. 456).

Nadmiar dwutlenku węgla zamienia węglan wapniowy w bardziej rozpuszczalny kwaśny węglan, dlatego też wody naturalne, zawierające rozpuszczony dwutlenek węgla, odznaczają się często znaczną zawartością »wapna« (p. twardość, Rozdz. XXXVII):



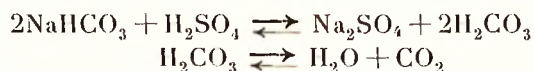
Przemiana całej ilości węglanu w rozpuszczalny kwaśny węglan wymaga znacznego nadmiaru dwutlenku węgla, gdyż reakcja jest wyraźnie odwracalna. W ten sam sposób rozpuszczają się jako kwaśne węglany w wodzie, zawierającej wolny kwas węglowy, węglany żelaza (wody żelaziste), magnezu i cynku. W istocie też, rozpuszczanie, przenoszenie i osadzanie wszystkich tych węglanów, odbywa się w przyrodzie na wielką skalę, dzięki powyższej reakcji, przebiegającej zależnie od warunków, na prawo lub na lewo.

**Zastosowanie dwutlenku węgla.** O zastosowaniu dwutlenku węgla do wyrobu wód musujących wspominaliśmy już wyżej. Służy on pozatem w wielkich ilościach do wyrobu kwaśnego węglanu sodowego  $\text{NaHCO}_3$  (soda czyszczona), węglanu sodowego  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (soda zwykła) i bieli ołowianej, to jest zasadowego węglanu ołowiowego  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ .



Ryc. 177.  
Przenośna gaśnica.

Ponieważ dwutlenek węgla jest już całkowicie utleniony, przeto nie pali się, a że przy tym jest związkami bardzo trwałym, zwykle materiały palne nie palą się w nim. Już mały jego procent w powietrzu utrudnia proces palenia. Dlatego też przenośne *gaśnice* ryc. 177 zawierają wewnątrz rozcieńczony roztwór kwaśnego węglanu sodowego i flaszeczkę z kwasem siarkowym. Przy odwróceniu zbiornika do góry dnem, kwas wylewa się do roztworu:



Ciecz nasycza się gazem, a nadmiar gazu, gromadząc się u góry, wyrzuca swym ciśnieniem roztwór, wylotem rury na zewnątrz. Roztwór ten działa skuteczniej, niż taka sama objętość wody, gdyż przynosi z sobą bezwodnik węglowy, który miesza się z otaczającym powietrzem.

Najbardziej podziwu godną przemianą chemiczną, jakiej ulega dwutlenek węgla jest reakcja, dzięki której rośliny przetwarzają go na pokarm. Ważna ta reakcja omówiona będzie szczegółowo w dalszym rozdziale (Rozdz. XXXVIII).

#### TLENEK WĘGLA $\text{CO}$ .

**Otrzymywanie.** W pracowni otrzymać można tlenek węgla przez ogrzewanie kwasu szczawiowego  $(\text{COOH})_2$ , który jest białą, krystaliczną substancją, ze stężonym kwasem siarkowym. Ten ostatni służy tu poprostu jako czynnik odwadniający (str. 403).

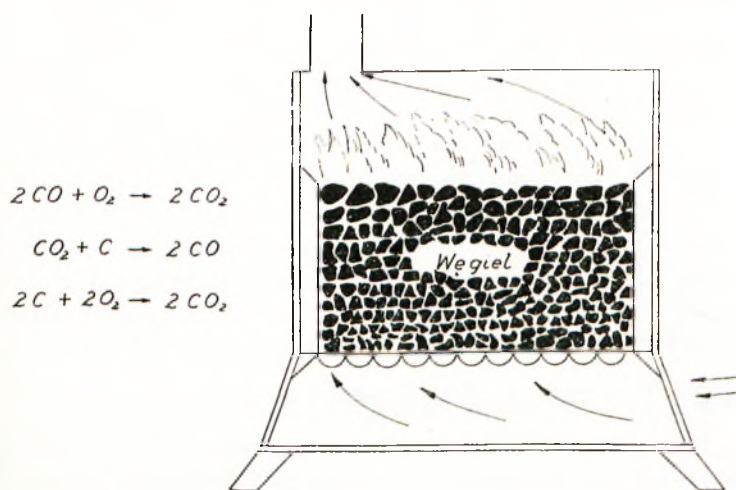


Cheąc otrzymać z tej mieszaniny czysty tlenek węgla, musimy, aby usunąć

dwutlenek węgla, przepuścić mieszaninę gazową przez roztwór wodorotlenku potasowego, znajdującego się w oplócce.

Przy użyciu kwasu mrówkowego  $\text{HCOOH}$  (str. 530) lub mrówczanu sodowego z kwasem siarkowym unika się powstawania dwutlenku węgla:  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

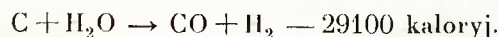
Nad powierzchnią żarzącego się węgla (ryc. 178), widzimy często unoszące się niebieskawe płomyki palącego się tlenku węgla. Powstaje on podczas przejścia dwutlenku węgla, wytwarzającego się w najpierwszym stadium, przez warstwę rozpalonego węgla:  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ . Podobna redukcja dwutlenku węgla zachodzi, gdy przepuszczamy go nad mocno ogrzanym metalem takim, jak np. cynk:  $\text{CO}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}$ .



Ryc. 178. Reakcje spalania węgla.

**Gaz generatorowy i gaz wodny.** Gdy spalamy koks przy ograniczonym dopływie powietrza, powstaje mieszanina tlenku węgla (40%) z azotem (60%), zwana *gazem generatorowym*. Jest to gaz palny, używany w przedsiębiorstwach przemysłowych do ogrzewania i pędzenia motorów gazowych.

W przemyśle wytwarza się też wielkie ilości tlenku węgla w mieszaninie z wodorem (*gaz wodny*), puszczając strumień pary wodnej na rozpalony do białości koks lub antracyt:



Naprzód zapala się koks w walcowatej komorze, wyłożonej ogniotrwałymi cegłami i pobudza go do energicznego spalania, dmąc nań przez 10 minut powietrze. Potem powietrze zastępuje się parą wodną.

Reakcja odbywa się, jak wskazuje równanie, z pochłonięciem ciepła. Po upływie paru minut koks staje się już za zimny. Trzeba wówczas odstawić prąd pary, a wpuszczać powietrze i w ten sposób postępować naprzemian. Otrzymana w ten sposób mieszanina gazowa, znana pod nazwą *gazu wodnego*,



zawiera tlenek węgla (40%—50%), wodór (45%—50%), nieco dwutlenku węgla (4%—7%), azotu (4%—5%) i tlenu (1%). Spala się ona niemal całkowicie (płomień niebieskawy) i służy jako źródło ciepła i do pędzenia motorów spalinyowych. Ma również zastosowanie przy wytwarzaniu gazu »świetlnego«.

Gdy puszczać będziemy na palący się koks r ó w n o c z e ś n i e powietrze i parę wodną, powietrze umożliwi nieustanne palenie, zaczem otrzyma się gaz palny o składzie pośrednim między gazem generatorowym i gazem wodnym (gaz *półwodny*).

Paliwa gazowe mają zastosowanie na wielką skalę w wytwórniach stali i innych przedsiębiorstwach przemysłowych. Dają one płomień jednolity i łatwo dający się regulować; nie pozostawiają popiołu. Odpada też kłopot z zapalaniem.

**Wodór przemysłowy z gazu wodnego.** W przemyśle chemicznym istnieje olbrzymie zapotrzebowanie wodoru do wyrobu amonjaku (str. 465) i u w o d o r n i a n i a olejów (Rozdz. XLI). Wodór ten należy bardzo starannie uwolnić od zanieczyszczeń gazowych, jak tlenek węgla i siarkowodór, które działają zabójczo na katalizatory, używane w powyższych procesach. Najtańszym źródłem przemysłowego wodoru jest g a z w o d n y; wiele przeto pracy poświęcono na obmyślenie najracjonalniejszej metody usunięcia niepożądanego tlenu węgla.

Gdy przepuszcza się mieszaninę gazu wodnego (zasadniczo  $H_2 + CO$ ) z przegrzaną parą wodną nad właściwym katalizatorem, jakim jest w tym przypadku tlenek żelazowy, zachodzi wówczas reakcja następująca:



Ponieważ powyższa reakcja jest odwracalna i egzotermiczna w kierunku naprawo, przeto podwyższenie temperatury sprzyjać będzie reakcji odwrotnej i równowaga ulegnie przesunięciu nalewo. Pożądanem jest przeto prowadzenie procesu w temperaturze możliwie najniższej. Przy użyciu jednak samego tlenku żelazowego jako katalizatora, reakcja przebiega zbyt wolno w temperaturach znacznie poniżej 600°, w których wydajność jej byłaby wystarczająca. Okazało się jednak, że dodatek małych ilości innych tlenków np. tlenku niklu i tlenku chromu powiększa aktywność katalizatora bardzo znacznie. Substancje, które działają w ten sposób (katalizują niejako katalizator), zowią *przyspieszaczami*.

W praktyce reakcja ta daje w 450°—500° mieszaninę gazową, zawierającą tylko 2% pozostałego CO. Stosowanie nadmiaru pary wodnej ma na celu przesunięcie równowagi jak najdalej naprawo, lecz wodór, obecny od początku w pierwotnym gazie wodnym, sprzyja oczywiście reakcji odwrotnej (por. str. 249). Należy zauważyć, że przy zastosowaniu tej metody otrzymuje się ilość wodoru dwa razy większą od tej, która znajdowała się w gazie wodnym.

Główną część dwutlenku węgla, obecnego w końcowej mieszaninie (w przybliżeniu 30% na objętość) usuwa się, płócząc gaz pod ciśnieniem wodą, resztę zaś absorbuje się za pomocą wapna lub alkaliów. Usunięcie 2% pozostałego jeszcze w mieszaninie CO przedstawia stosunkowo znaczniejsze trudności.



Próbowano między innymi pochłaniania CO w gorącym roztworze sody żrącej, lub amonjalkalnym roztworze soli miedziawej.

Najbardziej jednak wydajna metoda polega na *selektywnym spalaniu* CO na CO<sub>2</sub>, przy użyciu potrzebnej ilości powietrza lub tlenu w obecności stosownego katalizatora. Przy zachowaniu należytej ostrożności, CO spala się prawie ilościowo na CO<sub>2</sub>, podczas gdy obecny H<sub>2</sub> pozostaje niemal zupełnie nieknięty. Powstałe tu drobne ilości CO<sub>2</sub> usuwa się potem w sposób wyżej opisany.

**Własności fizyczne tlenku węgla.** Tlenek węgla jest gazem bez barwy, woni i smaku. Jest on nieco lżejszy od powietrza (c. 28) i bardzo mało rozpuszcza się w wodzie. Trudno się skrapla. Jego punkt wrzenia wynosi — 190°, leży więc blisko punktu wrzenia powietrza.

**Własności chemiczne.** Wszystkie chemiczne własności tlenku węgla pozostają w związku z faktem, że węgiel jest w nim dwuwartościowy: C=O. Związek ten jest istotnie *nienasycony* i łączy się bezpośrednio z tlenem, chlorem i innymi substancjami. W powietrzu pali się, łącząc się z tlenem na dwutlenek węgla. Żelazo otrzymuje się głównie przez redukcję tlenków żelaza gazowym tlenkiem węgla w wielkim piecu.

Na świetle słonecznym łączy się tlenek węgla bezpośrednio z chlorem, tworząc *chlórek karbonylu* (fosgen) COCl<sub>2</sub>. Łączy się on także bezpośrednio z niklem i żelazem, dając karbonyłek niklu i karbonyłek żelaza (p. Rozdz. II).

**Własności fizjologiczne.** Tlenek węgla jest silną trucizną tak, że 1 jego objętość na 100000 objętości powietrza wywołuje objawy zatrucia, a 1 objętość jego na 750 do 800 objętości śmierć w ciągu około 39 minut. Tlenek węgla łączy się z hemoglobina czerwoną krwi, tworząc trwały związek, co uniemożliwia krwi pochłanianie tlenu (str. 79). Jest on też głównym trującym składnikiem gazu świetlnego. Trujące działanie dymu tytoniowego wywołuje również głównie tlenek węgla, wytwarzany przy spalaniu, z konieczności niezupełnym.

Spalania lub wybuchy w zamkniętych przestrzeniach (jak np. w motorach samochodowych, kopalniach, lub we wnętrzu okrętów wojennych podczas bitwy) były powodem wielu wypadków śmierci wskutek zatrucia przez CO. Maski gazowe używane przy akcjach ratunkowych w takich wypadkach, zaopatrzone są w pochłaniacze, zawierające mieszaninę tlenków: MnO<sub>2</sub>, CuO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ag<sub>2</sub>O (*hopkalit*). Mieszanina ta działa katalitycznie tak, że wszelki tlenek węgla, przechodzący przez pochłaniacz, utlenia się tlenem powietrza na dwutlenek węgla.

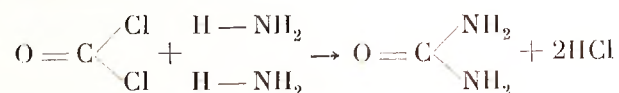
#### CHLÓREK KARBONYLU I MOCZNIK.

**Chlórek karbonylu** COCl<sub>2</sub>. Substancja ta zwie się także *fosgenem* (gr. φῶς = światło; γέννῶν = tworzyć), ze względu na powstawanie pod wpływem światła słonecznego (str. 221). Wytwarza się go na wielką skalę, przepuszcza-

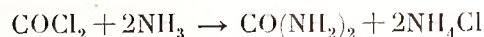
jąc tlenek, zmieszany z chlorem, nad węglem zwierzęcym (środek kontaktowy). Chlorek karbonylu jest to ciecz wrząca w 8°, o zapachu duszącym i wysoce toksycznych właściwościach (p. Rozdz. XLIV). Fosgen bardzo łatwo rozpuszcza się w benzenie i kilku innych węglowodorach. W zetknięciu z wodą ulega zwolna hydrolizie, wytwarzając kwas węglowy i solny:



**Mocznik**, substancja jedna z najbardziej interesujących, powstaje przy zmieszaniu amonjaku w należytem stosunku z fosgenem w obojętnym rozpuszczalniku np. toluenie:



Należy użyć w nadmiarze amonjaku dla związania owołnionego chlorowodoru, wobec czego ostateczne równanie będzie:



Mocznik, substancja krystaliczna, biała, rozpuszcza się w alkoholu, w przeciwieństwie do chlorku amonowego, wobec czego mieszaninę mocznika i chlorku amonowego wymywa się alkoholem, a otrzymany roztwór odparowuje. Stosując powyższą reakcję, jako stadium końcowe, można, jak łatwo zrozumieć, otrzymać mocznik drogą *syntezy* z substancyj prostych.

Mocznik znano na długo przed odkryciem metod jego syntezy. Stanowi on główny produkt rozkładu związków azotowych w ustroju zwierzęcym i występuje w moczu. Uważano go za typowy związek organiczny w dawnem tego słowa znaczeniu (str. 508). Związek ten otrzymał sztucznie Wöhler w r. 1828 (p. niżej). Była to pierwsza synteza istotnie »organicznej« substancji, a za nią poszło, wiele innych podobnych. Od roku mniej więcej 1840 datuje się przejście chemii organicznej jako nauki, w której główną rolę odgrywała tajemnica życia, w chemję związków węglowych, stanowiącą gałąź chemii nieorganicznej.

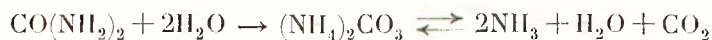
Wöhler za punkt wyjścia wziął cyjanian amonowy (str. 521), którego otrzymanie jest niezależne od wszelkich wytworów procesów życiowych. Przy ogrzewaniu przez jakiś czas cyjanianu amonowego lub jakiejś soli amonowej z cyjanianem potasu w roztworze wodnym, zachodzi przemiana śródcząsteczkowa (p. str. 207), a po oziębieniu cieczy wydzielają się z niej duże słupy mocznika:



Ponieważ reakcja jest odwracalna, 4—5%, cyjanianu amonowego nie ulega zmianie.

Dwie substancje, tylko co wymienione, różnią się całkowicie właściwościami chemicznymi. Cyjan amonowy jest solą silnie zjonizowaną, podczas gdy mocznik nie jest wogóle solą, lecz substancją, która jak amonjak łączy się z kwasami na sole. Związki, które jak mocznik i cyjanian amonowy posiadają ten sam skład i tę samą liczbę jednostek w swych cząsteczkach, a mimo to posiadają odmienne właściwości, nazywają się w chemii *izomerami*. Wzory, które zastosowaliśmy, tłumaczą różnice właściwości izomerycznych związków, odmienną budową ich cząsteczek (por. str. 349).

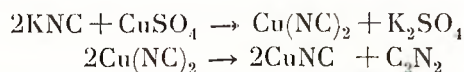
Mocznik, rozpuszczony w wodzie, pod wpływem katalitycznym pewnych enzymów, przyłącza dwie cząsteczki wody i tworzy węglan amonowy:



Węglan amonowy (Rozdz. XXXVI) jest związkiem nietrwałym i rozkłada się na amonjak i bezwodnik węglowy. Temu działaniu trzeba przypisać silny zapach amonjaku, powstający przy rozkładzie nawozu.

#### CYJAN $\text{C}_2\text{N}_2$ .

Cyjan  $\text{C}_2\text{N}_2$ . Endotermiczny ten związek tworzy się przy wyładowaniach elektrycznych między elektrodami węglowymi w atmosferze azotu (por. str. 511). Substancję endotermiczną, jaką jest cyjan, łatwiej otrzymać jako wytwór reakcji, która w całości jest egzotermiczna (str. 352). Otrzymuje się go, wkraplając roztwór siarczanu miedziowego do gorącego roztworu cyjanku potasowego. Wydzielony zrazu cyjanek miedziowy szybko rozkłada się, dając cyjanek miedziawy i cyjan:



Cyjan jest gazem bardzo trującym o charakterystycznym słabym zapachu.

**Kwas cyjano-wodorowy HNC.** Kwas ten, zwany także *kwasem pruskim*, ma wzór  $\text{HN}=\text{C}$ . Najłatwiej go otrzymać przez działanie kwasu na jakiś cyjanek (p. cyjanek potasu), i oddestylowanie. Jest to ciecz bezbarwna o zapachu gorzkich migdałów, niezwykle trująca. Wodny roztwór jest niezmiernie słabym kwasem i jest bardzo mało zjonizowany. Skutkiem tego cyjanek potasowy jest wyraźnie zhydrolizowany przez wodę, i w roztworze wodnym silnie alkaliczny. Kwas cyjanowodorowy zachowuje się jako związek nienasycony, co uwydatnia podany wyżej wzór i znajduje swój wyraz w dwóch następnych ustępach.

**Cyjaniany i siarkocyjaniany (rodanki).** Jeśli stopiony cyjanek potasu mieszać będziemy z łatwo redukującym się tlenkiem, np. tlenkiem ołowiu, metal (w danym razie ołów) zbierze się na dnie tygla żelaznego w stanie stopionym i otrzymamy *cyjanek potasowy*  $\text{KNCO}$ :



*Kwas cyjanowy*  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  jest bardzo nietrwały.

*Cyjnian amonowy*  $\text{NH}_4\text{NCO}$  jest ważny głównie z powodu swej przemiany w mocznik (str. 520).

Gdy cyjanek potasowy ogrzewa się w wodnym roztworze z siarką lub wielosiarczkiem (str. 389), zamienia się on w *siarkocyjnian potasowy*  $\text{KNCS}$ . Ta sól, lub *siarkocyjnian amonowy*  $\text{NH}_4\text{NCS}$ , służy do wykrycia jonu żela-



zowego dzięki ciemno-czerwonej barwie siarkocyjanianu żelazowego (str. 217). Siarkocyjanian amonowy ulega w  $170^{\circ}$  przemianie w tiomocznik (tiokarbamid), analogicznie do cyjanianu amonowego (str. 520).

**Kwas piorunowy  $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{C}$**  (Rozdz. XLIV) jest izomerem kwasu cyjanowego.

*Ćwiczenia.* — 1. (a) Na jakiej własności fizycznej grafitu polega korzystne powlekanie nim pieców? (b) W jaki sposób przyczynia się tu do dobrego wyniku wypolerowanie szczotką? (c) Wyjaśnić, dlaczego można użyć grafitu, jako smaru.

2. Jakiej zmianie uległby metal, tworzący dodatnią elektrodę (anodę) podczas elektrolizy roztworu chlorku sodowego (str. 217), i jakie metale najwolniej byłyby tu atakowane? Co stoi na przeszkodzie użyciu ostatnich metali w praktyce?

3. Jeśli  $1 \text{ m}^3$  tlenu działa na węgiel, jaką objętość w tej samej temperaturze i pod tem samym ciśnieniem można otrzymać: (a) dwutlenku węgla, (b) tlenku węgla.

4. Ułożyć równania, przedstawiające: (a) tworzenie się metanu przez połączenie się węgla z wodorem; (b) redukcję tlenku cynowego ( $\text{SnO}_2$ ) węglem.

5. Ułożyć równania: (a) działania kwasu siarkowego na węglan wapniowy; (b) dwutlenku węgla na roztwór wodorotlenku potasowego; (c) spalania się glinu w dwutlenku węgla.

6. Jakie są ściśle względne ciężary równych objętości dwutlenku węgla, powietrza i pary wodnej?

7. Dlaczego woda sodowa w zamkniętej flasce zachowuje się spokojnie, a burzy się po otwarciu flaszki?

8. Wypisać równania na str. 515 w pełnej jonowej formie.

9. Sformułować szczegółowo równania na hydrolizę (a) węglanu sodowego, (b) kwaśnego węglanu sodowego.

10. Jaki będzie teoretyczny stosunek objętościowy tlenku węgla do azotu w gazie generatorowym, jeśli się przyjmie, że powietrze zawiera tlen i azot w stosunku objętościowym 1:4?

11. (a) Jaką objętość gazu wodnego wytwarza każdy litr pary wodnej? (b) jaki będzie stosunek składników gazowych w gazie wodnym? (c) Jakich zanieczyszczeń należy się spodziewać w gazie wodnym? (d) W jaki sposób możnaby oddzielić składniki gazu wodnego?

12. Dlaczego gaz wodny jest szczególnie cennym źródłem ciepła, gdy wymagane są wysokie temperatury.

13. Pod jakimi względami reakcja kwasu solnego z węglanem wapniowym przypomina reakcję kwasu solnego z (a) siarczynem sodowym, (b) siarczkiem żelazowym?

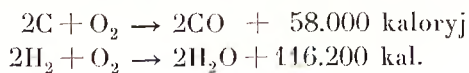
14. Jaką objętość acetyleny w  $20^{\circ}$  i 760 mm otrzyma się przez działanie nadmiarem wody na 10 g węglanu wapniowego?

15. Jaką objętość dwutlenku węgla w  $0^{\circ}$  i 760 mm otrzyma się, działając nadmiarem kwasu siarkowego na 10 g sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ?

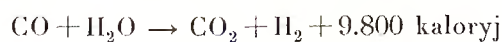


16. Jaką objętość tego samego gazu w tych samych warunkach otrzyma się z 10 g sody oczyszczonej  $\text{NaHCO}_3$ ?

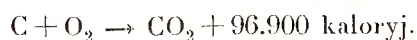
17. Sprawdzić ilość pochłanianego ciepła przy wytwarzaniu gazu wodnego (str. 517) na podstawie następujących równań termochemicznych:



18. Sprawdzić ciepło reakcji (str. 518).



na zasadzie podanych wyżej równań termochemicznych i następującego:



19. Nieczysty wodór zawiera 1,2% tlenku węgla. Jaką objętość powietrza (str. 453) należałoby dodać do 100 l. owego wodoru, żeby usunąć z niego wszystek tlenek węglowy drogą selektywnego spalania (str. 519)?

20. Dlaczego niebezpiecznie jest przebywać w zamkniętym garażu, gdy motor samochodu jest czynny?

## ROZDZIAŁ XXXII.

### WĘGLOWODORY I ICH POCHODNE. PŁOMIEŃ.

Związki węgla z wodorem nazywają się *węglowodorami*. Znane są setki różnych węglowodorów, zawierających te dwa pierwiastki w różnych stosunkach. Naturalny olej skalny jest mieszaniną wielu substancyj, należących do tej grupy.

Węglowodory dzielimy na kilka odrębnych szeregów. Główny szereg zawiera jako najprostszycy człon, metan  $\text{CH}_4$ . Ze względu na to, że pewne człony tego szeregu występują w parafinie, szereg ten określa się nazwą szeregu *parafinów*<sup>1)</sup>. Człony tego szeregu są *węglowodorami nasyconymi*, gdyż węgiel w związkach tego szeregu posiada wszystkie cztery swoje wartościowości uruchomione.

**Parafiny czyli węglowodory nasycone.** Podajemy niżej siedem najprostszycy węglowodorów tego szeregu i dwa z wyższycy członów:

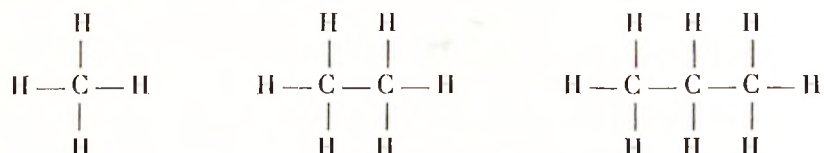
Metan $\text{CH}_4$ . . . p. wrz. — 164°	Heksan $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . . . p. wrz. 71°
Etan $\text{C}_2\text{H}_6$ . . . „ „ — 89,5°	Heptan $\text{C}_7\text{H}_{16}$ . . . „ „ 99°
Propan $\text{C}_3\text{H}_8$ . . . „ „ — 37°	Heksadekan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ . „ „ 287,5°
Butan $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . . . „ „ + 1°	[p. top. 18°
Pentan $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . . . „ „ + 35°	Pentatriakontan $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ p. top. 74,7°

Z wyjątkiem pierwszycy czterech, nazwy wszycykich innycy członów utworzono z greckich liczebników, odpowiadajacych liczbom atomów węgla w cząsteczce. Porównujacy wzory widzimy, że w każdym z nich liczba jednostek wodoru jest dwa razy większa od liczby jednostek węgla, powiększonej o dwa. Ogólny zatem wzór węglowodorów tego szeregu jest  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . O substancjach, które pozostają do siebie w takim stosunku mówimy, że tworzą one *szereg homologiczny*. Szereg taki jest uderzajacyą ilustracyą stosunków wielokrotnych. Pierwsze cztery człony są w zwykłej temperaturze gazami. Następne

<sup>1)</sup> Ścisłej bioracy nazwa pochodzi z łac. parum-affinis = mało-pokrewny, bierny (przyp. tłumaczy).

od pentanu do pentadekanu ( $C_{15}H_{32}$ ) są w zwykłych warunkach cieczeniami. Od heksadekanu w górę są one ciałami stałymi, o coraz wyższej temperaturze topnienia.

Węgiel w związkach tych jest czterowartościowy, a każdy człon zawiera o jedną grupę  $CH_2$  więcej od poprzedniego. Ilustrują to dobrze wzory strukturalne pierwszych trzech członów:



**Olej skalny czyli ropa.** Ropa jest gęstym zielonawobrunatnym olejem. Wydobywanie ropy wymaga wierceń głębokich nieraz na 2000 m. Gdy wiercenia osiągną pokładów ropodajnych, ropa wytryska, albo się ją pompuje. W Stanach Zjednoczonych wiele tysięcy km. rurociągów służy do transportu ropy z szybów do rafinerij przy pomocy pomp tłoczących. W r. 1924 wydobyto tam około 1,5 miljarda hl ropy. Światowa produkcja w r. 1924 przekroczyła 2 miljardy hl ropy.

Po Stanach Zjednoczonych głównymi producentami ropy są Meksyk i Rosja<sup>1)</sup>.

**Rafinacja ropy.** Ropa jest złożoną mieszaniną, a rozdzielona częściowo przez destylację, daje produkty, które aczkolwiek są jeszcze mieszaninami, nadają się już do różnych celów. Podczas destylacji przechodzą zrazu w większych ilościach składniki o niższym punkcie wrzenia. W miarę ubywania składników lotniejszych, temperatura stale wzrasta tak, że przechodzą stopniowo w stan pary, składniki o coraz wyższym punkcie wrzenia. Ropa zawiera często związki siarki, z których później podczas palenia powstawać może szkodliwy bezwodnik siarkawy; aby usunąć te zanieczyszczenia ogrzewa się produkty destylacji ze sproszkowanym tlenkiem miedziowym (proces Frascha) lub adsorbuje żelazem krzemionkowym (str. 546). Nienasycone węglowodory usuwa się przez wytrząsanie ze stężonym kwasem siarkowym. Podajemy niżej kilka produktów rafinacji ropy, ich składniki i zastosowanie.

N a z w a	Składniki	P. wrz.	Zastosowanie
Eter naftowy . . .	Pentan — heksan	40°— 70°	Rozpuszczalnik
Gazolina . . . .	Heksan — heptan	70°— 90°	„ paliwo
Benzyna lekka . .	Heptan — oktan	80°—120°	„ „
Benzyna ciężka . .	Oktan — nonan	120°—150°	„ „
Nafta (kerozyna) . .	Dekan — heksadekan	150°—300°	do oświetlenia

<sup>1)</sup> W Polsce główne zagłębia naftowe leżą na Podkarpaciu w okolicy Borysławia i Krośna (przyp. tłum.).

W określonym stadium destylację przerywa się, a pozostały w retortach olej oziębia; krystalizuje wówczas w postaci łusek pewna ilość stałych członów szeregu ( $C_{22}H_{46}$  do  $C_{28}H_{58}$ ). Łuski oddziela się od reszty nieskrzepłego oleju w prasach filtrowych i w ten sposób otrzymuje się parafinę stałą w stanie surowym. Z pozostałości uzyskuje się jeszcze oleje smarne. Uzyskane przytem produkty uboczne są jeszcze mieszaninami, zawierają jednak głównie składniki, leżące w szeregu blisko siebie.

W niektórych rafinerjach wydzielają jeszcze *waseline*  $C_{22}H_{46}$  do  $C_{23}H_{48}$ . Parafiny stałej używa się do wyrobu papieru nieprzemakalnego, głównie jednak do fabrykacji świec. Najobficiej wydziela się zwykle *nafta* do świecenia. Względy bezpieczeństwa wymagają, by nafta nie dawała par, zapalnych poniżej  $65^{\circ}$ , który to punkt jest w wielu państwach ustawowo przepisany »punktem zapłonienu« nafty. Dawniej skierowane były wysiłki do zamiany innych mniej wartościowych produktów ubocznych w naftę. Obecnie zaś, gdy produkcja przewyższa znacznie konsumpcję, stosuje się specjalne metody postępowania (p. krakowanie str. 528) w celu otrzymania jak największych ilości *gazorliny*, na którą, jako na paliwo do motorów, zapotrzebowanie ciągle wzrasta.

Z *ozokerytu*, który jest pewnego rodzaju naturalną parafiną, wyrabia się cerezynę, surogat wosku pszczelnego. *Asfalt* jest znowu inną naturalną mieszaniną węglowodorów stałych, występująca szczególnie na wyspie Trynidad. Używa się go do budowy dróg.

Powstawanie węglowodorów w przyrodzie nie jest jeszcze zupełnie wyjaśnione. Według jednej teorii utworzyły się one od działania wody na węgliki metali; według innej, powstały z rozkładu materji roślinnej lub zwierzęcej. Oba te źródła przyczyniły się prawdopodobnie do wytworzenia węglowodorów. Pewne różnice między ropami różnego pochodzenia, jak np. obecność węglowodorów aromatycznych w ropie kalifornijskiej, wskazują w każdym razie na pewne różnice w ich powstawaniu, lub późniejszym działaniu na nie czynników zewnętrznych.

**Destylacja cząstkowa.** Gdy punkty wrzenia dwu składników cieczy są bardzo oddalone od siebie, wówczas prężność pary jednego może osiągnąć przy ogrzewaniu 760 mm, gdy drugiego będzie wówczas jeszcze bardzo niska. W tym wypadku pierwszy destylat zawierać będzie stosunkowo mało składnika wysokowrzącego. Gdy natomiast, jak w przypadku ropy, różnice w punktach wrzenia nie są wielkie, dokładne oddzielenie składników jest utrudnione. Jednakże przez destylację, w której destylat chwyta się nie do jednego, lecz kolejno do kilku naczyń, otrzymuje się wcześniejsze składniki, zawierające więcej materiału niskowrzącego, późniejsze zaś więcej materiału wysokowrzącego. Destylat skierowuje się do różnych naczyń, gdy termometr, zanurzony w parach (ryc. 12, str. 22), osiąga pewne temperatury lub (jak w rafinerjach ropy), gdy gęstości destylatu osiągną pewne wartości. Gdy tak otrzymane produkty destylować się będzie ponownie, każdy z osobna, zaczynając od naj-



niższego, a różne destylaty chwycić oddzielnie według tej samej metody, co poprzednio, osiągnie się ściślejsze zbliżenie do zupełnego rozdzielania. Proces ten zwie się *destylacją cząstkową* i można go powtarzać dowolną liczbę razy przy coraz dalej posuwającym się zróżniczkowaniu składników.

Ilustrację doświadczalną powyższej metody otrzymamy mieszając 0,4 cm<sup>3</sup> benzenu (p. wrz. 80,4°), z 8 cm<sup>3</sup> kwasu mrówkowego (p. wrz. 100°) i 2 cm<sup>3</sup> alkoholu benzyłowego (p. wrz. 206,5°) i gotując część tej mieszaniny w probówce nad małym płomieniem. Składniki ulatniają się kolejno i można stwierdzić ich obecność na tej zasadzie, że pierwszy i ostatni pali się płomieniem świecącym, podczas gdy płomień drugiego jest nieświecący (doświadczenie wykładowe). Przeprowadzając pary do chłodnicy i stosując metodę wyżej opisaną, można osiągnąć w końcu całkowity rozdział.

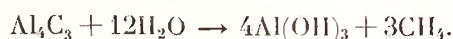
*Lupki bitumiczne.* W Szkocji otrzymuje się ropę także przez ogrzewanie *lupków bitumicznych*. Są to twory gliniaste, które nie zawierają ropy w stanie gotowym, lecz przy ogrzewaniu wydzielają gazy palne, amonjak (p. str. 464), oleje ropne i wiele cennych pochodnych węglowodorów. Bogatsze lupki dają 1,5 do 2 hl olejów mineralnych na tonnę. Oleje te zawierają znacznie większy procent węglowodorów nienasyconych, niż zwykła ropa. Wydajność można niekiedy znacznie powiększyć, a równocześnie obniżyć zawartość niepożądanych węglowodorów nienasyconych, wdmuchując do retort podczas destylacji przegrzaną parę wodną.

Olbrzymie pokłady lupków bitumicznych odkryto niedawno w Stanach Zjednoczonych, największe w Colorado, Utah i Nevada. Choć na pierwszy rzut oka wydawałoby się, że koszt wyprodukowania oleju z lupków bitumicznych powinnyby uniemożliwić temu produktowi wszelką konkurencję ze zwykłą ropą, jednakże przeciwdziałała temu w znacznym stopniu wartość produktów ubocznych. Bądź co bądź, pokłady lupków bitumicznych stanowią wielkie bogactwo narodowe, zważywszy, że istnieją uzasadnione obawy wyczerpania się w niedalekiej przyszłości światowych terenów naftowych.

**Gaz ziemny; metan CH<sub>4</sub>.** Gaz ziemny wydobywa się w zagłębieniach naftowych z pokładów, przylegających do pokładów ropnych. Uchodzi z głębi ziemi, niekiedy pod wysokim ciśnieniem. Głównym jego składnikiem (ponad 90%) jest metan CH<sub>4</sub>. W okolicach obfitujących w gaz ziemny, służy on na wielką skalę jako paliwo; w St. Zjednoczonych wartość użytego na ten cel gazu wynosi rocznie blisko 200 milionów dolarów (1920). Metan wydobywa się także z wielu pokładów węglowych i tworzy w mieszaninie z powietrzem kopalni produkt gwałtownie wybuchowy. Przy poruszaniu mułu, zawierającego rozkładającą się na dnie bagna materję roślinną, uchodzi gaz, zawierający dużo metanu (*gaz błotny*).

O tworzeniu się metanu przez bezpośrednie łączenie się węgla z wodorem była już mowa (str. 511).

Metan *otrzymać* można z materiałów nieorganicznych, działając wodą na węglík glinu, wytworzony z tlenku glinowego i węgla w piecu elektrycznym (p. str. 512):

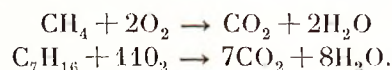


W pracowni otrzymuje się ten gaz zazwyczaj przez destylację suchej mieszaniny octanu sodowego z wodorotlenkiem sodowym:



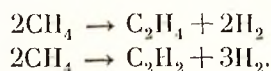
**Własności chemiczne węglowodorów.** Węglowodory zarówno czyste, jak w roztworze *nie przewodzą* elektryczności. Nie posiadają własności kwasów, zasad lub soli, a przeto nie wchodzi w wymianę podwójną z substancjami, należącymi do owych grup. Nasycone węglowodory zachowują się istotnie całkiem *obojętnie* względem większości czynników chemicznych.

Wszystkie węglowodory *palą* się w tlenie powietrza, wytwarzając dwutlenek węgla i wodę:



Wodą wykazać można, skraplając ją na zimnem naczyniu, utrzymanem nad płomieniem. Dwutlenek węgla daje osad węglanu wapniowego (str. 515), gdy gazy, uchodzące z płomienia, wprowadzamy do wody wapiennej.

Wszystkie węglowodory *ogrzone mocno* (bez dostępu powietrza), *rozkładają się*, co nazwano *krakowaniem*. Tracą wówczas zwykle część wodoru i stają się nienasycone. Węglowodory o wysokim ciężarze cząsteczkowym rozpadają się i dają mieszaninę o niskim ciężarze cząsteczkowym. Wytwarza się np. etylen  $\text{C}_2\text{H}_4$  w wielkich ilościach, przez ogrzewanie wyższych członów tego szeregu do czerwonego żaru. Z drugiej strony niższe człony tego szeregu, dają często przy ogrzewaniu związki o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Metan np. daje wówczas obok wodoru etylen i acetylen:

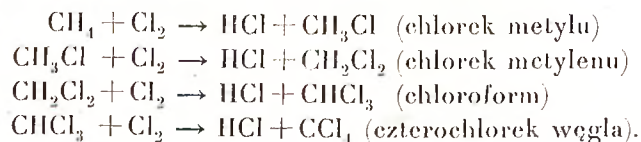


W białym żarze, wszystkie węglowodory rozkładają się na wodór i wolny węgiel.

Ten ostatni osadza się w zbitej masie, zwanej *węgłem gazowym*, także *retortowym*. Z węgla tego wyrabia się pręty na elektrody do światła łukowego i do pieców elektrycznych, oraz płyty do baterij i elektrod, używanych przy elektrolizie. W tym celu węgiel gazowy miele się, zwilża odpadkami ropy, prasuje pod ciśnieniem hydraulicznem i w końcu mocno ogrzewa, by wypędzić substancje lotne.

**Pochodne węglowodorów.** Mimo że węglowodory są chemicznie prawie nieczyste, jednak wiele ważnych grup substancyj organicznych można uważać za ich pochodne i wyprowadzić z węglowodorów przez zastąpienie jednego lub więcej atomów wodoru w ich wzorach strukturalnych (str. 525) innymi pierwiastkami. Podajemy niżej krótkie zestawienie najważniejszych pochodnych, zalecając staranne ich przestudjowanie i wypisanie wzorów strukturalnych każdego z wymienionych związków.

1. *Pochodne chlorowcowe.* Gdy mieszaninę metanu i chloru wystawić na światło słoneczne, zajdzie zwolna kilka kolejnych reakcyj (reakcje podstawienia (p. str. 220).



Chloroform  $\text{CHCl}_3$ , używany jako środek znieczulający, i czterochlorek węgla  $\text{CCl}_4$  (str. 511) są substancjami dobrze znanymi. Jodoform  $\text{CHI}_3$  jest używany do opatrunków chirurgicznych. Wymienione substancje *nie* są solami i nie ulegają jonizacji w roztworze, ulegają bardzo wolno hydrolizie — czterochlorek węgla np. daje przytem kwas węglowy i solny. Aczkolwiek węgiel jest niemetałem (p. str. 416), ostatnia reakcja wymaga wysokiej temperatury.

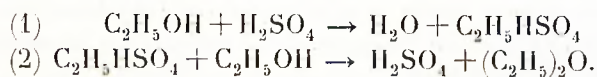
2. *Pochodne wodorotlenowe (Alkohole).* Woda działa *wolno* na chlerek metylu według równania:



Reakcja ta jest odwracalna i niezupełna, lecz można ją przyspieszyć i doprowadzić do końca przez dodanie zasady, która usuwa HCl, gdy tylko się on utworzy. Chlorek etylowy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  daje w ten sam sposób alkohol etylowy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

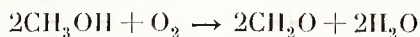
Mimo występowania rodnika OH, alkohole *nie* ulegają jonizacji w roztworze i *nie* są zasadami. Mają one rozległe zastosowanie jako rozpuszczalniki dla innych substancyj organicznych.

3. *Pochodne tlenowe (Etery).* Przy ogrzaniu do  $140^\circ$  alkoholu etylowego z kwasem siarkowym stężonym przedestylowują woda i eter  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Reakcja przebiega w dwóch stadjach:



Eter jest bardzo łatwo lotną i zapalną cieczą, używaną do znieczulania i jako rozpuszczalnik żywie, tłuszczów i olejów.

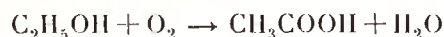
4. *Aldehydy.* Przez częściowe spalenie alkoholu metylowego (przeprowadzenie ogrzanej mieszaniny pary alkoholu metylowego i powietrza nad stosownym katalizatorem metalicznym) otrzymuje się formaldehyd (aldehyd mrówkowy) HCHO:



Formaldehyd jest gazem. Roztwór wodny (formalina) służy jako środek odkażający. Formaldehyd usztywnia żelatynę, co znalazło zastosowanie przy przeróbce skór i fabrykacji sztucznego jedwabiu. Używa się go również do wyrobu barwików i do wytwarzania bakelitu (Rozdz. XLIV). Odpowiednią pochodną alkoholu etylowego jest aldehyd octowy  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Grupa CHO charakteryzuje aldehydy.



5. *Kwasy*. Przy dalszym częściowym utlenieniu, alkohole oraz aldehydy, dają człony szeregu kwasów tłuszczowych. Alkohol etylowy np., *utlenić* można *bezpośrednio* na kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , przepuszczając mieszaninę jego pary z powietrzem nad odpowiednio spreparowaną platyną, jako katalizatorem:

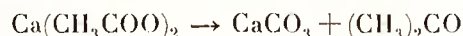


Pierwszym kwasem tego szeregu, jest kwas mrówkowy  $\text{HCOOH}$  (p. str. 516), gryząca ciecz, wydzielana przez mrówki i parzące pokrzywy. Kwas octowy (Rozdz. XL) posiada rozliczne zastosowania w przemyśle.

Niższe człony szeregu kwasów tłuszczowych mieszają się całkowicie z wodą i ulegają w roztworach wodnych słabej jonizacji. Po zobojętnieniu zasadami otrzymujemy sole, jak np. mrówczany i octany. Podnieść trzeba, że tylko wodór grupy  $\text{COOH}$  (karboksylowej), charakteryzującej kwasy, ulega zastąpieniu przez metale.

Kwas szczawiowy  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  jest dwuzasadowy i składa się z dwóch grup karboksylowych. Jego sól wapniowa jest ze wszystkich soli wapniowych najtrudniej rozpuszczalna, i znajduje się w wielu roślinach w postaci pęków kryształków igielkowatych. Kwaśna sól potasowa  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  znajduje się w sokach różnych gatunków szczawiu. Kwas szczawiowy otrzymać można przez utlenienie cukru kwasem azotowym. Białe kryształy, używane w pracowni, są wodzianem  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Przy ostrożnym ogrzewaniu substancja sublimuje niezmieniając się. Mocno ogrzana rozkłada się na dwutlenek węgla i kwas mrówkowy, ten ostatni rozpada się częściowo na wodę i tlenek węgla. W obecności czynników odwadniających, jak np. kwas siarkowy tworzy się tylko woda i oba tlenki węgla (str. 516).

6. *Ketony*. Przy ogrzewaniu octanu wapniowego  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  oddestylowuje się aceton:



Ketony podobne są pod wielu względami do aldehydów, lecz ich charakterystyczna grupa  $\text{CO}$  nie jest bezpośrednio związana z wodorem. Aceton jest cieczą wrzącą w  $56^\circ$ , używaną w przemyśle w wielkich ilościach, jako rozpuszczalnik.

7. *Estry*. Alkohole i kwasy reagują z sobą wolno i niezupełnie, dając estry. Gdy np. użyje się alkoholu i kwasu octowego, otrzymujemy octan etylowy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ :



Reakcję można przyspieszyć katalitycznie, dodając nieco kwasu siarkowego.

Równanie, jak je wyżej podano, wykazuje pewne podobieństwo do zobojętnienia. Różni się jednak zdecydowanie od prawdziwego zobojętnienia pod kilkoma względami. Alkohol nie jest zasadą, ani eter nie jest solą. Obie grupy substancyj nie są zjonizowane w roztworach. Prawdziwe zobojętnienie zachodzi momentalnie, podczas gdy ostatnia reakcja i wszystkie jej podobne przebiegają bardzo powoli.



Estry tworzą przyjemnie pachnące składniki roślin. Wiele z nich wytwarza się obecnie syntetycznie, zastępując nimi naturalne esencje kwiatowe i owocowe.

W chemii węgla istnieją grupy pierwiastków, które przechodzą w stanie niezmiennym z jednego związku do drugiego i noszą nazwę *rodników organicznych*. Brak im zazwyczaj własności, którą posiadają naogół rodniki nieorganiczne, a mianowicie zdolności wytwarzania jonów (str. 310). Takim rodnikiem jest np. metyl, występujący w metanie  $\text{CH}_4$ , chlorku metylu  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , alkoholu metylowym  $\text{CH}_3\text{OH}$  i kwasie octowym  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Podobnie znowu rodnik etyl  $\text{C}_2\text{H}_5$  mamy w etanie  $\text{C}_2\text{H}_6$  i w alkoholu etylowym  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Metyl, etyl, propyl są rodnikami jednowartościowymi. Mamy też rodniki dwuwartościowe etylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  i t. d. Grupy  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  i wiele innych są dalszemi takimi, niejonizującymi się rodnikami, spotykanymi w chemii organicznej.

Powyższy krótki przegląd wydobywa najaw dążność, która przeważa w zachowaniu się substancji organicznych, a której prawie całkowicie brak w chemii nieorganicznej. Jednostki można usuwać z cząsteczki substancji organicznej jedną po drugiej i inne jednostki lub grupy można podstawić bez zakłócenia reszty cząsteczki. Reakcje zachodzą nie jak w przypadku substancji zjonizowanych przez rozszczepienie cząsteczki na dwie lub więcej grup, które reagują jako całości, lecz przez usuwanie jednostek poręczami i wyposażenie cząsteczek w nowe własności, zależnie od charakteru wprowadzonych grup. Jeśli np. zastąpimy w jakiś sposób wodór rodnikiem karboksylowym (p. wyżej), produkt będzie kwasem. Jeśli zaś zastąpimy go grupą OH, produkt będzie alkoholem. Każde takie podstąpienie w danej cząsteczce można powtarzać kilkakrotnie tak, że powstaną kwasy dwu- i trójzasadowe, dwuhydroksy lub trójhydroksylowe alkohole (p. gliceryna), a nawet substancje, zawierające jednocześnie grupy OH i COOH w tej samej cząsteczce (np. kwas mlekowy i winowy). Inne grupy, które można wprowadzać lub usuwać są to:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$  i t. d., a każda z nich nadaje substancji własności, idące z tą grupą w parze, niezależnie od innych cech, które budowa substancji już określa.

Student nie powinien żałować trudu, by zaznajomić się dobrze z grupami, charakterystycznymi dla każdej klasy pochodnych. Wychodząc np. z etanu  $\text{C}_2\text{H}_6$ , mamy następujący szereg:

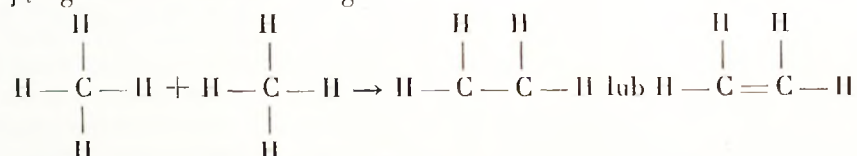
Pochodna	Grupa charakterystyczna	Przykład
Chlorowcowa	$-\text{Cl}$ ; $-\text{Br}$ ; $-\text{J}$	Sześciochloroetan $\text{C}_2\text{Cl}_6$
Alkohol	$-\text{OH}$	Alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Eter	$-\text{O}-$	Eter dwuetylowy $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Aldehyd	$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	Aldehyd octowy $\text{CH}_3\text{COH}$
Kwas	$\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	Kwas octowy $\text{CH}_3\text{COOH}$
Keton	$\text{>C}=\text{O}$	Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Ester	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	Octan etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$

**Węglowodory nienasycone.** Obok szeregu węglowodorów nasyconych jest kilka innych szeregów, o stosunkowo mniejszej zawartości wodoru. Np. *etylen*  $\text{C}_2\text{H}_4$ , który głównie przyczynia się do jasności płomienia gazu świetlnego, należy do szeregu  $\text{C}_2\text{H}_{2n}$ . Wszystkie człony tego szeregu zawierają w cząsteczce o dwa atomy wodoru mniej, niż odpowiednie człony szeregu pierw-

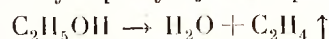
szego. Dalej znów, *acetylen*  $C_2H_2$  jest pierwszym członem szeregu  $C_nH_{2n-2}$ , a *benzen* rozpoczyna szereg  $C_nH_{2n-6}$ . Wszystkie te węglowodory są nienasycone, gdyż pełna wartościowość węgla nie została wykorzystana, dlatego przylączają one mniej lub więcej łatwo wodór, chlor, brom i stężony kwas siarkowy. Węglowodory wszystkich szeregów są nawzajem rozpuszczalne, ale żaden z nich nie rozpuszcza się w wodzie.

Człony szeregu etylenowego i acetylenowego występują w ropach, a także tworzą się początki podczas destylacji ropy skutkiem rozkładu. Ulegając łatwo przemianom chemicznym, wywołują ciemnienie olejów. Aby temu zapobiec poddaje się oleje stosownej rafinacji przez wytrząsanie ze stężonym kwasem siarkowym. Ten ostatni łączy się z nienasyconymi substancjami, a następnie jako substancja w oleju nierozpuszczalna, zbiera się na spodzie. Wkońcu płóczy się oleje, aby uwolnić je od resztek kwasu, rozcieńczonym roztworem sody żrącej i wodą.

**Etylen  $C_2H_4$ .** Powstawanie jednej cząsteczki etylenu z dwóch cząsteczek metanu z odszczepieniem dwóch cząsteczek wodoru, nasuwa przypuszczenie następującego wzoru strukturalnego:



Etylen otrzymuje się przez ogrzewanie zwykłego alkoholu (etylowego) ze stężonym kwasem siarkowym powyżej  $150^\circ$  (por. str. 529):

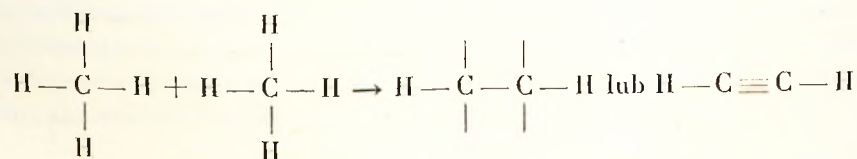


Wodę odszczepić można także, puszczać alkohol kroplami na ogrzany bezwodnik fosforowy. Pozostaje stały kwas metafosforowy, a etylen uchodzi.

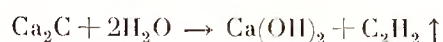
Etylen jest gazem, który pali się w powietrzu jasnym płomieniem (p. str. 535). Łączy się bezpośrednio z bromem na bromek etylenu  $C_2H_4Br_2$ .

Węglowodory szeregu etylenowego nazywają się *olefinami*. Mają między innymi znaczenie jako składniki gazu, które dają płomień jasny. Pochodne ich podobne są do węglowodorów parafinowych, lecz ze względu na swe nienasycenie są chemicznie aktywniejsze. Ogrzane z wodorem w obecności katalizatora, jakim jest delikatnie sproszkowany nikiel, dają odpowiednie związki nasycone (por. Rozdz. XI).

**Acetylen  $C_2H_2$ .** Gdy ogrzewamy silnie jakiś węglowódor bez dostępu powietrza (str. 511), powstaje mieszanina, zawierająca acetylen. Powstawanie z metanu przez utratę wodoru (str. 528) prowadzi tak samo, jak w przypadku etylenu, do wzoru strukturalnego:

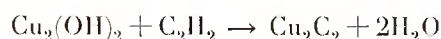


Czysty acetylen otrzymuje się przez działanie wody na węgiel wapnia (str. 512):



Pozostaje wodorotlenek wapniowy (wapno gaszone). Acetylen pali się jeszcze jaśniejszym płomieniem, niż etylen. Powstający przy powyższej reakcji w generatorach, używany jest do oświetlenia samochodów i fabryk (odległych od gazowni i elektrowni miejskich). Znajdujące się w użyciu zbiorniki acetylenowe, zawierają acetylen, rozpuszczony pod wysokim ciśnieniem w acetonie.

Charakterystyczną własnością acetyleny jest wydzielanie z amonjakałnego roztworu soli miedziowej czerwonego osadu węgliku miedzi, zwanego *acetylenkiem miedzi*. Reakcję tę przedstawia równanie:



Czerwony osad po wysuszeniu gwałtownie wybucha, gdyż rozpadając się na swoje składniki, uwalnia wielkie ilości energii. Tworzenie się acetylenku miedzi służy jako reakcja rozpoznawcza do wykrywania obecności acetyleny w mieszaninach gazowych.

**Dmuchałka acetylenowa.** Acetylen rozkłada się przy ogrzaniu z uwolnieniem ciepła:



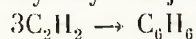
Gdy zatem acetylen spala się w tlenie



otrzymujemy na każde dwie gramocząsteczki związku (52 g) nie tylko ciepło, odpowiadające spalaniu (str. 238) węgla na dwutlenek węgla ( $4 \times 96900$  kal.) oraz wodoru na wodę (116000 kal.), ale także ciepło, odpowiadające rozkładowi acetyleny ( $2 \times 58100$  kal.). Temperatura płomienia jest przeto najwyższa, jaką wogóle można otrzymać przez spalanie jakiegokolwiek, dającej się łatwo otrzymać, mieszaniny gazowej. Płomienia tlenowo-acetylenowego, wytwarzanego przy pomocy odpowiedniego palnika (ryc. 76) używa się obecnie do przecinania metali. Płomień taki topi i przecina w ciągu niecałej minuty 15-centymetrowy słupek stalowy lub równie grubą i na kilka dm. szeroką płytę stalową. Zapomocą tego płomienia można szybko rozebrać stalowe budowle.

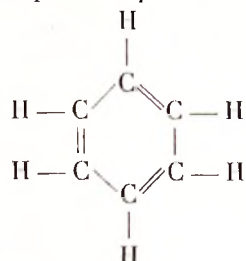
**Gaz niebieski i gaz olejowy** — mieszaniny węglowodorów, wytwarzane przez »krakowanie« (p. str. 528) olejów ciężkich, — wypierają obecnie coraz bardziej acetylen z użycia do celów wyżej opisanych. Dają one płomień, niemal tak samo wydajny, lecz łatwiej dający się regulować. Do tych celów nadaje się również dość dobrze dmuchałka tlenowo-wodorowa.

**Benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$ .** Benzen jest pierwszym członem szeregu węglowodorów aromatycznych. Otrzymać go można syntetycznie przez ogrzewanie acetylenem w zamkniętym naczyniu do niezbyt wysokiej temperatury:



W praktyce otrzymuje się benzen obok wielu cennych jego pochodnych, jako produkt uboczny przy wytwarzaniu koksu (Rozdz. XI).

Wzór strukturalny benzenu posiada postać zamkniętego pierścienia:

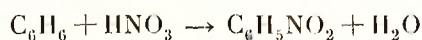


Węglowodory szeregu benzenowego wykazują w istocie wiele własności olefinów, łącząc się bezpośrednio z wodorem i chlorowcami na związki nasycone, jak sześciohydrobenzen (cykloheksan)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  i sześciobromobenzen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$ .

Drugim członem tego aromatycznego szeregu jest *toluen*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Trzecim *ksylen*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ . *Naftalen*  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  i *antracen*  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  są członami jeszcze bardziej złożonych szeregów, zawierających w budowie cząsteczki więcej, niż jeden pierścień. Węglowodory szeregów aromatycznych wraz ze swymi pochodnymi, są najważniejsze ze wszystkich węglowodorów. Mają one szczególnie znaczenie w przemysłach, zajmujących się wytwarzaniem barwników, materiałów w wybuchowych, syntetycznych pachnidel i środków leczniczych. Dają one aldehydy, kwasy, estry i t. d., podobne do opisanych wyżej przy węglowodorach parafinowych (str. 529-31). Dodatkowo musimy jeszcze wymienić następujące, nader ważne grupy pochodnych:

1. *Fenole*. Podstawienie wodoru w benzenie wodorotlenem daje fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , substancję, różniącą się pod wielu względami całkowicie od alkoholi, mającą jednakże wspólną z alkoholami zdolność tworzenia z kwasami estrów (str. 530). Fenol w stanie czystym jest ciałem stałym, bezbarwnym, topiącym się w temp. około  $40^\circ$  i posiadającym charakterystyczny zapach. Jest silnie antyseptyczny, gryzący i trujący. Roztwór jego jest słabym kwasem.

2. *Nitrozwiązki*. Nitrobenzen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  otrzymuje się przez działanie mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i azotowego na benzen nazimno:



Jest to blado-żółta ciecz, o zapachu gorzkich migdałów, używana do zaprawiania tanich mydeł.

3. *Amino-związki*. Redukcja nitrobenzenu metalem w kwaśnym roztworze daje anilinę  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Amino-związki są pochodnymi amonjaku i zgodnie z tem ich roztwory są słabozasadowe. Anilina w stanie czystym jest bezbarwną oleistą cieczą, wrzącą w  $185^\circ$ . Jest ona substancją macierzystą niezliczonej ilości barwników anilinowych.

W dalszych rozdziałach powrócimy do różnych szeregów substancji organicznych, zestawionych tu i na str. 529-31, żeby omówić bardziej szczegółowo ich własności i zastosowanie przemysłowe.



## P Ł O M I E Ń

Spotkaliśmy się dotąd z różnorodnymi płomieniami, od prostych w przypadku palącego się wodoru, do bardziej złożonych w przypadku świecącego płomienia etylenu lub acetylenu. Przedmiot ten warto obecnie poddać nieco ściślejszemu badaniu.

**Znaczenie wyrazu.** Trudno mówić o płomieniu przy paleniu się węgla drzewnego, gdyż światło wydaje tu prawie wyłącznie rozżarzone, masywne ciało stałe. Gdy dwa gazy zmieszamy i przytkniemy płomień, przelatuje przez mieszaninę pewnego rodzaju błysk, lecz trudno uważać to za płomień nawet w potocznym znaczeniu tego słowa. Szybki ruch błysku i wybuch, temu towarzyszący, są poniekąd czemś wręcz przeciwnem do spokojnego palenia się, które charakteryzuje płomień.

W przypadku gazu świetlnego, powstawanie bardzo charakterystycznego płomienia tego gazu, wywołane jest chemicznym łączeniem się prądu jednego gazu z drugim gazem, tworzącym atmosferę. Materja ogrzana w miejscach, gdzie dwa gazy się spotykają, stanowi płomień. W przypadku palącej się świecy, wydaje się, że jednym z ciał palących się jest ciało stałe, lecz gruntowniejsze rozpatrzenie zjawiska wykazuje, że ciało stałe nie pali się tu bezpośrednio. Gaz palny wytwarza się tu ustawicznie pod wpływem ciepła spalania i ulatnia się z knota (p. str. 537). *Płomień jest to więc zjawisko wytwarzane na powierzchni, gdzie dwa gazy spotykają się i łączą się z sobą z wydzielaniem ciepła, oraz mniejszej lub większej ilości światła.*

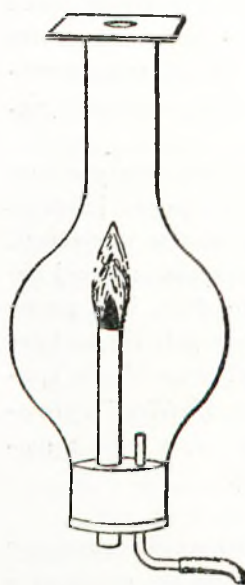
**Płomień prosty.** Płomień wodoru (dający wodę) lub tlenku węgla (tworzący dwutlenek węgla), ma budowę bardzo prostą (ryc. 179). Składa się on ze spiczastego słupa niespalonego gazu, stanowiącego wewnątrz, otoczonego warstwą gorącego gazu, tworzącą właściwy płomień. Płomień zatem ma postać wydrążonego stółka. Że płomień jest wydrążony, łatwo sprawdzić, umieszczając w nim zapalkę napoprzek. Zapalka zwęgli się w dwu punktach, w których przecina płomień, pozostając w środku niezwęgloną. Płomienie omówione wyżej są proste, ponieważ zachodzi w nich tylko jedna reakcja chemiczna. Płomienie są dosyć długie, gdyż potrzebny do spalania całego gazu tlen nie od razu się do niego dostaje, więc gaz dąży w górę i dyfunduje nazewnątrz na pewną odległość, zanim zostaje całkowicie zużyty.

Gdy powietrze zastąpimy tlenem, zagłębiając wylot rurki do słoja napełnionego tlenem, płomień znacznie maleje, jest bowiem obecnie pięć razy więcej tlenu niż było przedtem w przestrzeni, otaczającej wylot rurki. Chemiczne łączenie się, jak każda inna reakcja, odbywa się szybciej ze wzrostem stężenia reagujących substancyj (str. 246). Kończy się ono zatem, nim gaz zdąży przedyfundować dość daleko od otworu wylotowej rurki.



Ryc. 179.  
Płomień wodorowy.

Z chemicznego punktu widzenia jest rzeczą obojętną, czy tlen znajduje się w gazie nazewnątrz płomienia, a gaz wewnętrzny składa się z substancji uważanych zwykle za palne, czy też porządek ten jest odwrotny. W atmosferze gazu świetlnego płomień musi być zasilany tlenem lub powietrzem. Warunek ten łatwo można spełnić (ryc. 180). Szkiełko od lampy nakrywa się z wierzchu, póki nie wypełni się całkowicie gazem świetlnym. Gaz uchodzący u dołu szerokiej prostej rurki zapalamy. Gdy teraz odsłonimy otwór w pokrywie, ciąg w górę sprawi, że płomień palącego się gazu podąży w górę rurki i powstanie płomień zasilany powietrzem, i palący się w gazie świetlnym. W atmosferze tego rodzaju materiałami, odgrywającymi rolę



Ryc. 180.  
Tlen palący się  
w gazie świetlnym.

świecy palącej się w powietrzu, musiałyby być substancje, które pod wpływem ciepła palenia oddawałyby tlen. Np. silnie ogrzany chloran potasu, zanurzony w takiej atmosferze na łyżce będzie się w niej palił wytwarzając płomień.

**Płomień świecący.** Płomień wodorowy jest w zwykłych warunkach prawie niewidzialny; prawie cała energia, wyzwolona podczas palenia się, przeobraża się w ciepło. Część tej energii jednak może być zamieniona w światło przez zawieszenie w płomieniu odpowiedniego ciała stałego np. drutu platynowego. Praktyczną ilustracją tego sposobu uzyskania świecącego płomienia jest żarzenie się kawałka palonego wapna w płomieniu tlenowodorowym (p. str. 114). Naogół uzyskać można zawsze świecenie jeśli jest obecne ciało stałe, ogrzane do żaru. Nie można jednak powiedzieć, że nie ma płomieni świecących, któreby nie zawierały w sobie ciał stałych. Jeśli bowiem wodór pod ciśnieniem spala się w tlenie, światło otrzymane wówczas jest znacznie silniejsze i na ogół jasność płomienia zdaje się wzrastać

ze wzrostem stężenia gazu.

Płomień w lampie Auerowskiej jest nieświecący i gdyby nie siatka, nie różniłby się on niczym od zwykłego płomienia bunsenowskiego (p. str. 538). Siatka jednak zawieszona w płomieniu, żarząc się wytwarza światło. Siatka ta składa się z mieszaniny 99% dwutlenku toru  $\text{ThO}_2$  i 1% dwutlenku ceru  $\text{CeO}_2$  (p. Rozdz. XLVII). Tlenki te działają jako kontakt, przyspieszający palenie i uwalnianie się ciepła na owej powierzchni, dzięki czemu uzyskuje się dla reszty płomienia temperaturę wyższą od przeciętnej. Lampa Auerowska daje 10 razy tyle światła, co zwykły palnik, z tej samej ilości gazu.

W przypadkach olśniewająco jasnego spalania się np. wstążki magnezowej lub fosforu, tworzy się ciało stałe, które żarząc się wydaje światło. Płomień świecący zwykłego gazu świetlnego nie wykazuje na pierwsze wejście obecności jakiegokolwiek ciała stałego. Jeśli w takim płomieniu potrzymamy przez chwilę zimną parowniczkę, utworzy się na niej gruby nalot delikatnie sprosz-

kowanego węgla i odrazu zdajemy sobie sprawę, że źródłem światła jest żarzenie się owych cząstek węgla w masie silnie ogrzanego gazu.

**Płomień świecy.** Świece wyrabia się z parafiny i kwasu stearynowego, który jest jednym z wyższych członów szeregu kwasów tłuszczonych (Rozdz. XII). Gdy świeca się pali, całe zjawisko jest nieporównanie więcej złożone, niż palenie się wodoru. Stadja procesu, odbywającego się kosztem ciepła płomienia są następujące. Na początku materiał topi się i wsiąka w knot dzięki działaniu sił włoskowatych. Jest to zjawisko czysto fizyczne. Teraz zaczynają się przemiany chemiczne. (1) Stopione związki węgla rozkładają się pod wpływem ciepła (krakowanie, str. 528), zamieniając się w bardziej lotne związki i gazy, które zajmują środek płomienia. (2) Związki, tworzące gazy i pary, ulegają potem rozkładowi w białym żarze, dając wolny węgiel i wodór (str. 528). (3) Wszystkie materiały uzyskują wkońcu dostateczną ilość tlenu i spalają się na bezwodnik węglowy i wodę. Trzy są przeto reakcje chemiczne, a każda z nich zachodzi w określonej części płomienia. Części te można odróżnić na oko (ryc. 181). Tworzenie się gazów ze stopionych materiałów świecy (bez gazu nie byłoby płomienia) zachodzi w środkowej ciemnej części, gdzie niema tlenu. Węgiel uwalnia się i żarzy jasno w świecącym stożku, który otacza ciemne wnętrze i wznosi się dość wysoko nad nim. Końcowe spalanie zachodzi w bledszym stożku płomienia, okrywającym całe wnętrze, ciemne i jasne.

Że istotnie w środkowej części płomienia znajduje się gaz niespalony (powstały z rozpadu parafiny i stearyny) łatwo wykazać, zanurzając tam wąziutką rurkę, przez którąby nieco gazu uchodziło. Wolny węgiel w strefie świecącej zdradza swą obecność, czerniąc zimną parowniczkę włożoną w płomień.



Ryc. 181.

Płomień świecy.

**Sadze.** Gdy umieścimy w świecącym płomieniu gazu ziemnego lub nafty żelazny krążek, chłodzony przepływającą przez siebie wodą, zacznie osadzać się na nim węgiel (sadze). Wprawiliśmy krążek w ruch obrotowy, możemy zdrapywać z niego ustawicznie sadze przy pomocy kawałka nieruchomo osadzonego metalu. *Sadze*, złożone głównie z delikatnie rozdrobnionego węgla służą do wyrobu czerni drukarskiej, tuszu i różnych czernideł.

Wielkie ilości delikatnie rozdrobnionego węgla, uzyskuje się również jako produkt uboczny przy krakowaniu olejów, i zużywa na miejscu jako paliwo.

**Nawęglanie gazu wodnego.** Aby gaz wodny, zasadniczo  $H_2 + CO$  (str. 517), palący się blado niebieskawym płomieniem nadawał się do użytku publicznego jako gaz świetlny, musi otrzymać on domieszkę węglowodorów nienasyconych, a zwłaszcza  $C_2H_4$ , który pali się jasno-świecącym płomieniem, dzięki swej wysokiej zawartości węgla. W tym celu przepuszcza się gaz wodny przez



wieżę, wypełnioną mocno ogrzaniem cegłami, po których rozpyła się bez przerwy olej mineralny. Zmieszany z parami tego oleju wchodzi gaz do tak zwanego przegrzewacza, gdzie w jeszcze wyższej temperaturze następuje rozkład na węglowodory nienasycone (k r a k o w a n i e). Potem poddaje się gaz chłodzeniu i płukaniu, aby usunąć lotne węglowodory, które w przeciwnym razie gromadziłyby się w rurach, gaz przeprowadzających, wywołując obok straty materiału palnego zatkanie rur i przerwy w dostarczaniu gazu. Typowy, nawęglony gaz wodny, posiada skład: Gazy świecące (głównie etylen) 8,9%; gazy ogrzewające — metan 10,2%; wodór 40,5%; tlenek węgla 34,0%; zanieczyszczenia (azot i dwutlenek węgla) 6,4%.

Nawęglony gaz wodny wyrugował obecnie w przeważającej mierze gaz węglowy (dawniejszy gaz świetlny, (p. Rozdz. XI); służy on sam do świecenia i ogrzewania.

**Płomień nieświecący.** Gaz przeznaczony do o g r z e w a n i a, powinien całkowicie się spalać, bez przejściowego uwalniania się węgla. Osiąga się to w palniku Bunsena (ryc. 182), przez dopuszczanie powietrza u nasady palnika w taki sposób, żeby mieszało się ono z gazem, zanim dostanie się on do płomienia. Przy dostatecznym dopływie powietrza płomień staje się nieświecący. Przy cokolwiek innej konstrukcji palnika i użyciu miecha (ściśniętego powietrza), w celu wprowadzenia do gazu większej ilości powietrza, można otrzymać płomień jeszcze gorętszy. Tak urządzony przyrząd nazywa się d m u c h a w k ą.

Główną przyczyną wysokiej temperatury płomienia dmuchawki jest szybszy strumień gazu, dmącego na ogrzane ciało, dzięki czemu »warstwa stacjonarna« (str. 455), przylegająca do powierzchni tego ciała staje się cieńszą. Im zaś ta warstwa będzie cieńszą, tem szybciej dostanie się do ciała ciepło i tem wyższa będzie jego temperatura. Podobnie »stacjonarna« warstwa otacza rozpuszczający się kryształ—warstwę tworzy w tym wypadku nasycony roztwór, przez który rozpuszczająca się substancja przejść może tylko drogą powolnego procesu dyfuzji. Mocne mieszanie z pewną ilością rozpuszczalnika zmniejsza grubość warstwy stacjonarnej, a tem samem odległość, którą ma przebyć dyfuzja i w ten sposób przyspiesza rozpuszczanie.



Ryc. 182.  
Palnik  
Bunsena.

Jest jeszcze inna przyczyna wyższej temperatury płomienia dmuchawki i nieświecącego płomienia bunsenowskiego, gdyż jakkolwiek ta sama ilość ciepła uwalnia się bez względu na to, czy powietrze jest wdmuchiwane, czy nie, jednakże nieświecący płomień zajmuje w całości mniejszą objętość, niż płomień świecący.

Pouczające może być rozpatrzenie wpływu, jaki wywiera na płomień Bunsena wzrastająca ilość doprowadzonego powietrza. Płomień, wychodzący ze szczytu kominka staje się coraz mniejszy, nawet wówczas, gdy stał się już



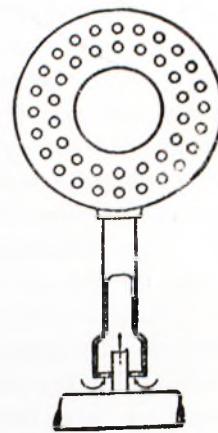
nieświecący (por. str. 535). W końcu nadchodzi moment, gdy płomień staje się tak nietrwały, że najmniejsze dalsze zwiększenie dopływu powietrza wywołuje jego przeskoczenie w głąb kominka. W mieszaninie gazu świetlnego i powietrza, wypełniającej kominek palnika bunsenowskiego, przebiega płomień wybuchowo z tem większą szybkością, im bardziej ilość powietrza zbliżać się będzie do tej ilości, jakiej wymaga zupełne spalanie. Gdy szybkość, z jaką poruszałby się płomień wybuchowy, zrówna się z szybkością, z jaką podąża prąd mieszaniny gazowej w górę kominka, płomień osiąga wspomniany wyżej stan nietrwały. Wówczas wszelkie dalsze zwiększenie zawartości powietrza, zwiększy szybkość, z jaką wybuch może przebiegać i płomień będzie już w stanie poruszać się w dół kominka przeciw prądowi gazu. To zjawisko daje się często zauważyć przy palniku Bunsena, gdy albo dolne otwory, dopuszczające powietrze są zawięzkie, albo chwilowy przeciąg wywołuje wzrost dopływu powietrza. Płomień przeskakuje i pali się potem u nasady kominka.

*Zwykła kuchenka gazowa*, jest również typu palnika Bunsena, ustawionego w położeniu poziomem (ryc. 183). Podobnie, jak przy zwykłym palniku, tak i tutaj osiągnięcie dobrych wyników wymaga pewnej uwagi. Otwory, dopuszczające powietrze do mieszalnika, muszą być chronione przed zatkaniami, gdyż inaczej powstanie płomień świecący i kopcający, zbierać się będą sadze, a ilość ciepła ulegnie zmniejszeniu. Wielkość otworów musi być tak wyregulowana, by skutkiem nadmiaru powietrza płomień nie przerzucił się do otworu, którym uchodzi czysty gaz.

*Palnik Mehera* jest ulepszonym typem palnika bunsenowskiego, w którym przeskakiwaniu płomienia zapobiega gruba siatka metalowa, nałożona na wylot kominka. Zasada, którą tu zastosowano, jest taka sama, jak przy górniczych lampach bezpieczeństwa, gdzie metal odwodzi ciepło tak szybko, że płomień nie jest w stanie przezeń się przedostać.

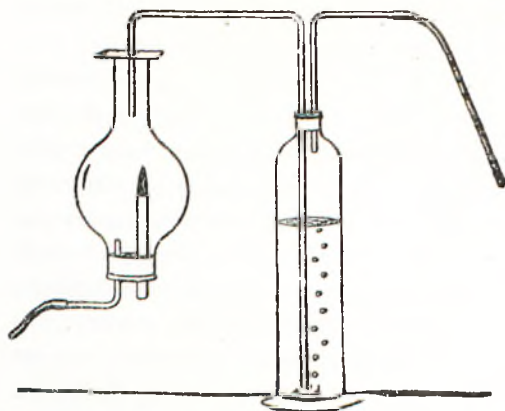
**Powody świecenia i nieświecenia płomienia.** Badanie reakcyj chemicznych, zachodzących w płomieniu bunsenowskim, szczególnie w celu wyjaśnienia, (1) świecenia gazu czystego i (2) nieświecenia w razie, gdy ten sam gaz zmieszany jest z powietrzem, było przedmiotem wielu starannych prac naukowych. Są tu dwa zagadnienia: (1) dlaczego w pierwszym wypadku uwalnia się węgiel i (2), dlaczego w drugim przypadku węgiel się nie uwalnia? Zagadnienia te rozpatrzmy kolejno.

1. Badania Lewesa'a (1892) i innych dowodzą przekonywująco, że wolny węgiel w strefie świecącej występuje w obecności wolnego wodoru i że obie te substancje tworzą się przy dysocjacji etylenu w wewnętrznym niebieskim stożku. Etylen ogrzany daje acetylen, ten zaś dysocjuje dalej na węgiel i wodor (str. 528):



Ryc. 183.  
Kuchenka gazowa  
(z góry).

Węgiel żarzy się, póki dostawszy się nazewnątrz nie spotka się z tlenem powietrza i nie spali się. Pierwsze partje tlenu spotkanego łączą się łatwiej

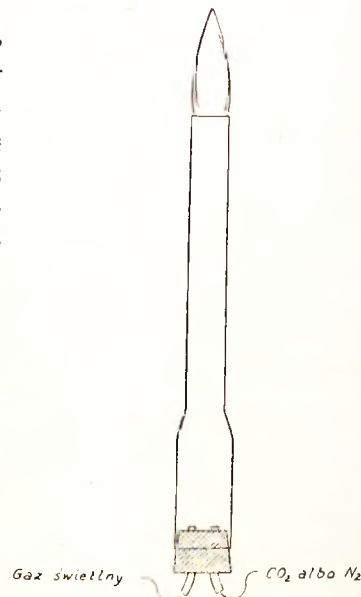


Ryc. 184. Doświadczenie wykładowe, okazujące znikanie świecenia w płomieniu gazowym.

z wodorem, jako gazem, niż z węglem, który tworzy obecnie stałe cząstki i spala się trudniej. Że węgiel w nieobecności tlenu może żarzyć się nie zużywając się, jest faktem znanym z zachowania się lamp elektrycznych, w których włókna świecące wyrabiane były dawniej z węgla.

Pogląd, że węglowodory przy spalaniu ulegają najpierw dysocjacji, potem łączeniu się z tlenem pozostaje w harmonii z tem, co zauważyliśmy także w przypadku palenia się siarkowodoru, gdzie można było wykazać we wnętrzu płomienia obecność wolnej siarki i wolnego wodoru (str. 382). Że acetylen istotnie tworzy się jako substancja przejściowa, łatwo wykazać. Zauważono mianowicie, że znaczne ilości acetyleny tworzą się, gdy płomień bunsenowski »przeskoczy«, a spalanie gazów skutkiem zetknięcia się płomienia z zimną rurką kominka odbywa się niezupełnie. Gazy, otaczające płomień powietrza palącego się w gazie świetlnym (str. 536), zawierają również acetylen, gdyż wyciągnięte z pomocą pompy i przepuszczone przez amonjalkalny roztwór chlorku miedziawego (Ryc. 184), tracą znaczne ilości acetylenku miedzi.

2. Najtrudniejszy do wyjaśnienia jest punkt, dotyczący wpływu powietrza dopuszczanego do palnika bunsenowskiego od dołu, a oddziałującego na powyższą dysocjację w ten sposób, że wszelkie świecenie ustaje. Wpływ ten przypisywano dawniej tlenowi, zawartemu w powietrzu. Pogląd ten jednak został zachwiany, gdy stwierdzono jako niewątpliwy fakt, że tlen nie jest tu konieczny. Dwutlenek węgla, lub para wodna, działają również skutecznie, gdy wprowadzimy je zamiast powietrza (ryc. 185, gaz świetlny wchodzi od strony lewej, a  $\text{CO}_2$  lub  $\text{N}_2$  z Kippa lub sloja od strony prawej). Nawet azot, co do którego trudno przypuszczać, by dostarczał tlenu, również świecenie znosi. Lewes wykazał, że 0,5 objętości tlenu na 1 objętość gazu świetlnego przerywa świecenie płomienia. Lecz 2,3

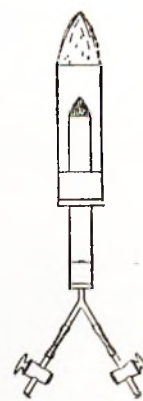


Ryc. 185. Pokaz tworzenia się acetyleny, jako produktu pośredniego przy spalaniu się gazu świetlnego.

objętości azotu lub 2,27 objętości powietrza, dają ten sam wynik. A zatem działanie powietrza nie jest o wiele skuteczniejsze od azotu, choć jedną piątą pierwszego stanowi tlen.

Widocznie powodem tego, w części przynajmniej, jest rozcieńczenie zimnym gazem. Zgodnie z tem, miseczka platynowa trzymana w małym płomieniu świecącym, również świecenie przerywa. Jeśli ogrzeje się rurę palnika bunsenowskiego, a zarazem mieszaninę gazową, płomień poprzednio nieświecący, zaczyna świecić. Prawdopodobnie zatem zimny gaz obniża temperaturę wewnętrznego płomienia, a równocześnie rozcieńczenie zmniejsza szybkość, z jaką tworzy się wolny węgiel (Leves). Nawet wówczas, gdy temperatura nie została obniżona poniżej tej, przy której dysocjacja etylenu może zachodzić, to jednak rozcieńczanie łącznie z oziębieniem zapobiegają owej nagłej dysocjacji szczególnie w tym kierunku, który jest potrzebny do wytworzenia wielkiego nadmiaru wolnego węgla, od czego zależy świecenie.

Zanim powyżej opisane badania przeprowadzono, wyjaśniono fakt, że płomień czystego gazu świetlnego zawiera wolny węgiel i świeci inaczej. Sądono, że wodór łatwiej się spala, niż węgiel, że zatem ostatni po spalaniu się wodoru uwalnia się, a dopiero później osobno się spala. Istotnie, gazowy wodór spala się łatwiej, niż stały węgiel np. drzewny. Lecz w etylenie oba pierwiastki są w stanie gazowym i takie wyjaśnienie jest błędne. Smithells (1892) wykazał błędność tego wyjaśnienia przy pomocy specjalnego przyrządu (ryc. 186), pozwalającego oddzielić wewnętrzny stożek płomienia bunsenowskiego od otaczającego go stożka, wzgl. płaszcza zewnętrznego. Powietrze i etylen, lub inny gaz (palny), wprowadza się do przyrządu od dołu w stosunkach, które można zmieniać, i mieszaninę zapala się u szczytu szerszej rury. W miarę zwiększania ilości powietrza, szybkość z jaką płomień wybuchowy posuwa się w mieszaninie palnej, staje się coraz większa i w końcu stożek wewnętrzny posuwa się w dół i zatrzymuje u wylotu rury węższej, z której mieszanina gazowa uchodzi z większą szybkością. Wstępne spalanie zachodzi w środkowym stożku niebieskim, podczas gdy końcowa zamiana całego materiału w dwutlenek węgla i wodę dokonuje się w płaszczu zewnętrznym. Ten ostatni powstaje u wylotu szerszej rury, gdyż tylko tam potrzebne powietrze może mu być dostarczone. Przez rurkę boczną (nie narysowaną) odcigał Smithells gazy z przestrzeni między stożkami i stwierdził, że wszystkie węgle ulegały w wewnętrznym stożku spalaniu na tlenek węgla CO, a równocześnie większość wodoru pozostawała jeszcze całkowicie niepołączona. Działo się tak nie tylko przy użyciu gazu świetlnego, który początkowo zawiera wiele wolnego wodoru, lecz i wtedy, gdy płomień zasilano czystym metanem. Reakcje w wewnętrznym stożku płomienia bunsenowskiego polegają zatem głównie na spalaniu wszystkich węglowodorów na tlenek węglowy z uwolnieniem wodoru. W stożku zewnętrznym zachodzi w istocie spalanie gazu wodnego.



Ryc. 186.  
Separator  
Smithells'a.



*Ćwiczenia.* 1. Gdy roślinne materje butwieją na powietrzu, wszystek zawarty w nich węgiel przechodzi w końcu w dwutlenek węgla. Gdy te same materje butwieją pod wodą, dają metan (str. 527). Wyjaśnić różnicę wyników.

2. Jaka jest gęstość (*a*) metanu, (*b*) etylenu? (Powietrze = 1).

3. Napisać wzory strukturalne, propanu, chlorku propylu, eteru dwupropylowego, aldehydu propionowego, kwasu propionowego, ketonu dwupropylowego, propionianu propylowego.

4. Napisać wzory strukturalne toluenu, fenolu, nitrobenzenu, aniliny.

5. Gdy płomień wodorowy pali się w słoju, napelnionym powietrzem, jaki wpływ wywrze na płomień obniżenie ciśnienia powietrza przy pomocy pompy, (*a*) jak wpłynie to na średnią temperaturę płomienia, (*b*) ile w przybliżeniu ciepła da w jednym i drugim przypadku spalenie 1 g wodoru, (*c*) jakie różnice dadzą się zauważyć przy użyciu lampy alkoholowej u podnóża i na szczycie wysokiej góry?

6. Co jest źródłem światła w płomieniu świecy lub płomienia gazowego? (*a*) dlaczego taki płomień staje się kopcący, gdy znajdzie się w przeciągu?

7. Jakie są stosunki objętościowe między reagującymi substancjami, a produktami reakcji, gdy para alkoholu benzyłowego  $C_6H_5CH_2OH$  spala się w tlenie?

8. Ile węgliku glinu należałoby dodać do nadmiaru wody, by otrzymać 50 litrów metanu w 15° i 740 mm?

9. Zimną miseczkę porcelanową trzymamy przez kilka sekund w płomieniu siarkowodoru (ryc. 135). Co można będzie zauważyć? Czy to dowodzi, że wodór jest tu łatwiej palny, niż siarka?



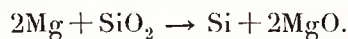
## ROZDZIAŁ XXXIII.

### KRZEM I BOR.

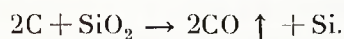
Pod względem stosunków chemicznych istnieje ściśle podobieństwo między krzemem i węglem. Krzem daje wprawdzie tlenek SiO, lecz we wszystkich innych związkach jest czterowartościowy. Jest on zdecydowanym niemetałem.

**Występowanie.** Krzem w przeciwieństwie do węgla nie występuje w stanie wolnym. W połączeniach jest on po tlenie najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem i tworzy więcej, niż jedną czwartą skorupy ziemskiej. Jego tlenek stanowi krzemionkę czyli piasek (SiO<sub>2</sub>). Tlenek ten i jego związki są składnikami wielu skał. Krzem jest prawie w tym samym stopniu charakterystyczny dla świata nieorganicznego, jak węgiel dla organicznego.

**Otrzymywanie krzemu.** Gdy delikatnie sproszkowany magnez zmieszany z nadmiarem piasku i ogrzejemy tę mieszaninę w jednym miejscu, gwałtowna reakcja ogarnia szybko całą masę:



Tworzy się tu także nieco krzemku magnezu Mg<sub>2</sub>Si. Mieszaninę traktujemy rozcieńczonym kwasem, który rozkłada tlenek magnezu i krzemek, pozostawiając krzem (bezpостaciowy) nierozpuszczony. Krzem wytwarza się obecnie na wielką skalę przy wodospadach Niagary i w innych miejscowościach przez ogrzewanie piasku (SiO<sub>2</sub>) z koksem w piecach elektrycznych. Proces podobny jest bardzo do wytwarzania karborundu (str. 512), wymaga jednak mniej koksu:

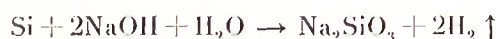


Krzem otrzymany tą metodą, jest materiałem szarym *krystalicznym*.

*Żelazokrzem* (stop żelaza i krzemu) sporządza się w ten sam sposób, dodając nadto mieszaniny tlenku żelazowego.

**Własności.** *Krzem bezpostaciowy* jest brunatnym proszkiem. Łączy się z fluorem w temperaturze zwykłej, z chlorem w 430°, z bromem w 500°, a tle-

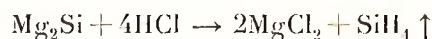
nem w 400°, z siarką w 600°, z azotem około 1.000°, a z węglem i borem tylko w temperaturach pieca elektrycznego. Rozpuszcza się w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i azotowego, dając czterofluorek krzemu. *Krystaliczny krzem* tworzy igły, należące do układu heksagonalnego. Krzem i żelazokrzem reagują łatwo z zimnym roztworem wodorotlenku sodowego (p. str. 111), dając orto- lub metakrzemian sodowy:



Mamy tu jeden ze sposobów otrzymywania wodoru do napełniania balonów i statków powietrznych. Warstwa nafty na powierzchni, zapobiega pienieniu się podczas reakcji. *Hydrogenit* jest mieszaniną żelazokrzemu i suchego wodorotlenku sodowego, do którego dodaje się następnie kroplami wody. 3 kg tego materiału dają 1m<sup>3</sup> wodoru.

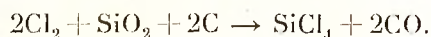
Krzem zdaje się być aktywniejszy od węgla, gdyż przy ogrzaniu ze stopionym węglanem potasowym, tworzy krzemian potasu, rugując węgiel. Obie odmiany krzemu różnią się od węgla także tem, że w bardzo wysokiej temperaturze topią się. Ze stopu wydziela się po oziębieniu, krystaliczny krzem.

**Krzemowodór.** Krzem daje podobnie, jak węgiel, wiele dobrze określonych związków z wodorem. Najprostszy jest krzemometan, uwalniający się jako gaz pod działaniem kwasu solnego na krzemek magnezu:



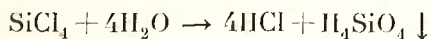
Reakcja ta przypomina otrzymywanie siarkowodoru. Ponieważ krzemek magnezu zawiera zawsze wolny magnez, uwalnia się równocześnie wodór. Przeprowadzając gazy przez rurę oziębioną ciekłym powietrzem, otrzymujemy krzemowodór w stanie ciekłym, podczas gdy wodór przechodzi. Mieszanina z wodorem zapala się samorzutnie. Czysty gaz staje się samozapalny tylko pod zmniejszonym ciśnieniem (por. str. 495). W powietrzu zapala się łatwo przy zetknięciu z gorącymi ciałami. Ogrzany rozkłada się.

**Czterochlorek i czterofluorek krzemu.** Czterochlorek SiCl<sub>4</sub> tworzy się przez bezpośrednie łączenie wolnych pierwiastków. Wygodniej otrzymać go, przepuszczając chlor nad mocno ogrzaną mieszaniną dwutlenku krzemu i węgla.



Sam chlor nie ruguje tlenu z jego związku z krzemem. W powyższej jednak reakcji węgiel wiąże tlen, podczas gdy chlor łączy się z krzemem. Ten rodzaj reakcji różni się do pewnego stopnia od dotąd spotykanych. Według tej samej zasady otrzymano pierwotnie wiele chlorków (np. BCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>) z tlenków, z nim poznano proste sposoby otrzymywania tych pierwiastków w stanie wolnym.

Czterochlorek krzemu jest cieczą bezbarwną, silnie dymiącą w wilgotnym powietrzu, a z wodą wydziela kwas krzemowy (str. 546):



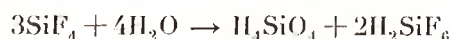
Zmieszane pary  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  wytwarzają bardzo gęsty biały dym, złożony z drobnitkich cząstek  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i kwasu krzemowego. Dymu tego używano w czasie wojny do osłony statków morskich przed łodziami podwodnymi.

Gdy stężony roztwór kwasu fluorowodorowego działa na piasek, uwalnia się *czterofluorek krzemu*  $\text{SiF}_4$ :



Ponieważ jednak woda działa na czterofluorek (p. niżej), otrzymuje się go zwykle przez ogrzewanie piasku ze sproszkowanym fluorkiem wapniowym i stężonym kwasem siarkowym. W ten sposób fluorowodor wytwarza się w zetknięciu z piaskiem, a równocześnie kwas siarkowy, działający jako środek odwadniający, utrzymuje wodę w stanie nieczynnym. W podobny sposób działa fluorowodor na wszystkie krzemiany, zarówno mineralne, jak sztuczne np. szkło (p. str. 339).

Czterofluorek krzemu jest gazem bezbarwnym. Dymi silnie w wilgotnym powietrzu i reaguje energicznie z wodą. Reakcja ta różni się o tyle od reakcji w przypadku czterochlorku, że nadmiar czterofluorku tworzy związek zespolony z kwasem fluorowodorowym:



Kwas krzemowy strąca się i może być oddzielony przez sączenie. Przesącz jest roztworem *kwasu fluorokrzemowego*.

Kwas ten jest trwały tylko w roztworze. Przy odparowaniu wody, fluorek krzemu ulatnia się, a przeważna część fluorowodoru pozostaje. W analogiczny sposób rozkładają się przy ogrzaniu sole. Kwas fluorokrzemowy ma zastosowanie w analizie, gdyż jego sól potasowa  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  należy do tych nielicznych soli potasu, które się w wodzie trudno rozpuszczają.

**Dwutlenek krzemu  $\text{SiO}_2$ .** Substancja ta występuje w przyrodzie w wielu różnych odmianach. Jako *kwarec* czyli *kryształ górski* tworzy wielkie, przezroczyste, sześcioboczne słupy, zakończone piramidami (ryc. 24 str. 49). Zabarwiona żółkowo żelazem i manganem zwie się *ametystem*, zabarwiona na ciemno, substancjami pochodzenia organicznego, kwarcem przydymionym. Agat, jaspis i onyks (ostatni używany do wyrobu kamei) są odmianami bezpostaciowymi kwarcu, zabarwionymi na brunatno, lub czerwono tlenkiem żelazowym. *Opal* i *krzemień* są odmianami krzemionki nieco uwodnionymi. *Ziemia okrzemkowa* składa się z krzemionkowych skorupki pewnych gatunków jednokomórkowych roślin. Służy ona do czyszczenia oraz odbarwiania olejów i cukru. Dzięki bardzo porowatej strukturze, ziemia okrzemkowa może wchłaniać wielkie ilości cieczy. Wchłania np. trzykrotnie większy od własnego ciężar nitrogliceryny, służy do wyrobu dynamitu (Rozdz. XLIV).

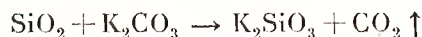
Krzemionka znajduje się w twardych częściach traw i bambusów. W postaci oselek służy do ostrzenia. Czysty *piasek* (rozdrobiony kwarc) służy do wyrobu szkła (p. str. 548) i wielu innych celów.

Czysty kwarc można stopić w płomieniu dmuchawki gazu piorunującego. Tą metodą wyrabia się z kwarcu w ostatnich czasach wiele naczyń i przyrządów chemicznych (*szkło kwarcowe*). Szkło kwarcowe ma tę wyższość nad szkłem zwykłym, że jest trudniej rozpuszczalne, a ponadto tak mało wrażliwe na zmiany temperatury, że nie pęka nawet wtedy, gdy rozpalone do czerwoności zanurzymy do zimnej wody. Szkło zwykle, nagle oziębione pęka, gdyż części najpierw oziębione kurczą się silnie i wytwarzają wysokie napięcie. Kwarc ulega tylko bardzo nieznacznym zmianom objętości przy zmianie temperatury, dzięki czemu nagle oziębienie nie wywołuje prawie żadnych napięć. Przyrządy kwarcowe są dla światła ultrafioletowego bardziej przezroczyste, niż szklane, dzięki czemu kwarc znalazł zastosowanie do wyrobu t. zw. lamp »kwarcowych«.

**Krzemiany.** Dwutlenek krzemu, różniący się zasadniczo od dwutlenku węgla pod względem fizycznym, zachowuje się podobnie do niego pod względem chemicznym. Gotowany z roztworem wodorotlenku sodowego tworzy metakrzemian sodowy  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , lub ortokrzemian  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  (co do słownictwa, p. str. 501):

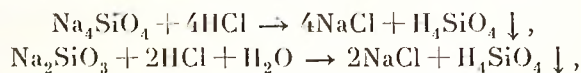


Po odparowaniu wody sól pozostaje w postaci galaretowatej stałej masy (szkło wodne). Krzemiany potasu i sodu można także otrzymać, gotując piasek z węglanami tych metali lub o wiele szybciej, zwykle metakrzemiany, przez stopienie mieszaniny:



*Szkło wodne*, czyli szkło rozpuszczalne, daje jako sól słabego kwasu i mocnej zasady roztwór wodny o reakcji alkalicznej (str. 383-6). Wyrabiane na sprzedaż, zawiera znaczny nadmiar krzemionki (głównie w koloidalnej zawiesinie; p. Rozdz. XLI). Służy do obciążania tanich mydeł, do wyrobu ogniotrwałych materiałów budowlanych i tkanin, oraz konserwacji jaj.

**Kwas krzemowy  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .** Jest to kwas niezmiernie słaby. Gdy dodamy kwasu mocniejszego (wystarczy nawet kwas węglowy) do roztworu krzemianu sodowego, uwalnia się kwas krzemowy. Po pewnej chwili zjawia się on zwykle w postaci osadu galaretowego. Jeśli się jednak wleje roztwór krzemianu do nadmiaru kwasu solnego, osad nie wydzieli się; kwas krzemowy pozostaje w *koloidalnej zawiesinie*. Osad posiada zrazu skład kwasu ortokrzemowego  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :



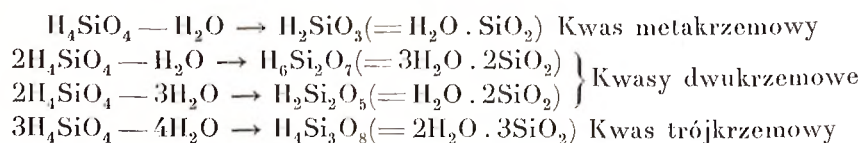
lecz galaretowaty materiał traci podczas suszenia, stopniowo składniki wody. Nie zdaje się, by utrata wody zachodziła w sposób wskazujący na istnienie różnych kwasów, jakie obserwujemy np. w przypadku kwasu fosforowego. Ostatecznym produktem suszenia jest dwutlenek krzemu.



Niezupełnie odwodniony kwas krzemowy, zawierający 5-7% wody (*żel krzemionkowy*), ma zastosowanie jako adsorbent, chłonnaący wartościowe składniki (jak dwutlenek siarki, tlenki azotu i lotne organiczne rozpuszczalniki) gazów, w odbywających się na wielką skalę procesach przemysłowych.

Pochłonięte gazy wzgl. pary wydala się przy ogrzewaniu i żel staje się gotowy do ponownego użytku. Żel krzemionkowy służy również do odwodniania olejów mineralnych, oraz jako katalizator (p. str. 396, 525).

**Krzemiany mineralne.** Jakkolwiek z braku określonych danych, co do otrzymania innych kwasów krzemowych, przyjąć musimy, że jedynym kwasem krzemowym jest kwas ortokrzemowy, to jednak sole najłatwiej podzielić, gdy sobie wyobrazimy, że pochodzą one od różnych kwasów, o różnych stopniach uwodnienia dwutlenku (por. str. 501) lub też naodwrot różnych stopniach odwodnienia ortokwasu. Następujące równania przedstawiają stosunki ortokwasu do innych kwasów, których sole spotyka się najeczęściej wśród mineralów:



Dwu i trójkrzemiany są to krzemiany, pochodzące od kwasów, zawierających we wzorach dwie wzgl. trzy jednostki bezwodnika krzemowego. Wartościowości ujemnych rodników kwasów określa liczba jednostek wodorowych w ich wzorach.

Skład krzemianów bywa często niezmiernie złożony. Powodem tego jest istnienie wielu soli mieszanych (str. 299), u których wodór hypotetycznych kwasów zastąpiony został przez dwa lub więcej metali w ten sposób, że całkowita ilość metali jest równoważna zastąpionemu wodorowi. Następująca lista zestawia tabelarycznie kilka *typowych i bardziej rozpowszechnionych mineralów*, ułożonych według wspomnianej wyżej zasady podziału:

Ortokrzemiany ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ )		Metakrzemiany ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ )	
Cyrkon . . . . .	ZrSiO <sub>4</sub>	Wolastonit . . . . .	CaSiO <sub>3</sub>
Granat . . . . .	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Beryl . . . . .	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
Mika . . . . .	KH <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Łojek . . . . .	H <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Kaolin . . . . .	H <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Azbest . . . . .	Mg <sub>3</sub> Ca(SiO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Dwukrzemiany ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ )		Trójkrzemiany ( $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ )	
Serpentyn . . . . .	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ortoklaz (skaleń) . . . . .	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

Widzimy, że całkowita wartościowość jednostek metalicznych równa jest wartościowości rodników kwasowych. W berylu np. jest sześć równoważników berylu i sześć glinu, które zajmują razem miejsce dwunastu jednostek wodoru w 6 ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

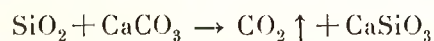
Wiele krzemianów składa się, jak wyżej nadmieniono, ze stałych roztworów dwu lub więcej prostych krzemianów. Składu ich nie można przeto ująć jakimś prostym wzorem.

*Granaty* proszkuje się w móżdziejach ze stali manganowej. Proszkiem tym pokrywa się papier do polerowania. *Mika*, sprowadzana z Indyj w wielkich taflach, służy do wyrobu *szkieł* do lamp naftowych, na okienka do pieców i do izolacji przyrządów elektrycznych. *Kaolin* czyli *glinka porcelanowa* jest podobnie jak *mika*, kwaśnym ortokrzemianem. Występuje w przyrodzie jako produkt działania wody i kwasu węglowego na skalenie. W takich przypadkach pierwiastki, które mogą tworzyć węglany jak sód, potas, magnez i wapń, rugowane są zwykle ze swych połączeń z kwasem krzemowym. Glin jednak jest zbyt słabą zasadą, by mógł utworzyć węglan, pozostaje przeto związany, jako krzemian. Kaolin, zanieczyszczony wapniem, piaskiem i tlenkami żelaza, stanowi zwykłą *glinę*; glina, zawierająca znaczniejsze ilości wapienia, zwie się *marblem*.

Niektóre z wymienionych wyżej minerałów występują często zmieszane z sobą, jako regularne składniki wielu skał głębinowych. *Granit* np. (str. 4) jest mniej lub więcej ziarnistą mieszaniną kwarcu, miki i skalenia. Kryształy ostatniego, wydłużone, cieliste lub białe, są często wielkie i bardzo wyraźne, np. w granicie, mniej już w *porfirze*. W *bazalcie* składniki posiadają zwykle znacznie mniejsze rozmiary i są gołym okiem trudniej dostrzegalne. *Lawę* nazywa się skałę, niedawno wyrzuconą przez wulkan. Lawa o budowie gąbczastej, wywołanej wydobywaniem się baniek gazu pod zmniejszonym ciśnieniem, zwie się *pumeksem*. *Piaskowiec* składa się z ziarn piasku spojonych gliną lub węglanem wapniowym i zabarwiony bywa na brunatno lub żółto tlenkiem żelazowym.

Uwodnione krzemiany rozkładają się pod działaniem kwasu solnego, inne krzemiany jednak nie ulegają naogół wpływowi kwasów, albo tylko niezmiernie wolno. W tych przypadkach trzeba zastosować specjalne środki, by składniki takich minerałów otrzymać w postaci rozpuszczalnej, zdadnej do analizy. Dwie metody są tu najczęściej stosowane. Niekiedy ogrzewa się sproszkowany minerał na miseczce platynowej z kwasem fluorowodorowym, póki wszystkie krzem nie ułotni się w postaci czterofluorku. Ponieważ zaś obecność utworzonych fluorków metali mogłaby wywołać trudności w toku analizy, przemienia się je przeto przez mocne ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym w siarczany. W innych znów przypadkach stapia się delikatnie sproszkowany minerał w jasnoczerwonym żarze z mieszaniną węglanu potasowego i sodowego. Tworzą się wtedy węglany wzgl. tlenki metali z wyjątkiem potasu i sodu, które przechodzą w krzemiany. Ostatnie luguje się ze stopu wodą, a z pozostałymi węglanami wzgl. tlenkami postępuje w zwykły sposób.

**Szkoło.** Węglan wapniowy (kamiień wapienny) reaguje w wysokich temperaturach z piaskiem w ten sam sposób, jak węglan sodowy



dając *krzemian wapniowy*. Otóż krzemian sodowy, oddzielnie wzięty jest rozpuszczalny w wodzie, sam zaś krzemian wapniowy jest nierozpuszczalny i two-

rzy masę krystaliczną kruchą. Biorąc oba węglany, sodowy i wapniowy, oraz piasek w większym stosunku niż wypada z ostatniego równania, otrzymuje się materiał, który posiada własności wymagane od szkła. Przy oziębianiu, stopiona masa staje się ciągliwą i gęstą, aż w końcu, praktycznie biorąc, zestala się. Jednakże już nie krystalizuje — jest bezpostaciowa. Jest też praktycznie nierozpuszczalna w wodzie.

Przez odlewanie stopionego szkła we formy lub wytłaczanie stemplami, otrzymuje się przedmioty ze szkła prasowanego. Flaszki wydmuchuje się, nabierając gorącej gęstej cieczy na koniec rury żelaznej i wydymając w formę. Szkło na szyby wyrabia się w ten sposób, że wydmuchuje się olbrzymie wydłużone banie ( $1,5 \text{ m} \times 0,45 \text{ m}$ ), przecina je, gdy są jeszcze gorące i miękkie, i rozplaszczają. Płyty szklane do okien i na zwierciadła sporządza się, wylewając stopione szkło na stoły z żelaza lanego o podwiniętych brzegach, poczem walcuje się je ogrzanym żelaznym walcem. Tak otrzymaną płytę szlifuje się z obu stron i wreszcie poleruje czerwienią angielską ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Szkło sodowo-wapniowe nazywa się *szkłem miękkim*, gdyż mięknie łatwo przy ogrzewaniu.

Zastępując węglan sodowy węglanem potasowym, otrzymuje się szkło trudniej topliwe, używane do wyrobu naczyń chemicznych, zwane *szkłem twardym*. Gdy część wapienia zastąpimy tlenkiem ołowiawym, powstanie krzemian potasowo-ołowiawy, czyli t. zw. *szkło flint*. Ten gatunek szkła posiada gęstość większą i silniejszy połysk, niż szkło miękkie. Wyrabia się z niego naczynia, t. zw. szkła rznięte i szkła do lamp naftowych. Wycięcia na szkło uzyskuje się z pomocą krążków szlifierskich.

Szkło nagłe studzone staje się bardzo kruche i może przy uderzeniu lub zarysowaniu rozpaść się w drobne kawałki.

Wszystkie wyroby szklane muszą być zatem wolno studzone i w tym celu przesuwa się je na wolno posuwającej się ramie przez długi piec kanałowy u wejścia bardzo gorący, a wylotu znacznie chłodniejszy.

*Szkła kolorowe* wyrabia się przez dodanie tlenków metali, które z krzemionką wytwarzają szkła zabarwione. Tlenek chromu daje krzemiany zielone, tlenek miedzi i kobaltu niebieskie, a tlenek manganu fioletowe. Tlenek złota redukuje się do metalu, pozostającego w koloidalnej zawieszynie, tworząc szkło rubinowe. Szkło mleczne wyrabia się przez dodanie fluorku wapniowego lub tlenku cynowego. Zielone zabarwienie szkła butelkowego wywołane jest obecnością żelaza (krzemian żelazawy), pochodzącego z piasku lub wapienia.

Szorstką powierzchnię szkła matowego wytwarza się przy pomocy dmuchawy piaskowej. Chcąc otrzymać szkło matowe wzorzyste, nakrywa się powierzchnię szkła szablonem tak, żeby tylko wzór pozostał odsłonięty na działanie dmuchawy piaskowej.

Przy wyrobie naczyń żelaznych polerowanych, pokrywa się powierzchnię metalu cienką warstwą łatwo topliwego szkła (emalja, p. str. 552) i wypala.



*Szkło pyrex*, pewien rodzaj borokrzemianu, weszło w ostatnich czasach bardzo w użycie do wyrobu naczyń laboratoryjnych i do gotowania. Mały współczynnik rozszerzalności sprawia, że szkło to nie pęka tak łatwo przy nagłych zmianach temperatury, jak szkło zwykłe. Jest ono również bardzo odporne na działanie czynników chemicznych, podobnie jak szkło kwarcowe. Dalszą jego zaletą jest znaczna wytrzymałość na mechaniczne wstrząśnienia.

Szkło jest typową substancją bezpostaciową (p. str. 51). Na zasadzie faktów, że nie posiada ono budowy krystalicznej, że przy ogrzewaniu stopniowo mięknie, nie ujawniając określonego punktu topnienia, uważa się je za przechłodzoną ciecz o bardzo wielkiej lepkości. Większość prostych krzemianów krystalizuje łatwo i posiada określone punkty krzepnięcia i topnienia. Szkło można uważać za roztwór kilku krzemianów. Jeśli będziemy trzymać je przez długi czas w temperaturze niewystarczającej, by stało się zupełnie płynem, wówczas niektóre jego składniki wykrystalizują i szkło zmatowieje: zaszło, jak mówimy »odszklenie«. Brak podobnych zmian w szkłe zimnem można przypisać owemu zahamowaniu ruchów cząsteczkowych i oddziaływań, które charakteryzuje niskie temperatury. Wyraz kryształ, stosowany w życiu codziennem do szkła, jest oczywiście niewłaściwy.

#### B O R B.

Bor jako pierwiastek jednolicie trójwartościowy, jest pod względem stosunków chemicznych członkiem rodziny glinu (p. tablicę układu okresowego str. 420). Jest ono jednakże zdecydowanym niemetałem, a jego tlenek i wodorotlenek są kwasowe; glin jest metalem, a u jego tlenku i wodorotlenku przeważają własności zasadowe. Bor i jego związki, podobne są pod względem wszystkich swych własności chemicznych, z wyjątkiem wartościowości, do węgla i krzemu, oraz ich związków.

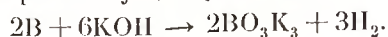
**Występowanie.** Bor, podobnie jak krzem występuje w przyrodzie pod postacią związków tlenowych, a mianowicie kwasu borowego i jego soli. Z tych ostatnich, czteroboran sodu  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , czyli boraks, sprowadzony został po raz pierwszy z Indyj pod nazwą *tynkalu*. Tworzy on wielkie pokłady w Jeziorze Borakowym w Kalifornji. *Kolemanit*  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  z Kalifornji stanowi główny materiał wyjściowy do otrzymania związków boru.

**Otrzymywanie.** Podczas ogrzewania tlenku boru ze sproszkowanym magnezem:  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 3\text{MgO} + 2\text{B}$ , powstaje mieszanina, z której można z pewną trudnością, oddzielić bezpostaciowy bor od utworzonych równocześnie borków magnezu. Przy użyciu zamiast magnezu nadmiaru sproszkowanego glinu, znaleźć można w zestalonym metalu bardzo twarde kryształy boru, zawierające glin. Oddzielić je można przez rozpuszczenie metalu w rozcieńczonym kwasie solnym.

**Własności.** Bezpostaciowy bor jest czarnym proszkiem. Łączy się z temi samemi pierwiastkami, co krzem (str. 543-4), lecz z aktywnością nieco większą. Podobnie do węgla (str. 392, 487) utlenia się pod działaniem gorącego stężonego



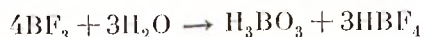
kwasu siarkowego lub azotowego, na kwas borowy. Odmiana krystaliczna, trudniej w tych przypadkach ulega działaniu. Obie odmiany reagują za stopionym wodorotlenkiem potasowym, dając boran potasowy:



**Związki boru z wodorem i chlorowcami.** Gdy na borek magnezu działa się kwasem solnym, ulatnia się gaz, który obok wielkiej ilości wodoru zawiera także dwa wodorki boru  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  i  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

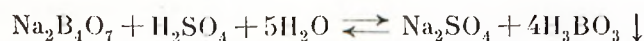
Skombinowanym działaniem chloru i węgla na tlenek boru, można podobnie jak przy krzemie (str. 544) otrzymać trójchlorek boru  $\text{BCl}_3$ . Tworzy się on także przy bezpośrednim łączeniu się pierwiastków wolnych. *Trójchlorek boru* jest cieczą wrzącą w  $10^\circ$ , dymiącą silnie w wilgotnym powietrzu, łatwo się hydrolizującą całkowicie.

*Trójfluorek boru*  $\text{BF}_3$  otrzymuje się przez działanie fluorku wapniowego i kwasu siarkowego na trójtlenek boru. Sposób otrzymania i własności tej substancji, przypominają czterofluorek krzemu (str. 544). Podobnie też reaguje z wodą, dając kwas borowy i *kwas fluoroborowy*  $\text{HBF}_4$ :



Kwas borowy, jako niezbyt rozpuszczalny, opada. Kwas fluoroborowy znany jest tylko w roztworze, lecz liczne jego sole są trwałe.

*Kwas borowy*  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Kwas borowy jest nieco lotny z parą wodną (por. str. 505) i stąd znajduje się w wyziewach pary wodnej, wydobywających się w Toskanji z ziemi (*s offi oni*). Otwory, z których kwas borowy uchodzi, obmurowuje się dokoła i powstałe w ten sposób małe baseny napelnia się wodą. Z wody tej, po odparowaniu pod działaniem gorącej pary wodnej samych *s offi oni*, wykrystalizowuje kwas borowy. Jako kwas słaby i dość trudno rozpuszczalny, można go otrzymać również przez działanie kwasem siarkowym na stężony roztwór boraksu. Przy oziębieniu mieszaniny krystalizuje z wody kwas borowy



w cienkich białych tabliczkach, w dotknięciu tłustych (jak grafit i łojek). Rozpuszczalność w wodzie wynosi 4 części na 100 w  $18^\circ$ , a 34 na 100 w  $100^\circ$ . Roztwór nie reaguje niemal zupełnie na lakmus. Jako *reakcja rozpoznawcza* służy zielonawe zabarwienie, jakie nadaje płomieniowi bunsenowskiemu. W  $100^\circ$  kwas borowy traci z wolną wodę, przechodząc w *kwas metaborowy*  $\text{HBO}_2$ . W  $400^\circ$  tworzy się *kwas czteroborowy*:  $4\text{HBO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Mocne ogrzewanie prowadzi wkońcu do utworzenia się *trójtlenku*  $\text{B}_2\text{O}_3$ , który jest ciałem stałym, szklistym, barwy białej. Wszystkie odwodnione związki po rozpuszczeniu w wodzie, przechodzą z powrotem w kwas borowy  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Roztwór kwasu borowego w wodzie służy w medycynie jako środek odkażający (roztwór do połowy nasycony, 2%-owy), oraz niekiedy do konserwowania mleka i innych pokarmów.

**Borany.** Borany, wywodzące się z kwasu ortoborowego, są praktycznie nieznanne. Solą, najczęściej znaną, jest *boraks* czyli *czteroboran sodowy*, występujący w handlu zazwyczaj jako dziesięciowodna sól  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . W Niemczech wyrabiają boraks z boracytu  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15}$ , znajdującego się w Stassfurcie, przez rozkład roztworu tego minerału kwasem solnym. Z kwasu borowego otrzymać można boraks, przez dodanie do roztworu kwasu borowego we wrzącej wodzie, węglanu sodowego:  $4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . W Kalifornii otrzymuje się go z kolemanitu pod działaniem węglanu sodowego.

Kwas borowy jest kwasem słabym, wobec czego boraks w wodzie ulega hydrolizie i roztwór jego ma reakcję wyraźnie alkaliczną (p. str. 386).

Podczas ogrzewania z tlenkami metali, boraks zachowuje się, jak metafosforan sodowy (p. str. 504) i pod postacią *perły* ma zastosowanie w analizie. Pisząc wzór boraksu  $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  widzimy, że boraks zawiera nadmiar bezwodnika kwasowego i że zatem przez połączenie się z jakimś tlenkiem zasadowym może utworzyć się mieszany metaboran. Np., wobec śladów tlenku miedziowego perła zabarwia się na niebiesko, gdyż powstaje związek  $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ . Związki kobaltu udzielają perle boraksowej zabarwienia ciemno-niebieskiego. Na tem samym polega zastosowanie boraksu przy lutowaniu twardem. Twardy lut (mosiądz) nakłada się wraz z odrobiną boraksu na miejsce zetknięcia się przedmiotów miedzianych lub mosiężnych. Przy mocnem ogrzaniu dmuchawką boraks rozpuszcza powierzchowną powłokę tlenków, dzięki czemu stopiony lut może »zwyliżyć« należycie czyste powierzchnie. Przy spawaniu żelaznych części, posypuje się je sproszkowanym boraksem, a ten łączy się w wysokiej temperaturze z tlenkiem na topliwy mieszany boran, usuwany przez ciśnienie. Substancje, zamieniające ciała nietopliwe w związki łatwotopliwe, nazywają się *topnikami*. Boraksu dodaje się też do szkła, przy wytwarzaniu emalii na naczyniach do gotowania.

**Azotki i węgliki.** Jedną z trudności otrzymania wolnego boru, wynika z jego wielkiego powinowactwa do azotu, z którym łączy się bor przy ogrzaniu w powietrzu na *azotek* BN. Związek ten łatwiej otrzymać można przez ogrzewanie boraksu z chlorkiem amonowym:



Azotek jest ciałem stałym barwy białej, które przy ogrzewaniu w strumieniu pary wodnej (por. str. 648) łatwo się rozkłada:  $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3$ .

**Węglík boru**  $\text{B}_6\text{C}$  otrzymuje się przez ogrzewanie wolnych substancyj w piecu elektrycznym. Jest twardszy od karborundu i stoi pod względem twardości blisko diamentu.

*Ćwiczenia.* 1. Porównać i zestawić różnice węgla i krzemu, oraz odpowiednich związków.

2. Jaki produkt otrzymuje się przez działanie kwasu solnego na krzemek magnezu  $Mg_2Si$  (por. str. 528)?

3. Wyprowadzić wartościowości cyrkonu i berylu ze wzorów na str. 547.

4. Wyszukać pod jakimi względami są podobne, a czym się różnią pierwiastki bor i krzem, oraz ich odpowiednie związki.

5. Wewnętrzna powierzchnia flaszki, zawierającej stężony roztwór wodorotlenku sodowego, uległa nagryzieniu i zmatowieniu. Co jest powodem tego?

6. Przedstawić równaniem działanie ciepła na boraks.

7. Ile krzemu potrzeba byłoby do otrzymania, drogą reakcji krzemu z nadmiarem roztworu sody żrącej, takiej ilości wodoru, żeby można było napelnić balon o pojemności  $300\text{ m}^3$  w  $20^\circ$  i przy  $780\text{ mm}$ ?

8. Jaki jest procentowy skład kwasu fluorokrzemowego? Substancję tę nazywają także kwasem fluorokrzemowodorowym. Uzasadnić tę ostatnią nazwę.

9. Obmyśleć dwie różne metody dla wykazania, że kwas krzemowy jest niezmiernie słabym kwasem.

10. Obliczyć wzory empiryczne następujących mineralów z ich procentowego składu:

I		II	
$SiO_2$	73,11	$SiO_2$	69,00
$BeO$	10,62	$Al_2O_3$	19,43
$Na_2O$	12,24	$CaO$	0,20
$H_2O$	3,79	$Na_2O$	11,47

## ROZDZIAŁ XXXIV.

### PRZEGLĄD NIEMETALI ZE STANOWISKA PRAKTYCZNEGO.

W poprzednich rozdziałach podzieliliśmy nasze substancje według jednego z pierwiastków, w nich zawartych. Np. chloroform, alkohol i eter zgrupowaliśmy razem pod węglem. Siarkowodór i kwas siarkowy rozważaliśmy jako związki siarki. Otóż tego rodzaju podział ma charakter teoretyczny. Że chloroform, alkohol i eter zawierają węgiel nie można tego wywnioskować na podstawie obserwacji tych substancyj, lecz musimy wykonać doświadczenia i rozważyć wyniki. Tak więc umieszczamy nasz wniosek na czele jako tytuł rozdziału, a treść jego wypełniamy odnośniami spostrzeżeniami i danymi. Jest jednak jeszcze inny sposób grupowania faktów odmienny od tamtego. Jest to podział ze stanowiska praktycznego. Jeśli dostaniemy próbkę, lub gdy jakaś substancja pojawia się w ciągu doświadczenia, musimy umieć ją określić. Jeśli to jest biały proszek, może on zawierać niemal każdy z całej listy pierwiastków. Może to być jedna z kilku tysięcy substancyj. Możemy rozpoznać ją tylko na zasadzie jej własności fizycznych (str. 6) i własności fizycznych innych substancyj, dających się z niej otrzymać, zapomocą reakcyj ze znanymi związkami chemicznymi. Potrzebujemy przeto pewnego planu działania, a plan ten musi być oparty na podziale według własności fizycznych, nie zaś na podziale według składników.

Jedną z korzyści płynących z omówienia takiego planu będzie ta, że otrzymamy pewien przegląd niektórych faktów już wspomnianych, przyczem oglądać będziemy te same fakty z innego punktu widzenia i zobaczymy, jakie mogą mieć jeszcze zastosowanie. By uniknąć zbędnego powtarzania, będziemy się często odwoływać do poprzednich twierdzeń i danych faktycznych. Żeby więc należycie zrozumieć, o czem tu będzie mowa, czytelnik musi wyszukiwać wskazane w odnośniku miejsca i ponownie uważnie je przeczytać.

**Czy materiał jest mieszaniną?** Pierwsze pytanie, które musimy sobie zadać brzmi, czy materiał jest jednolitą substancją, czy mieszaniną. Gdy jest on mieszaniną, możemy to często, choć nie zawsze, bardzo prędko stwierdzić.



Jeśli to jest *masa stała lub proszek*, badamy gołem okiem lub z pomocą lupy. Jeśli widzimy tam dwa, lub więcej rodzajów cząstek, jak np. w granicie (str. 4), w mieszaninie piasku i cukru, lub na kawałku zardzewiałego żelaza, wówczas jest to przypuszczalnie mieszanina.

Następnie, bez względu na to, czy odkrywamy wzrokiem, że jest to mieszanina, czy nie, możemy spróbować jakiegoś *rozpuszczalnika*, jak np. wody, eteru lub czterochlorku węgla. Gdy część małej próbki nie chce się rozpuścić (np. piasek), podczas gdy reszta się rozpuszcza (np. cukier), wykazaliśmy tem samem, że są dwa różne szeregi własności fizycznych, a zatem dwie różne substancje (str. 5) obecne. Jeśli jest w mieszaninie bardzo mało substancji rozpuszczalnej, to może się nam nie uda od razu zauważyć, że cośkolwiek się rozpuściło. Wówczas należy odparować kroplę cieczy na czystym szkiełku zegarkowem i zobaczyć, czy nie pozostanie jakiś osad.

Jeśli dany materiał jest *cieczą*, wówczas wykrycie, czy to jest mieszanina, zależeć będzie głównie od różnic w *lotności* różnych substancyj. Jeśli kropla odparowana na szkiełku daje pozostałość (stałą lub płynną), która nie ulatnia się, znaczy to, że była mieszanina. Jeśli ta próba zawiodła, ponieważ albo wszystko odparowało, albo nie, wówczas musimy poddać ciecz destylacji, śledząc na termometrze, którego większa część słupka zanurzona jest w parze (ryc. 12 str. 22), czy wszystko przedestylowuje w jednej temperaturze (w większości przypadków jednolita substancja), czy też temperatura w ciągu destylacji ulega zmianie (mieszanina, jak olej skalny str. 525).

Te proste przykłady winny wykazać, w jaki sposób stosujemy *fizyczne własności* jako podstawę naszych rozumowań i podziału, gdy mamy do rozwiązania zagadnienie praktyczne.

**Rozpoznanie substancji jednolitej.** Większość substancyj, które spotykaliśmy, były to kwasy, zasady lub sole. W celu zidentyfikowania substancji, należącej do jednej z tych grup, wygodnie jest traktować rozpoznanie rodników dodatnich i ujemnych (czyli jonów) jako dwa *oddzielne zagadnienia*. Z drugiej strony badanie substancyj, które nie należą do żadnej z powyższych grup, a więc prostych substancyj (jak siarka, węgiel, chlor i t. d.), tlenków (dwutlenek siarki, tlenek węgla i t. d.) i licznych substancyj organicznych (np. dwusiarczek węgla, alkohol etylowy) traktujemy jako zagadnienie *szczególne*.

**Cel tego podziału.** Omawiając rozpoznawanie substancji jednolitej, ograniczymy się narazie do niemetalu. Rozważymy zatem same substancje pierwiastkowe (siarka, tlen i t. d.), tlenki takich pierwiastków, kilka opisanych organicznych związków, pospolitsze niemetaliczne ujemne jony i jon-amonowy. Odłożymy na później (Rozdz. III) rozpatrzenie pierwiastków metalicznych. Pominiemy tu także dodatnie rodniki metaliczne, choć jeden z nich (t. j. jon-wodorowy) występuje stale w związku z rozważanemi rodnikami ujemnemi.

**Badanie wyglądu zewnętrznego (ciała stałego).** Próbką może być ciałem stałym, ciekłym lub gazowym. Należy zwrócić uwagę, w którym z tych stanów istnieje ona w temperaturze pokojowej. To co obecnie następuje, odnosi się tylko do ciał stałych — cieciami i gazami zajmiemy się później. Bez znajomości krystalografii niewiele możemy powiedzieć o postaci krystalicznej (str. 49) próbki. Lecz wszystko, co rzuca się w oczy, jak *igielkowane* lub *kostkowe* ukształtowanie cząstek musi być wzięte pod uwagę.

Ważną jest *barwa*. Barwa *żółta* może pochodzić od siarki, *czarna* od węgla, *czarna*, obok budowy krystalicznej i *fiolkowej* pary, wskazuje na jod. Większość substancyj jest bezbarwna.

Należy dalej zwrócić uwagę na *zapach*. Wiele soli amonowych (węglań, siarczek i t. d.) czuć amonjakim (str. 470). Niektóre siarczki (sodu, potasu, amonu i t. d.) czuć siarkowodorem (str. 384). Niektóre octany czuć kwasem octowym, a podchloryny kwasem podchlorałym (str. 351). Niektóre chlorki (np.  $\text{PCl}_5$  i  $\text{AlCl}_3$ ) tworzą w wilgotnym powietrzu chlorowódór, o charakterystycznym zapachu i dymie.

**Wpływ ogrzewania (ciała stałe).** Wiele dowiedzieć się można przy ogrzewaniu próbki, którą należy wypełnić zasklepienie dna małej, suchej próbki.

Substancja może się *topić*, jak to się dzieje w przypadku niektórych chlorków i większości wodzianów. Ogrzewamy w dalszym ciągu.

Może pojawić się *sublimat* (stały nalot na zimnych częściach rurki). *Czarne* kryształy (z pary fiolkowej) to jod; *białe* kryształy, przy ograniczeniach, które ustaliliśmy, dowodzą, że substancja musi być solą amonową (str. 470). Potwierdzić to może zapach, zwłaszcza po dodaniu wodorotlenku sodowego do próbki pierwotnej (str. 471, sole rtęci również sublimują).

Skrapla się *czarwonobrunatna ciecz*, która po oziębieniu przechodzi w ciało stałe barwy żółtej. To jest prawdopodobnie siarka z siarczku (jak  $\text{FeS}_2$ , str. 375).

Skroplona *woda* może pochodzić z wodzianów, kwaśnych soli i niektórych organicznych związków. Badamy wodę papierkiem lakmusowym. *Kwaśna* reakcja wskazuje na obecność kwaśnej soli (str. 298), soli łatwo ulegającej hydrolizie (np.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) lub kwasu organicznego. Ogrzewamy ciągle, nachylając rurkę poziomo i usuwając skroploną wodę bibułą, póki nie przestanie się już pojawiać. Pozostałość ogrzewamy dalej.

Uchodzi *gaz*. Gaz może być *fiolkowy* (niektóre jodki), lub *brunatny* (niektóre azotany str. 481 i niektóre bromki). Jeśli gaz jest brunatny, wprowadzamy do rurki pręcik szklany, zwilżony roztworem azotanu srebra. Brom utworzy biały osad ( $\text{AgBr}$ , str. 332). W razie wyniku ujemnego, wykonywamy reakcję na azotany.

Gaz może być *bezbarwny*. Jeśli posiada *won*, może to być amonjak z soli amonowej, dwutlenek siarki z kwaśnego siarczynu (str. 394), lub z utlenienia siarczku (str. 391). Ostry zapach obok *dymu*, może pochodzić od

trójtlenku siarki z siarczanów, lub od produktów rozkładowych pewnych materij organicznych).

Gaz jest *bezbarwny i bezwoni*. Może to być tlen (próba przy pomocy długiej żarzącej się drzazgi drewnianej) z nadtlenu, chloranu lub azotanu (potasu lub sodu). Aby określić, która z tych substancyj, jest obecna, rozpuszczamy nieco substancji w wodzie (lub robimy zawiesinę), dodajemy rozcieńczonego kwasu siarkowego i robimy próbę (reakcję rozpoznawczą) na nadtlenek wodoru (str. 349). W razie wyniku ujemnego, badamy pozostałość jak niżej.

Gaz *bezbarwny i bezwonny* może być dwutlenkiem węgla, pochodzącym z kwaśnego węglanu lub węglanu normalnego (z wyjątkiem węglanów K lub Na). Zapuszczamy do próbówki pręcik szklany, zwilżony wodą wapienną (biały osad,  $\text{CaCO}_3 \downarrow$ ).

Substancja *zwegła się*, dając zapach tlejącego się drzewa lub przypalonego mięsa. Jest to związek organiczny. Utożsamie na zasadzie własności (str. 529, 531-4).

Ogrzewanie może pozostawać *bez wpływu*. Z drugiej strony ta sama próbka może dawać więcej niż jeden produkt (np. równocześnie wodę i dwutlenek siarki z kwaśnego siarczynu).

Jeśli ogrzewanie daje jakiś skutek, kontynuujemy je, dopóki nie ustana zmiany i zachowujemy pozostałość do badania według tego, jak niżej.

W większości przypadków wykryjemy inne znamienne własności i reakcje rozpoznawcze na stronach, wskazanych w odnośnikach.

**Wpływ kwasu siarkowego na ciała stałe.** Wypełniamy zasklepione dno (nie więcej) próbówki substancją, dodajemy stężonego kwasu siarkowego tyle tylko, by zwilżyć próbkę i lekko ogrzewamy.

Uchodzi gaz (burzenie się), który dymi przy chuchnięciu. Jeśli jest on *brunatny* lub *żółty*, może to być brom (bieli papierek lakmusowy), zmieszany z bromowodorem z bromku (str. 332). Może to być również dwutlenek azotu (zapach) z azotanu (str. 478). Jeśli gaz jest *fiolkowy*, wydziela brunatny naloć, a równocześnie *czuć* siarkowodor, to jest jod z jodku (str. 335).

Jeśli gaz dymi, lecz jest *bezbarwny*, to może to być chlorowodor z chlorku (dodajemy dwutlenku manganu, by otrzymać chlor str. 216). Może to być także fluorowodor z fluorku (na zwilżonym pręciku szklanym, trzymanym w gazie, występuje biały osad kwasu krzemowego, powstały z rozkładu fluorku krzemowego str. 545).

*Gaz nie dymi*. Jeśli jest on żółty, to może to być chlor z wapna bielącego (str. 353), lub bezwodnik azotawy z azotynu (str. 489). Również chloran daje żółty gaz (dwutlenek chloru  $\text{ClO}_2$ ) przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym. W tym przypadku musieliśmy otrzymać tlen przy próbie jak wyżej. Ogrzewamy bardzo ostrożnie, gdyż dwutlenek chloru jest wybuchowy (przestajemy ogrzewać, gdy materiał w rurce zaczyna trzaskać).

Gaz nie dymi i jest *bezbarwny*. *Woń dwutlenku siarki* wskazuje na siarczyn (str. 392). *Woń siarkowodoru* wskazuje na siarczek. Jeśli gaz jest



bezbarny, to może to być tlenek węgla (pali się, dając dwutlenek węgla) z mrówczanu (str. 516), lub tlen z niektórych tlenków albo nadtlenuków, może to być także podtlenek azotu z azotanu amonowego (str. 490), lub dwutlenek węgla z węglanu.

Nie otrzymany *wcale gazu* w przypadku krzemianu, siarczanu, fosforanu, lub tlenku zasadowego.

**Kwas siarkowy działa na pozostałość** ze str. 556-7). Jeśli substancja oddawała tlen, podczas ogrzewania (str. 557), dodajemy do pozostałości jedną lub dwie krople stężonego kwasu siarkowego, próbka daje obecnie gaz żółty (bezwodnik azotawy), wykazując, że pierwotna substancja była azotanem (potasu lub sodu), który przy ogrzewaniu zamienił się w azotyn (str. 488). Jeśli wydziela się gaz *bezbarny, dymiący* (HCl), pierwotna substancja była chlorkiem (str. 72).

**Badanie cieczy.** Zbadać próbkę papierkiem lakmusowym. *Wyraźna reakcja kwaśna* może pochodzić od roztworu kwasu, kwaśnej soli (str. 298), lub zhydrolizowanej soli słabej zasady (str. 386).

Jeśli *wybiela* papierek lakmusowy, to może być woda chlorowa lub bromowa (woń). Jeśli reakcja jest wyraźnie *alkaliczna*, to może być roztwór zasady, lub zhydrolizowanej soli słabego kwasu (str. 386).

Zwrócić uwagę na *woń*. Charakterystyczną woń posiadają wodorotlenek amonowy, kwas siarkawy, stężony kwas azotowy i stężone kwasy chlorowodorowe. Alkohol, kwas octowy, dwusiareczek węgla, czterochlorek węgla i węglowodory (np. gazonina) posiadają wonie, łatwo dające się odróżnić od poprzednich.

*Odparować kilka kropel dosucha* na szkiełku zegarkowym. Stała pozostałość wskazuje, że pierwotna próbka była roztworem wodnym (lub alkoholowym, albo roztworem w jakimś innym rozpuszczalniku, o ile był zapach wskazujący na to). Jeśli otrzymano stałą pozostałość, staramy się uzyskać pewną jej ilość przez odparowanie większej ilości cieczy, poczem postępujemy, jak w przypadku ciała stałego (str. 556-7).

Jeśli próbka nie daje *wcale pozostałości*, nie jest przytem ani kwaśna, ani alkaliczna, ale posiada *zapach*, to może to być jeden z wymienionych wyżej lotnych związków organicznych. Jeśli zaś i *zapachu niema*, to może to być nadtlenek wodoru (str. 348) lub poprostu czysta woda.

**Badanie gazu.** Gaz posiada *zabarwienie*. *Brunatny gaz* może być bromem lub dwutlenkiem azotu. Pierwszy uwalnia jod z roztworu jodku potasowego (str. 336), lecz nie brom z bromku (zanurzenie pręcika, zwilżonego kolejno roztworem jodku i bromku). Drugi ciemnieje podczas ogrzewania (str. 482). *Zielonawo-żółty gaz* jest chlorem. Działa on bieląco i ruguje brom z roztworu bromku (str. 332).

Gaz może *zabarwić* się (żółto lub brązowo) po dopuszczeniu powietrza. Mamy wówczas tlenek azotu (str. 478).



Gaz może posiadać charakterystyczną *woń*. Tutaj należą dwutlenek siarki, siarkowodór, dwutlenek azotu i amonjak.

Gaz może *dymić* przy chuchnięciu. Tak jest w przypadku chloro-, bromo- i jodowodoru. Odróżnić je można przez rozpuszczenie w małej ilości wody i dodanie dwutlenku manganu. Gaz może być *palny*. Palenie się płomieniem niebieskawym wskazuje na obecność wodoru (naczynie pokrywa się rosa), lub tlenku węgla (daje dwutlenek węgla, próba str. 557). Palenie się słabo świecącym płomieniem wskazuje na metan (str. 527), a silnie świecącym (często kopcącym) dowodzi obecności etylenu lub acetyleny (str. 532).

Gaz może *zapalać luczywko*. Tak zachowuje się tlen i podtlenek azotu (str. 490). Pierwszy daje z tlenkiem azotu gaz brunatny (str. 478), drugi nie reaguje wogóle.

Gaz może dawać biały osad ( $\text{CaCO}_3$ ) z wodą wapienną. Wówczas mamy dwutlenek węgla.

Gaz, nie wykazujący żadnej z powyższych własności, jest *azotem*.

Inne znamienne własności znaleźć można w większości przypadków na stronach, do których odwoływaliśmy się.

*Ćwiczenia.* 1. Zajrzeć do odnośnika (strony w nawiasach) i podać własności (tak fizyczne jak chemiczne) odmienne, niż wymienione na str. 555, na których podstawie możnaby rozpoznać: (a) siarkę (b) węgiel (c) jod.

2. To samo pytanie w odniesieniu do: (a) amonjaku, (b) siarkowodoru, (c) kwasu podchlorawego.

3. To samo pytanie w odniesieniu do: (a) soli kwaśnej, (b) wodzianu, (c) dwutlenku azotu, (d) bromu, (e) trójtlenku siarki, (f) wody utlenionej, (g) azotanu amonowego, (h) dwutlenku węgla.

4. To samo pytanie w odniesieniu do (str. 557): (a) bromku, (b) jodku, (c) azotanu, (d) wapna bielącego, (e) dwutlenku siarki, (f) tlenku węgla, (g) krzemianu, (h) siarczanu, (i) fosforanu.

5. To samo pytanie w odniesieniu do (str. 558-9): (a) stężonego i (b) rozc. kwasu siarkowego, (c) stęż. i (d) rozc. kwasu azotowego, (e) stęż. i (f) rozc. kwasu solnego, (g) kwasu bromowodorowego, (h) kwasu jodoworowego, (i) kwasu fosforowego, (j) kwasu siarkawego.

6. To samo pytanie co do: (a) wody chlorowej, (b) alkoholu, (c) kwasu octowego, (d) dwusiarczku węgla (e) czterochlorku węgla, (f) węglowodoru.

7. To samo pytanie co do: (a) tlenku azotu, (b) wodoru, (c) metanu, (d) etylenu, (e) acetyleny, (f) podtlenku azotu, (g) ozonu, (h) azotu.

8. Dlaczego siarczek sodowy ma woń siarkowodoru (p. str. 186, 384)?

9. Gazy, uchodzące przy ogrzaniu azotanu amonowego w próbówce, nie zapalają odrazu, tłące się dREWienko. Jak to można pogodzić ze str. 490?

## ROZDZIAŁ XXXV.

### PIERWIASTKI METALICZNE.

Przy omawianiu chemji pierwiastków metalicznych, będziemy oczywiście o ile możności jak najwięcej korzystali z podziału metali na rodziny według tablicy układu okresowego na str. 420. Rozpatrywanie każdej rodziny z osobna, pozwoli wydobyć jasno najaw wybitne podobieństwa zachowania się chemicznego różnych pierwiastków, należących do jednej rodziny, stopniowanie własności pierwiastków i ich związków, oraz zdarzające się tu i ówdzie odstępstwa pierwiastków początkowych, od stosujących się do całej rodziny prawideł.

W niektórych wypadkach natrafimy na odstępstwa tak daleko posunięte, że będziemy zmuszeni porzucić grupowanie według układu okresowego, a użyć innych metod grupowania pierwiastków. Główne usterki układu okresowego zaznaczyliśmy już wyżej (str. 424) i obecnie czytelnik powinien zwrócić baczną uwagę na możliwość zastosowania szeregu napięciowego (aktywności) metali, przedstawiającego równorzędny sposób podziału, a streszczający wiele charakterystycznych własności zachowania się metali i ich związków.

Zanim jednak zajmiemy się szczegółowo którąś z grup metali, zcharakteryzujemy na wstępie własności całego zespołu metali. Znajomość fizycznych własności metali, jest dla chemika rzeczą niezmierniej wagi, w związku z ich wytwarzaniem i obróbką. Podane niżej krótkie zestawienie niektórych tych własności, ma charakter raczej ilustracji niż wyczerpującego opisu. Trzeba podnieść, że własności metalu zmieniają się w zależności od tego, czy próbka otrzymana była zapomocą walcowania, odlewania, czy też jakimś innym sposobem. Liczbowe zatem wartości, które podajemy, są tylko przybliżone.

**Fizyczne własności metalu.** Metale ujawniają, tak zwany pospolicie, *połysk metaliczny*, z reguły jednak tylko w stanie zwartym. W postaci proszku magnez i glin zatrzymują połysk, większość innych metali czernieje.

W zbitej masie metale są zwykle barwy srebrzystobiałej. Uderzające pod tym względem wyjątki tworzy złoto barwy żółtej i miedź barwy czerwonej.

Wszystkie metale można otrzymać w *stanie krystalicznym*, gdy pozwolimy stopionej masie powoli stygnąć i odlejemy część nieskrzeplą. We wszystkich prawie przypadkach kryształy należą do układu regularnego (p. str. 55). Wyjątek stanowią metale najbardziej zbliżone do niemetalu. Antymon i bizmut np. krystalizują w układzie heksagonalnym, a cyna w układzie kwadratowym.

*Ciężar właściwy* metali waha się w szerokich granicach, od litu, który jest niemal dwa razy lżejszy od wody (c. wł. 0,53 g), do osmu, którego ciężar właściwy wynosi 22,5 g. Metale o gęstości poniżej 5 nazywamy *lekkimi*, pozostałe *ciężkimi*.

Większość metali daje się wyklepywać na cieniutkie listki bez utraty ciągliwości. Metale, zbliżone do niemetalu, jak arsen, antymon i bizmut są kruche. Pod względem klepalności możemy ułożyć metale w następującym porządku, zaczynając od najbardziej klepalnych: Au, Ag, Cu, Sn, Pt, Pb, Zn, Fe, Ni.

Pod względem *ciągliwości* układają się metale w odmiennym porządku od poprzedniego. Miarą ciągliwości jest liczba kg, którą może utrzymać pręt metalowy o przekroju 1 mm<sup>2</sup>, nie ulegając zerwaniu. Niektóre z tych wartości są następujące: Fe 62, Cu 42, Pt 34, Ag 29, Au 27, Al 20, Zn 5, Pb 2.

*Twardość* mierzymy łatwością, z jaką dany materiał daje się porysować twardym i ostrym narzędziem. Potas jest miękki, jak wosk, chrom zaś jest tak twardy, że tnie szkło.

Temperatura topnienia metalu posiada wielkie znaczenie przy jego otrzymywaniu. Większość podanych niżej punktów topnienia wyjęta została z Międzynarodowych Tablic Krytycznych (1926):

Rtęć . . . . .	—39°	Cynk . . . . .	419°	Żelazo lane . . . . .	1150°
Potas . . . . .	62°	Antymon . . . . .	630°	Mangan . . . . .	1260°
Sód . . . . .	97°	Magnez . . . . .	651°	Nikiel . . . . .	1452°
Cyna . . . . .	232°	Glin . . . . .	660°	Żelazo (czyste) . . . . .	1535°
Bizmut . . . . .	271°	Srebro . . . . .	960°	Chrom . . . . .	1615°
Kadm . . . . .	321°	Złoto . . . . .	1063°	Platyna . . . . .	1755°
Olów . . . . .	327°	Miedź . . . . .	1083°	Wolfram . . . . .	3370°

Metody otrzymywania metali i ich obróbki zależą w wysokim stopniu od ich lotności. Wyliczone niżej metale dadzą się łatwo destylować: Rtęć p. wrz. 357°; potas p. wrz. 760°; kadm, p. wrz. 767°; sód, p. wrz. 880°. Nawet najtrudniej lotne metale można zamienić na parę w łuku elektrycznym.

Dobre przewodnictwo elektryczne oddziela metale dość ostro od niemetalu. Istnieją jednak pod tym względem znaczne różnice między nimi. Srebro np. przewodzi 60 razy lepiej od rtęci. Przewodnictwo rośnie w miarę obniżania temperatury; wyzyskuje się tę własność przy mierzeniu temperatury skroplonych gazów. Platynowy termometr oporowy zbudowany jest głównie z drutu platynowego. Opór tego metalu zmniejsza się tak raptownie, że mierząc go, można dokładnie oznaczać temperaturę. Opór słupka rtęciowego o przekroju,

1 mm<sup>2</sup>, długości 1,063 m w 0°, daje praktyczną jednostkę oporu, zwaną ohmem (por. str. 290).

W przytoczonej niżej tabelce podajemy przewodnictwa właściwe metali, wyrażone w liczbach metrów, które przy przekroju 1 mm<sup>2</sup> w 18° posiadają opór 1 ohma.

Miedź (powoli studzona) . . . . .	62,9	Płatyna . . . . .	9,1
Srebro 99% . . . . .	60,2	Nikiel 97% . . . . .	8,5
Miedź ciągniona . . . . .	56,2	Żelazo (0,1% C) . . . . .	8,3
Złoto . . . . .	41,3	Stal (0,1% C) . . . . .	5,0
Glin 99% . . . . .	34	Olów . . . . .	4,8
Cynk, czysty . . . . .	16,4	Rtęć . . . . .	1,05
Mosiądz (70% Cu, 30% Zn) . . . . .	15,1	Bismut . . . . .	0,84

Aby porównać powyższe *przewodnictwa* z przewodnictwami roztworów, można określić, że 0,1 N kwas solny (str. 293) posiada przewodnictwo właściwe w powyższej skali 0,035, czyli trzydziestą część przewodnictwa rtęci. Metaliczne przewodnictwo elektryczności polega na *przenoszeniu się elektronów w metalu*; niema tu rozkładu jak w przypadku roztworów.

Metale są również naogół dobrimi *przewodnikami ciepła*. Własność tę w najwyższym stopniu posiada srebro, miedź i glin, w porządku wymienionym.

**Ogólne własności chemiczne pierwiastków metalicznych.** Ponieważ większość związków metali stanowi elektrolity, przeto ich wodne roztwory zawierają (jeśli metal nie tworzy części jonu złożonego) metal przeważnie w stanie jonowym. Powstające tu substancje, jak jon-potasowy, jon-miedziowy, posiadają własności stałe, niezależne od natury jonu ujemnego, z którym mogą być zmieszane. Na własnościach tych jonów prostych i złożonych opiera się szereg reakcyj rozpoznawczych w chemii analitycznej. Z drugiej strony własności chemiczne tlenków i soli w stanie krystalicznym posiadają znaczenie w metalurgji.

*Pierwiastki metaliczne charakteryzują trzy stosunki chemiczne*, które zresztą były już dość obszernie omawiane.

1. Metale posiadają zdolność tworzenia samoistnych rodników dodatnich, a przeto mogą także występować jako samoistne jony dodatnie (str. 265, 416).

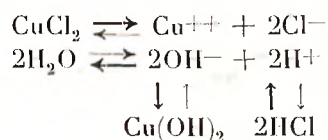
2. Tlenki i wodorotlenki metali są *zasadowe* (str. 144, 296).

3. Każdy typowy metal tworzy z chlorowcami związki, które w obecności nadmiaru kwasu chlorowco-wodorowego, nie hydrolizują (często tylko bardzo nieznacznie). To samo odnosi się i do innych związków metali z rodnikami ujemnymi, wywodzącymi się od mocnych kwasów, jak kwas azotowy i siarkowy.

Trzecia charakterystyczna cecha, dotycząca *braku hydrolizy u chlorków* wzgl. *chlorowcowych związków typowych metali*, wymaga kilku słów wyjaśnienia. *Mocne zasady* (wodorotlenki typowych metali) jak np. wodorotlenek sodowy dają ze *ślabemi kwasami* sole, których roztwory posiadają *reakcję*



*alkaliczną*. Tłumaczy się to, jak wyżej wyjaśniono (str. 384), częściową hydrolizą. W ten sam sposób *slabsze zasady*, innymi słowy wodorotlenki mniej aktywnych metali, dają z mocnymi kwasami sole, których roztwory nie są obojętne, lecz *kwaśne*. Np. roztwór chlorku miedziowego jest słabo-kwaśny, ponieważ wodorotlenek miedziowy jest słabą zasadą:



Tam, gdzie hydroliza jest znaczna, a utworzona zasada tylko bardzo mało się rozpuszcza, jak np. w przypadku chlorku glinowego, reakcja dąży do przebiegu *naprzód* z wydzieleniem wodorotlenku. Nagromadzenie się jednak jonu wodorowego w roztworze, działa jako czynnik, wywołujący zmniejszenie stężenia jonu wodorotlenkowego i w ten sposób nie dopuszczający do zupełnej hydrolizy. Istotnie, każdy wodorotlenek można przeprowadzić z powrotem do roztworu, dodając stężonego roztworu odpowiednio mocnego kwasu.

Z drugiej strony woda rozkłada całkowicie (p. str. 499,544) związki chlorowcowe typowych niemetalu jak  $\text{PCl}_3$  i  $\text{SiCl}_4$  i hydrolizy nie można w takich przypadkach odwrócić, bez względu na stężenie dodanego kwasu chlorowcowodorowego. Wodorotlenki utworzone tu, same są kwaśne, jak  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Że linia graniczna między metalami i niemetalami jest całkiem wyraźna, widzimy w przypadku telluru (str. 415). Z innymi przykładami pierwiastków, leżących na linii granicznej między metalami i niemetalami zapoznamy się później w rodzinie arsenu (rozd. XLIX).

Sole, powstałe pod działaniem mocnych zasad na mocne kwasy, nie dają, jak już wyżej wyjaśniono (str. 386), hydrolizy w roztworach wodnych. U soli jednak, wywodzących się ze słabego kwasu i słabej zasady, stopień hydrolizy jest zawsze bardzo znaczny. Jeśli przytem, albo powstający wskutek hydrolizy kwas, albo zasada, trudno się rozpuszcza, hydroliza dobiega do końca. Przykładami tego są węglan glinowy i krzemian amonu.

**Inne chemiczne stosunki metali.** Są jeszcze trzy inne chemiczne stosunki, występujące u wielu pierwiastków metalicznych, lecz ani jednego z nich nie spotyka się u wszystkich.

1. Tlenek lub wodorotlenek zasadowy może być także kwasowy, jak np. wodorotlenek cynku (str. 506). Są znowu przypadki, że jakiś tlenek metalu jest wyłącznie kwasowy, jak siedmiotlenek manganu (Rozdz. L). Wobec tych faktów, musimy uznać, że metal może tworzyć część rodnika ujemnego prostej soli, a przeto występować pod postacią jonu ujemnego jak  $\text{ZnO}_2^-$  lub  $\text{MnO}_4^-$ .

2. Niektóre sole pewnych metali łączą się z takimi samymi solami innych metali na sole zespolone (p. str. 567). Tego rodzaju solami są zespolone cyjanki, jak  $\text{K} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  i  $\text{K}_4 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ . W ten sposób metal tworzy część rodnika ujemnego soli kwasu zespolonego i występuje w anionie jak  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , lub  $\text{PtCl}_6^-$ .

3. Niektóre metale tworzą też części kationów zespolonych, zawartych w roztworach związków cząsteczkowych (str. 479). Tak np., gdy  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  rozpuścimy w wodzie, lub dodamy wodorotlenku amonowego do roztworu soli srebrowej, okaże się, że jonem dodatnim jest  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  (p. pod miedź).

**Występowanie metali w przyrodzie.** Minerale, z których uzyskuje się metale występują pod postacią *rud*. Metale dają stosunkowo niewielką liczbę różnych rodzajów związków. Większość metali znajduje się więcej niż w jednej z tych postaci tak, że w przytoczonym niżej zestawieniu występuje ten sam metal często więcej niż jeden raz.

Gdy metal występuje w przyrodzie w stanie wolnym, nazywamy to stanem *rodzinnym*. Występują w ten sposób; złoto, srebro, platynowce, miedź, rtęć, bizmut, antymon i arsen.

Do metali, których *tlenki* są ważnymi minerałami, należą: Żelazo, mangan, cyna, cynk, miedź i glin. Z wszystkich tych tlenków otrzymuje się w hutnictwie odpowiednie metale.

Metalami, których *siarczki* mają znaczenie rud, nadających się do przeróbki hutniczej, są żelazo, nikiel, kobalt, antymon, ołów, kadm, cynk, miedź i rtęć.

Z *węglianów* otrzymuje się żelazo, ołów, cynk i miedź. Kilka innych metali, jak mangan, magnez, bar, stront i wapń, występuje w przyrodzie w większych lub mniejszych ilościach również jako węglany.

Jako siarczany występują w przyrodzie metale, których siarczany są w wodzie trudnorozpuszczalne, a mianowicie ołów, bar, stront i wapń.

Związki metali z *chlorowcami* są nieliczne. Z nich mineralny chlorek srebra dostarcza drobnej ilości srebra. Chlorek sodu i potasu występuje w pokładach solnych, a kryolit  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  służy do wytwarzania glinu.

*Krzemiany* naturalne są bardzo liczne, lecz rzadko służą do wyrobu metali. Wiele z nich ma zastosowanie do innych celów technicznych (np. kaolin, por. Rozdz. XLIII, czyli glinka porcelanowa).

**Metody otrzymywania metali z rud.** Technika otrzymywania metali z rud zwie się *hutnictwem*. Gdy metal jest w stanie rodzinnym, proces jest prosty, gdyż wymaga jedynie wytopienia metalu z towarzyszących mu *domieszek skalnych*. Często dodaje się *topnika*. Topnikiem jest zazwyczaj substancja, która reaguje z nietopliwymi materiałami dając produkty topliwe. Łączy się ona ze związkami, zawartymi w domieszkach skalnych, na topliwą *szlakę* (żużel, przypominający szkło). Ponieważ szlaka jest solą, zazwyczaj krzemianem, i w stanie stopionym nie miesza się ze stopionym metalem, oddzielenie szlaki od metalu daje się łatwo osiągnąć. Gdy zaś ruda jest związkiem, należy dostarczyć materiału, zdolnego do połączenia się z drugim składnikiem rudy. Szczegóły procesu zależą od różnych okoliczności. Tak np. lotne metale, jak cynk i rtęć, odpędza się pod postacią pary, a następnie kondensuje. Nielotne metale, jak żelazo i miedź, spływają na dno pieca i oddzielają się od szlaki w stanie ciekłym.

Gdy ruda jest tlenkiem, redukuje się ją zazwyczaj przez ogrzewanie z węglanem. Odnosi się to do tlenków żelaza i miedzi. Niektóre tlenki nie ulegają redukcji węglem w zwykłym piecu. Należą do nich tlenki wapnia, strontu, baru, magnezu, glinu i człony rodziny chromu. W temperaturze pieca elektrycznego ulegają one redukcji, lecz tworzą węgliki, a metale otrzymać można łatwiej innym sposobem. W ostatnich latach rozpowszechniło się zwłaszcza, gdy chodzi o produkcję na małą skalę, ogrzewaniu sproszkowanych tlenków owych metali z delikatnie sproszkowanym glinem. Tlenek żelazowy redukuje się łatwo w ten sposób, a nawet metaliczny mangan i chrom można łatwo uwolnić z tlenków. Ze względu na wielkie ilości uwalnianego przy tej metodzie ciepła, nazwano ją *aluminotermją* (p. Rozdz. XLIII).

Gdy ruda jest *węglanem*, praży się ją najpierw mocno, by wypędzić bezwodnik węglowy (p. str. 513);  $\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}_2 \uparrow$ , a następnie postępuje się z tlenkiem według wspomnianych wyżej metod. Gdy ruda jest *siarczkiem*, usuwa się z niej przez prażenie siarkę (str. 391), a otrzymany tlenek redukuje.

*Chlorki i fluorki* metali można rozłożyć przez ogrzewanie z metalicznym sodem. Metodę tę stosowano dawniej do otrzymywania magnezu i glinu.

Metale, które żadnym z opisanych sposobów nie dadzą się łatwo otrzymać, uzyskać można bez trudności przez *elektrolizę* stopionego chlorku lub innego ich związku. Glin wytwarza się dziś wyłącznie przez elektrolizę roztworu tlenku glinowego w stopionym kryolicie.

**Związki metali: Tlenki i wodorotlenki.** *Tlenki* metali otrzymać można przez bezpośrednie spalenie metalu, ogrzewanie azotanów (p. str. 481), węglanów (p. str. 513), lub wodorotlenków. Większość tlenków jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie, choć tlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych reagują szybko z wodą, dając wodorotlenki. Tlenki są naogół trwałe. Wprawdzie tlenki złota, platyny, rtęci i srebra rozkładają się łatwo podczas ogrzewania, lecz gdy postępujemy w szeregu napięciowym metali (str. 286) w górę, trudność rozkładu tlenków od ciepła szybko wzrasta (p. str. 241). Metale podobnie jak niemetale dają często kilka różnych tlenków. Tlenki metali jednowartościowych (typu  $\text{K}_2\text{O}$ ), posiadają, jeśli nie będziemy uwzględniać tlenku miedziawego i złotawego, własności zasadowe w stopniu najwyższym. Tlenki metali dwuwartościowych, typu  $\text{MgO}$ , są również wybitnie zasadowe. Tlenki metali trójwartościowych typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zwane półtoratlenkami, są ze wszystkich tlenków metalicznych najmniej zasadowe. Tlenki typu  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , w których metale posiadają wartościowości od 4 do 7, są głównie kwasotwórcze, aczkolwiek występujące w nich metale tworzą zazwyczaj inne niższe tlenki, o charakterze zasadowym.

*Wodorotlenki* tworzą się podczas bezpośredniego łączenia się wody z tlenkami w przypadku metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Powstają też przy podwójnej wymianie, gdy rozpuszczalnymi wodorotlenkami działa się na sole (p. str. 319). Wszystkie wodorotlenki, z wyjątkiem wodorotlenków metali alka-



licznych tracą wodę podczas ogrzewania i pozostawiają tlenki. W niektórych przypadkach utrata wody odbywa się stopniowo, tak jak w przypadku kwasu ortofosforowego (str. 501). Np. wodorotlenek ołowiu  $Pb(OH)_2$  przechodzi najprzód w wodorotlenek  $Pb_2O(OH)_2$ , potem  $Pb_3O_2(OH)_2$  a wreszcie tlenek  $PbO$ . Wodorotlenki rtęci i srebra są wyraźnie nietrwale, gdyż — jeśli wysuszymy osad, otrzymany po dodaniu rozpuszczalnego wodorotlenku do jednej z ich rozpuszczalnych soli, okaże się, że osad ten nie zawiera nic prócz tlenku. Wszystkie wodorotlenki, z wyjątkiem metali alkalicznych i ziem alkalicznych, trudno rozpuszczają się w wodzie.

**Związki metali: Sole.** W następujących rozdziałach opiszemy te tylko sole, które wytwarza się technicznie, lub które mają szczególniejsze znaczenie z innego powodu. Tu podamy kilka charakterystycznych cech, dotyczących bardziej znanych grup soli.

*Chlorki* można wytwarzać przez bezpośrednie łączenie chloru z metalem (p. str. 217), lub metodą skombinowanego działania węgla i chloru na tlenek (p. str. 544). Można tu też stosować ogólne metody otrzymywania soli (str. 264) takie, jak działanie kwasu na metal, tlenek, wodorotlenek, działanie kwasu na inną sól, wreszcie podwójną wymianę dwóch soli. Chlorki po większej części rozpuszczają się w wodzie, chlorek srebra jednak, a także chlorek rtęciawy i chlorek miedziawy są niemal nierozpuszczalne, a chlorek ołowiu dość trudno się rozpuszcza. Większość chlorków metali rozpuszcza się bez widocznego rozkładu, ale w przypadku chlorków metali trójwartościowych, np. chlorku glinowego i żelazowego (p. str. 563), hydroliza jest całkiem wyraźna. Chlorki niektórych dwuwartościowych metali (magnez, wapń i cynk) są też lekko zhydrolizowane, lecz zasadniczo tylko przy ogrzewaniu z wodą. Większość chlorków jest wytrzymała na ogrzanie, lecz chlorki metali szlachetnych, zwłaszcza złota i platyny, ulegają wówczas rozkładowi, a chlor uchodzi. Chlorki są zazwyczaj najlotniejsze z soli i dlatego przekładamy je nad inne przy wytwarzaniu widma (str. 583-4) metalu i ustalaniu jego ciężaru atomowego na podstawie gęstości pary. Niektóre metale, np. żelazo, tworzą dwa lub więcej chlorków.

*Siarczki* wytwarza się przez bezpośrednie łączenie metalu z siarką, a także przez działanie siarkowodoru, lub rozpuszczalnego siarczku na roztwór jego soli (p. str. 388). W paru przypadkach otrzymuje się je jeszcze przez redukcję siarczanów węglem. Siarczki metali, z wyjątkiem alkalicznych, trudno się rozpuszczają w wodzie. Siarczki glinu i chromu hydrolizują się całkowicie, tworząc wodorotlenki, a siarczki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych ulegają częściowej hydrolizie (p. str. 384).

*Węgliki* wytwarza się zazwyczaj w piecu elektrycznym przez działanie węgla na tlenki (p. str. 512). Niektóre z nich rozkładają się w zetknięciu z wodą, podobnie jak węgiel wapnia, dając wodorotlenek i węglowodór. Do tej grupy należą: węgiel baru  $BaC_2$ , glinu  $Al_4C_3$  i manganu  $MnC$ . Na inne, jak np. węgiel molibdenu  $Mo_2C$  i chromu  $Cr_3C_2$ , woda nie działa.



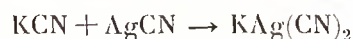
*Azotany* otrzymywać można którąkolwiek z metod ogólnych otrzymywania soli. Wszystkie one są co najmniej dość dobrze rozpuszczalne w wodzie.

*Siarczany* otrzymuje się metodami, stosowanymi zwykle przy wytwarzaniu soli, a w kilku wypadkach przez utlenianie siareczków. Wszystkie one rozpuszczają się w wodzie z wyjątkiem siarczanów ołowiu, baru i strontu. Siarczan wapniowy rozpuszcza się trudno.

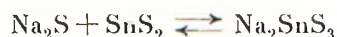
*Węglany* wytwarza się ogólnymi metodami, używanymi do otrzymywania soli. Nie rozpuszczają się one w wodzie z wyjątkiem węglanów sodu i potasu. Wodorotlenki glinu i cyny są tak słabo zasadowe, że nie tworzą trwałych węglanów (p. str. 562-3).

*Fosforany i krzemiany* wytwarza się według ogólnych metod, otrzymywania soli. Fosforany otrzymuje się także zapomocą wyżej opisanych procesów (str. 503). Z wyjątkiem soli sodu i potasu, wszystkie inne sole obydwu tych grup nie rozpuszczają się w wodzie.

**Sole kwasów zespolonych.** Sole te należą do wielu grup i powstają przez bezpośrednie łączenie się dwóch soli. Mamy np. cyjanki, jak cyjano-srebrzan potasowy  $K.Ag(CN)_2$ , cyjano-miedzin potasowy  $K.Cu(CN)_2$  i żelazoocyjanek potasowy  $K_4.Fe(CN)_6$ :



W podobny sposób powstają zespolone związki siarki z arsenem, antymonem i cyną, jak np. siarkocynian sodowy  $Na_2SnS_3$ :



Podobny charakter posiada wiele podwójnych chlorków, np. chloroplatynian potasowy  $K_2.PtCl_6$ , kwas chloroplatynowy  $H_2.PtCl_6$  i chlorozłocien sodowy  $Na.AuCl_4$ . W każdym z tych wypadków, metal jednej z pierwotnych soli występuje w rodniku ujemnym (anjonie). Kwas fluorokrzemowy (str. 545) jest związkiem analogicznym, z tą różnicą, że  $SiF_4$ , z którego ów kwas powstał, nie jest solą, a krzem nie jest metalem.

Charakterystyczną cechą tych związków jest to, że przy jonizacji metal mniej dodatni wchodzi w skład zespolonego anjonu, jak  $Ag(CN)_2^-$ ,  $SnS_3^{=}$ ,  $PtCl_6^{=}$ . W istocie zachowują się one pod wieloma względami jak zwykle, pojedyncze sole. Ulegają np. podwójnej wymianie w sposób normalny, przyczem jon zespolony reaguje jako całość. Np. rozpuszczalny żelazoocyjanek daje z solami cynkowymi żelazoocyjanek cynku:



Zachowanie to odróżnia sole kwasów zespolonych od soli podwójnych (str. 298). W typowych wypadkach te ostatnie podobne są do pierwszych tylko w sposobie ich otrzymania (przez połączenie się dwóch prostych soli), a w roztworze rozpadają się ponownie na sole składnikowe i ich oddzielne jony. To rozróżnienie musimy jednak uważać wyłącznie za jeden ze sposobów podziału

do celów praktycznych (por. str. 480). W istocie bowiem, wszystkie zespolone jony dają przynajmniej ślady jonów prostszych, a wiele z nich rozkłada się jeszcze dalej. Z drugiej strony sole podwójne tworzą w roztworach stężonych jony zespolone w znacznych ilościach.

Zgodnie z powyższą charakterystyką sole kwasów zespolonych, jak żelazocyjanek potasowy, traktowany kwasami, np. kwasem siarkowym, ulega podwójnej wymianie i daje wolny kwas zespolony (tu kwas żelazocyjanowodorowy):



Lecz w wielu przypadkach kwasy zespolone są nietrwałe, i tak np. zespolone kwasy cyjanowe oddają kwas cyjanowodorowy, a siarkokwasy siarkowodor:



Natomiast zespolone kwasy chlorowcowe, jak  $\text{H}_2 \cdot \text{PtCl}_6$  i  $\text{H} \cdot \text{AuCl}_4$  są trwałymi i dosyć mocnymi kwasami.

Podobieństwo tych związków do kwasów tlenowych i ich soli staje się widoczne, jeśli wyobrazimy sobie, że powstały one przez zastąpienie tlenu w anionie przez cyjan, wzgl. siarkę, chlor i inne rodniki. Np.  $[(\text{CN})_2]^{II}$  i  $\text{S}^{II}$  są równoważne  $\text{O}^{II}$ . Znamy szereg odpowiednich związków tlenowych np. cynian sodowy  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  i złoćcian sodowy  $\text{NaAuO}_2$ , odpowiadające  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ , wzgl.  $\text{NaAuCl}_4$ .

Zachowanie się zespolonych jonów omówimy później przy miedzi.

**Rozpuszczalność zasad i soli.** Rozpuszczalność kilku soli w różnych temperaturach była już podana (str. 180). *Dokładne dane co do rozpuszczalności dużej liczby zasad i soli w 18° znaleźć można w tablicy, umieszczonej na odwrotnej stronie wierzchniej okładki.* Każdy kwadrat tablicy zawiera dwie liczby, wyrażające rozpuszczalność związku, którego kation stoi na szczyście kolumny, a anjon w tym samym rzędku obok. Rozpuszczalność odnosi się do wodzianu trwałego w 18°, jeśli taki istnieje. Górna liczba podaje w każdym przypadku liczbę gramów soli bezwodnej, rozpuszczającą się w 100 cm<sup>3</sup> wody. Dolna liczba wskazuje liczbę moli w 1 l. nasyconego roztworu, podaje zatem rozpuszczalność molową, dla której jednostką jest stężenie roztworu molowego. W przypadkach trudnorozpuszczalnych związków, wartości nie są dokładne, lecz mogą oddać usługi przy porównywaniu rozpuszczalności kilku substancyj. Liczby, odnoszące się do małych rozpuszczalności, wyrażono w skróceniu. Tak np. 0,0<sub>6</sub>4 = 0,0000004 (por. str. 153).

Widzimy z tablicy, że niektóre związki są niezmiernie łatwo rozpuszczalne, jak np. chlorek cynku i jodek barowy; inne jak chlorek potasowy i chloran baru dość dobrze się rozpuszczają; jeszcze inne jak wodorotlenek wapniowy i siarczan wapniowy rozpuszczają się skąpo i wkońcu, że niektóre jak szczywian wapniowy  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  i chromian barowy są prawie nierozpuszczalne. Czytelnik powinien jednak zwrócić uwagę na fakt, że różnice w rozpuszczalności nawet między nierozpuszczalnymi solami są równie duże jak między łatwo- i trudno- rozpuszczalnymi.

*Rozpuszczalność w różnych temperaturach zestawia wykres na str. 180, r. 91.*

**Wodziany soli, częściej używanych.** Liczby w podanej niżej tabeli oznaczają ilość cząsteczek wody, zawartych w wodzianach, krystalizujących z roztworów soli w okolicy 18°. Litera *g* oznacza, że wodzian jest wytrzymały na ogrzewanie, *p* trwały w powietrzu, *r* rozplywa się w powietrzu, wreszcie *w* oznacza, że wietrzeje, t. zn., że w otwartym naczyniu traci samorzutnie wodę.

Skład trwałych wodzianów soli. 18°

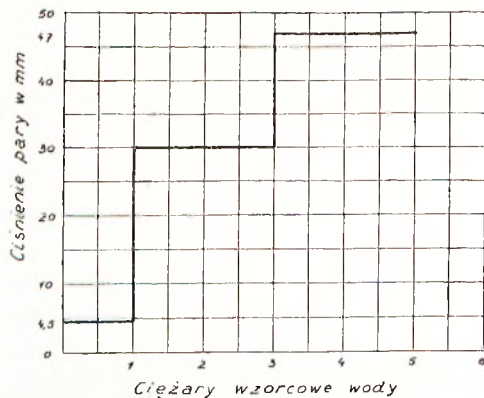
	K	Na	Li	Ag	Ba	Sr	Ca	Mg	Zn	Cd	Cu	Pb
Cl	0g	0g	2p	0g	2p	6w	6r	6r	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> r	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> w	2r	0g
Br	0g	0g	0g	0g	2p	6r	6r	6r	2r	4w	4r	0g
J	0g	0g	0g	0g	2r	0r	8r	0r	0r	0p	....	0g
NO <sub>3</sub>	0p	0p	0r	0p	0p	4w	4r	6r	6r	4r	6r	0p
ClO <sub>3</sub>	0p	0p	0r	0p	1p	5r	2r	6r	6r	2r	6r	1p
BrO <sub>3</sub>	0p	0p	0r	0p	1p	1p	1p	6w	6p	2p	6p	1p
JO <sub>3</sub>	0p	3w	0r	0p	1p	6w	6w	4p	2p	0p	1p	0p
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0r	3w	2r	0p	1p	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> p	2r	4r	3p	3r	1p	3p
SO <sub>4</sub>	0g	10w	0g	0p	0g	0g	2p	7w	7w	2 <sup>2</sup> / <sub>3</sub> p	5p	0g
CrO <sub>4</sub>	0g	10w	2p	0p	0g	0g	1p	7w	....	....	....	0g
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1p	0p	0p	0p	1p	0p	1p	2p	2p	3p	1p	0p
CO <sub>3</sub>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> r	10w	0p	0w	0g	0g	0p	3w	0p	0p	....	0p

Pomiar prężności pary wodzianów podczas ich odwadniania (p. str. 146) może dać nam określoną odpowiedź na pytanie, czy są inne wodziany, powiedzmy siarczanu miedziowego, zawierające mniej, niż normalną liczbę ciężarów wzorcowych wody. Gdyby były tylko dwie substancje CuSO<sub>4</sub> i CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O bez związków o składzie pośrednim, wówczas odwodniona częściowo próbka składałaby się w części z jednej, w części zaś z drugiej substancji. Lecz jeśli istnieje związek pośredni np. CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, wówczas częściowe odwodnienie pięciowodnego siarczanu da właśnie mieszaninę CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O i CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, dopóki ten ostatni całkowicie się nie rozłoży. Wtedy i tylko wtedy zacząłby trójwodny siarczan utracać wodę. Ponieważ zaś, jako określona i odrębna substancja, powinienby w tych warunkach posiadać swą własną prężność pary, przeto badanie doświadczalne musiałoby wykazać jego obecność.

Doświadczenie potwierdza istnienie kilku wodzianów siarczanu miedziowego. Po wprowadzeniu kryształów pięciowodnego siarczanu do próżni barometrycznej (ryc. 83) w 50°, wytwarza się ciśnienie pary wodnej, wynoszące 47 mm i to ciśnienie utrzymuje się dopóki pięciowodny siarczan nie rozłoży się całkowicie. Lecz jeśli się wolną przestrzeń nad rtęcią znacznie powiększy tak, żeby odciągnięcie wody do tej przestrzeni zmniejszyło zawartość wody w kryształach poniżej stosunku, wynikającego z wzoru CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (albo co łatwiej wykonać doświadczalnie, jeśli zastosuje się kryształy już odwodnione do składu CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O), prężność pary spadnie od razu do 30 mm. Ciśnienie to mimo odwodnienia utrzymuje się bez zmiany, póki skład kryształów nie osiągnie wartości, odpowiadającej wzorowi CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. W tym punkcie ciśnienie pary spada do tej wartości, jaka odpowiada prężności pary jednowodnego siarczanu t. j. 4.5 mm i utrzymuje się na tym poziomie, dopóki reszta wody nie zostanie całkowicie usunięta. Gdyby nie było związku pośredniego o zawartości 3H<sub>2</sub>O, ciśnienie pary spadłoby od razu z 47 mm do wartości 4.5 mm. Jeśli naodwrot, próbować będziemy łączyć wodę w postaci pary z bezwodnym siarczanem



miedziowym w  $50^\circ$ , trzeba będzie użyć pary co najmniej o ciśnieniu 4,5 mm, by wywołać łączenie się. Gdy jedna gramocząsteczka wody zostanie przyłączona, dalsze łączenie się ustaje. Aby wprowadzić więcej wody, ciśnienie pary wodnej musi zwiększyć się prawie siedmiokrotnie w stosunku do pierwotnej wartości, a mianowicie do 30 mm



Ryc. 187. Prężność pary, odpowiadająca stanom równowagi w układzie  $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .

gramocząsteczkę siarczynu miedziowego odcinamy na osi poziomej. Ciśnienia, pod którymi woda wstępuje lub występuje z połączenia w  $50^\circ$ , to rzędne. Aż do  $1\text{H}_2\text{O}$  ciśnienie jest stałe (4,5 mm). Poza tym punktem, aż do wartości  $3\text{H}_2\text{O}$  jest ono znowu stałe, lecz znacznie wyższe. Taksamo od  $3\text{H}_2\text{O}$  do  $5\text{H}_2\text{O}$  staje się jeszcze wyższe (47 mm).

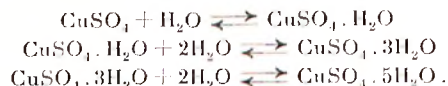
Prężność samej wody w temperaturze  $50^\circ$  wynosi 92 mm. Jest ona stała bez względu na ilość wody i odpowiadałaby prostej równoległej do poziomej osi i położonej prawie dwa razy tak wysoko, jak najwyższa linia pozioma (47 mm) na wykresie. Gdyby przeto umieścić w  $50^\circ$  naczynie z wodą pod kloszem obok bezwodnego siarczynu miedziowego, para wodna miałaby stężenie więcej niż wystarczające, by siarczyn ów całkowicie uwodnić. Z drugiej strony widzimy, że o ile ciśnienie pary wodnej 4,5 mm wystarcza, by zachodziło łączenie się wody z bezwodnym siarczynom miedziowym w  $50^\circ$ , to skroplenie pary wodnej wymaga w tej samej temperaturze ciśnienia 92 mm

Z powyższej dyskusji wynika, że ostatnia gramocząsteczka wody w wodzianach, które dysocjują stopniowo, nie różni się jakościowo od innych. Istnieje tylko różnica ilościowa w mocy, z jaką się ona trzyma. Nie należy więc z tego jedynie powodu zaszczycać ją osobną i niewłaściwą nazwą wody konstytucyjnej, jak robią to niektórzy chemicy.

**Izomorfizm.** Wszystkie substancje, które krystalizują w jednej z postaci, należących do układu regularnego (str. 49), muszą posiadać z konieczności ten sam kształt krystaliczny. Np. krystaliczne próbki chlorku sodowego i siarczku ołowiawego (galena) posiadają w stanie naturalnym kształt kostek. Natomiast w innych układach ta sama zasadniczo forma krystaliczna może się wyrazić w nieograniczonej różnorodności postaci. Względne wydłużenie lub skrócenie w jednym kierunku, zachodzące np. w klasach krystalograficznych układu kwadratowego lub heksagonalnego (str. 49), stwarza tu możliwość, że każda substancja przyjmie stosunki, w większym lub mniejszym stopniu różne od stosunków jakiejś innej substancji. Substancje nie należące do układu regularnego, krystalizują w istocie w niezmiennych postaciach, opartych na właści-

To wywołuje łączenie się na  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Dalsze uwodnienie wymaga jeszcze wyższego ciśnienia pary (47 mm), ustaje zaś całkiem, gdy utworzy się  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Zachodzą więc trzy odrębne reakcje odwracalne, które następują jedna po drugiej, w miarę posuwania się naprzód uwodniania:



Pierwsza reakcja przedstawia większe powinowactwo, niż druga, druga zaś większe, niż trzecia.

Zachowanie się związków wystąpi jasniej, gdy zilustrujemy graficznie omówione fakty (ryc. 187). Ilości gramocząsteczek wody w stanie związanym przypadające na



wych każdej z nich, podstawowych stosunkach, różniących się zatem swemi kątami od wszelkich innych substancyj, które łatwo dają się wykryć zapomocą subtelnych pomiarów.

Przekonano się jednak, że substancje chemicznie podobne (p. niżej), krystalizują często w tym samym układzie i wykazują duże podobieństwa. Poza tem, dwie lub więcej takich substancyj, o ile zbliżenie się do identyczności kątów nie jest w nich przypadkowe, mogą wziąć udział w budowie tego samego kryształu. Kryształ jednej takiej substancji, umieszczony w roztworze drugiej, będzie rósł nieustannie i układał się według wzoru już zaczętego pobierając potrzebny do swego wzrostu materiał w roztworze drugiej substancji. Jeśli roztwór, zawierający dwie takie substancje, wydziela kryształy, to nie dzieje się to bynajmniej w ten sposób, by jedne kryształy zbudowane były z jednej substancji, a inne znowu z drugiej, lecz wszystkie kryształy utworzone są z o b y d w u substancyj w stosunku, określonym względniemi ilościami substancyj w roztworze<sup>1)</sup>. *Substancje* podobne do siebie w tych dwóch kierunkach, to znaczy, *posiadające postaci krystaliczne bardzo do siebie zbliżone i zdolne do tworzenia jednorodnych kryształów, zawierających zmienne proporcje obydwu składników*, nazywają się *substancjami izomorficznemi* (gr. *ίσος* = równy, *μορφή* = postać). Tak np. nadmanganian potasowy  $\text{KMnO}_4$  i nadechloran potasowy  $\text{KClO}_4$ , krystalizują w układzie rombowym, tworząc kryształy o bardzo podobnych kątach (ryc. 27, str. 49); jeśli więc roztwór, zawierający obydwie te sole, poddany odparowaniu, utworzy się tylko jeden rodzaj kryształów, zbudowanych z obu substancyj. Podobnie jodek potasowy i jodek amonowy krystalizują w kostkach, należących do układu regularnego, wszystkie zaś kostki są jednakowe i posiadają z konieczności identyczne kąty. Prócz tego jednak, krystalizują one razem z roztworów, zawierających obie sole. Inne pary substancyj, należące do układu regularnego, niekoniecznie muszą spełniać ten drugi warunek. Ma to miejsce, jeśli substancje posiadają nadto w przybliżeniu równe objętości cząsteczkowe (p. niżej).

W ciągu nauki o związkach metali, będziemy mieli sposobność do poznania wielu przykładów izomorfizmu. Np. wodziany siarczanów wielu dwuwartościowych metali, jak  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i t. d. należą do układu rombowego i tworzą wybitny szereg izomorficzny substancyj, znanych jako *w i t r j o l e*.

Aluny (Rozdz. XLIII) stanowią także ważny szereg i krystalizują razem i oddzielnie w układzie regularnym. Zpośród mineralów, siarczek ołowiu  $\text{PbS}$  i siarczek srebra  $\text{Ag}_2\text{S}$  tworzą pospolitą parę izomorficzną, to też prawie wszystkie naturalne próbki galeny, zawierają przynajmniej cokolwiek siarczku srebrowego.

Chemiczne znaczenie izomorfizmu było zrazu przeceniane. Tak np. pierwiastki magnez i żelazo pozatem, że oba są dwuwartościowe, nie są zbytnio

<sup>1)</sup> Naogół, dwie substancje całkowicie niespokrewnione, mogą wydzielać się równocześnie z roztworów wodnych mieszanych, lecz jedne kryształy stanowiąc będą c z y s t e próbki jednej substancji, a reszta c z y s t e próbki drugiej.

do siebie podobne w swych chemicznych stosunkach; tworzą jednak kilka par związków, które podobnie, jak wspomniane wyżej siarczany, są izomorficzne. W każdym jednak razie znajomość stosunków substancyj pod względem izomorfizmu jest w praktyce chemicznej niezbędna. Umożliwia nam ona przewidywanie zanieczyszczeń w materiale, wyglądającym jednorodnie, gdyż substancje nieizomorficzne utworzyłyby mieszaninę niejednorodną. Pomaga nam ona przy oddzielaniu i oczyszczaniu chemicznych substancyj, gdyż substancje nieizomorficzne oddzielić można przez przekrystalizowanie z wody (str. 365) lub przemycie wodą, albo jakimś innym rozpuszczalnikiem w temperaturze, w której rozpuszczalności są różne (p. azotan potasowy str. 580). Izomorficzne natomiast substancje oddzielić można tylko przez zamianę w jakieś inne połączenia, którym brak owej własności.

Gdy rozważymy izomorfizm nie pod względem zewnętrznej postaci kryształu, lecz pod względem wewnętrznej struktury sieci (str. 51), rozumiemy, że potrzeba dwóch rzeczy, by dwie substancje dały jednorodne »mieszane kryształy« czyli, poprawnie mówiąc, *stałe roztwory*. Po pierwsze, muszą one, oddzielnie wzięte, krystalizować zasadniczo według tego samego wzoru; innymi słowy ułożenie ich składnikowych atomów w sieci musi być podobne. Sądono dawniej, że warunek ten będzie spełniony, jeśli będą obecne grupy tych samych wartościowości, i prawo Mitscherlicha orzekło: izomorficzne substancje mają podobny wzór chemiczny.

To jest w istocie często słuszne, jak wynika z przykładów wyżej podanych i prawo Mitscherlicha oddało ważne usługi w wyszukiwaniu wartościowości nowych pierwiastków. W ostatnich jednak czasach zajęła jego miejsce inna, bardziej ogólna i użyteczna zasada. Langmuir mianowicie wykazał, rozwijając teorię oktetową (str. 439), że »postać krystaliczna, musi zależeć nietylko od wielkości sił, działających między atomami, ile raczej od rozmieszczenia elektronów w substancjach«. Otóż położenie wewnętrznych elektronów w składnikowych atomach związków polarnych, nie zależy od wartościowości. Jon  $F^-$ , który przyłączył jeden elektron i jon  $O^{2-}$ , który przyłączył dwa elektrony, mają ten sam ogólny układ elektronowy, jaki jon  $Na^+$ , który przyłączył jeden elektron i jon  $O^{2-}$ , który stracił jeden elektron, oraz jon  $Mg^{++}$ , który stracił dwa. Także niektóre niepolarne substancje posiadają zgodnie z teorią oktetową (p. kowartościowość, str. 440) identyczne układy elektronowe. Jako przykłady przytoczyć można azot  $N_2$  i tlenek węgla  $CO$ . Langmuir nazwał takie substancje i jony *izosterami* i słuszność jego przewidywań, że związki izosteryczne powinny być izomorficzne, stwierdzają następujące typowe pary substancyj, tworzących kryształy mieszane:  $NaF-MgO$ ;  $MgF_2-Na_2O$ ;  $KCl-CaS$ ;  $CaCl_2-K_2S$ ;  $NaNO_3-CaCO_3$ ;  $KClO_4-SrSO_4$ ;  $NaHSO_4-CaHPO_4$ . Szereg ten możnaby przedłużać niemal w nieskończoność.

Istnieje jednak drugi warunek, który musi być przez dwie substancje spełniony, aby mogło nastąpić zupełne mieszanie się z sobą w stanie stałym we wszystkich stosunkach. Nietylko muszą one posiadać podobną strukturę sieci, ale nawet wymiary komórki jednostkowej sieci muszą być u obydwu substancyj bardzo zbliżone. Dopiero gdy i ten warunek jest zachowany, różne atomy, oraz grupy atomów mogą zastępować się wzajemnie i wytwarzać trwałą strukturę przy wszystkich stosunkach składowych. Występuje to np. w przypadku miedzi i niklu. Gdy wymiary komórek jednostkowych znacznie się różnią, stałe roztwory mogą się jeszcze i wtedy tworzyć, lecz w ograniczonym tylko stopniu. Wprowadzenie odmiennego rodniaka wywołuje w pierwotnej budowie napięcie, wzrastające aż do chwili powstania nasyconego roztworu jednej substancji w drugiej, poza tym punktem jednorodny roztwór jest nietrwały. Przykładem tego typu izomorfizmu, przedstawiającym ograniczone mieszanie się w stanie stałym, jest para, utworzona z chlorku litowego i srebrowego.

**Stopy.** W wielu przypadkach metale rozpuszczają się łatwo jeden w drugim w stanie stopionym i tworzą po oziębieniu *stopy*. Stopy tu różnią się znacznie między sobą. A więc po pierwsze, metale mogą pozostawać zupełnie rozpuszczone w sobie nawzajem w stanie stałym (np. miedź i mangan). Zupełnie jednorodny stop otrzymać można jednak także innymi sposobami. Jeśli się ciekłą mieszaninę nagle oziębi, może ona jak szkło istnieć praktycznie nieograniczenie długo w stanie przechłodzonym, pozostając nadal, ściśle mówiąc, cieczą. **Twarda stal** (zasadniczo roztwór 1% węgla w żelazie) należy właśnie do ostatniej kategorii stopów. Trzeci wypadek, powstawania stopu jednorodnego, zachodzi, gdy weźmie się oba metale ściśle w takim stosunku, jakiego potrzeba do utworzenia trwałego związku. Znamy wiele takich związków, np. miedź i magnez, które tworzą dwa takie związki  $CuMg$  i  $Cu_2Mg$ , topiące się w  $570^\circ$ , wzgl.  $897^\circ$ .

Większość stopów, choć wydają się na oko jednorodne, ma w istocie ustrój niejednorodny i, jeśli wygładzoną powierzchnię takiego stopu wytrawimy odpowiednim odczynnikiem chemicznym i zbadamy następnie pod mikroskopem, różnice w krystalicznej budowie różnych składników od razu są widoczne. Większość stopionych mieszanin metali, wydziela podczas oziębienia najpierw jeden składnik, a dopiero gdy stężenie drugiego składnika dostatecznie wzrosnie, a temperatura ulegnie znacznemu obniżeniu, zaczyna krystalizować również drugi składnik. Otrzymamy wówczas kryształy jednego metalu zawarte w ośrodku, złożonym z kryształów drugiego. Jeśli metale niezupełnie mieszają się z sobą w stanie stałym w temperaturach niskich, lub jeśli się weźmie metale, tworzące związki w stosunkach dowolnych, wówczas stan rzeczy nie ulega zasadniczo zmianie.

Szare żeliwo daje nam bardzo wyraźny przykład niejednorodnego stopu, w którym wydzieliły się z żelaza cząstki węgla. Stop **Babbitt'a** ( $Sb3\%$ ,  $Zn69\%$ ,  $As4\%$ ,  $Pb5\%$ ,  $Sn19\%$ ) i inne *stopy antyfrykcyjne*, dają po oziębieniu materiał na ogół miękki, zawierający jednak twarde cząstki. Te ostatnie opierają się ciśnieniu, a w miarę gdy stop się ściiera, zostają wcisnięte w ośrodek miękniejszy, tak, że stale zachowuje się powierzchnia gładka. Stop o składzie odmiennym, to znaczy zbudowany z twardego materiału, zawierającego cząstki miększe, wydzielałby wskutek tarcia znacznie więcej ciepła, niż tamten.

Własności stopów, zwłaszcza gdy tworzą się związki, różnią się wybitnie od własności składników. Np. stop niklu, używany na monety, aczkolwiek zawiera tylko 25% niklu a 75% miedzi nie ma nic z barwy miedzi. Przewodnictwo elektryczne manganinu wynosi tylko 2,3 w skali, podanej na tablicy na str. 562, choć stop ten zawiera 84% miedzi, 4% niklu i 12% manganu. Stopu tego używa się do wyrobu opornic.

W następnych rozdziałach poznamy wiele przykładów stopów o dużym znaczeniu technicznym, dzięki albo wyeliminowaniu pewnych bardzo niepożądanych własności, lub też wyposażeniu w pewne własności szczególnie pożądaną, które udało się uzyskać przez dodanie we właściwym stosunku jednego metalu do drugiego.



Stopy, znane jako *ortęci*, zawierają jako jeden ze składników rtęć i tworzą się szczególnie łatwo z lżejszych metali. Z pospolitych metali najtrudniej miesza się z rtęcią żelazo.

*Ćwiczenia.* 1. Co mamy na myśli mówiąc, że tlenek jest silniej lub słabiej zasadowy, albo że jest on kwaśny?

2. W jakim znaczeniu używamy tych samych wyrazów w odniesieniu do wodorotlenku?

3. Porównać rozpuszczalność molową w 18°, (*a*) związków chlorowcowych srebra, (*b*) szczawianów metali ziem alkalicznych, zwracając uwagę na zależność między rozpuszczalnością, a ciężarem atomowym.

4. Jakie jest stężenie molowe jonu chlorowego w nasyconych roztworach chlorku srebrowego i ołowiawego w 18°, przyjmując całkowitą jonizację w tych bardzo zresztą rozcieńczonych roztworach?

5. Sformułować przy pomocy równań jonowych hydrolizę siarczku amonowego  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Czy roztwór tej obojętnej soli wykazuje kwaśną, czy zasadową reakcję (uwzględnić tablicę na str. 293)?

6. Dlaczego osad kwasu krzemowego, otrzymany przy rozpuszczeniu krzemianu amonowego w wodzie, nie znika po dodaniu stężonego amonjaku (p. str. 546)?

7. Co wspólnego z metalami posiadają pierwiastki wodór, jod, tellur? Dlaczego zaliczamy je do niemetali?

8. Napisać wzory sześciu obojętnych soli, które rozpuszczają się w wodzie, dając reakcję kwaśną i sześciu, których roztwory wodne wykazują reakcję alkaliczną.

9. Napisać wzory sześciu soli, które mimo bardzo silnej hydrolizy dają roztwory o reakcji prawie obojętnej.

10. W jaki sposób możnaby wykazać, że oba stopy miedzi i magnezu, wymienione na str. 573, są istotnymi związkami, a nie mieszaninami?



## ROZDZIAŁ XXXVI.

### METALE ALKALICZNE.

Metale tej rodziny tworzą jednolitą grupę, a związki ich są do siebie bardzo podobne. Tabelka podana niżej, wylicza niektóre własności fizyczne tych metali.

Widzimy, że ciężar właściwy pierwiastków rośnie ze wzrostem ciężaru atomowego, podczas gdy punkt topnienia i wrzenia się obniża. Tablica zawierająca wszystkie własności fizyczne metali alkalicznych i związków, wykaza-

	C. at.	C. wł.	P. top.	P. wrz.
Lit Li . . . . .	6,94	0,53	186°	powyżej 1200°
Sód Na . . . . .	23,00	0,97	97,5°	880°
Potas K . . . . .	39,16	0,86	62,5°	760°
Rubid Rb . . . . .	85,45	1,53	38,5°	700°
Cez Cs . . . . .	132,81	1,90	26,5°	670°

łaby naogół podobne rysy charakterystyczne, obok występujących tu i ówdzie znaczniejszych nieregularności, jaką jest np. c. wł. sodu. Podajemy, jako przykład punkty topnienia wodorotlenków: lit 450°, sód 318,4°, potas 380°, rubid 301°, cez 272,3°. Sód (p. top. 97,5°) i potas (p. top. 62,5°), dają stopione ze sobą, stop p l y n n y w temp. pokojowej (str. 190).

**Stosunki chemiczne metali alkalicznych.** Z szeregu napięciowego metali wynika (str. 286), że grupa metali alkalicznych obejmuje metale najbardziej chemicznie aktywne. Świeża powierzchnia przekroju każdego z tych metali, wystawiona na powietrze, szybko matowieje pod wpływem utlenienia. Wszystkie te metale rozkładają gwałtownie wodę (p. str. 106), uwalniając wodór. Wodorotlenki, tworzące się przy tej reakcji, są to *alkalja*, czyli niezwykle mocne zasady (str. 209). Temu właśnie faktowi zawdzięcza rodzina tych metali swą nazwę. Wodorotlenki, podczas ogrzewania w stanie suchym, nie ulegają roz-

kładowi, natomiast wodorotlenki wszystkich innych metali tracą wówczas wodę mniej lub więcej łatwo. Z układu okresowego pierwiastków wynika, że metale alkaliczne zajmują lewą stronę drugiej kolumny. We wszystkich związkach są one *jednowartościowe*.

W tej rodzinie znajdujemy tak, jak w rodzinie chlorowców (str. 340), że jakkolwiek pierwiastki i odpowiednie ich związki są bardzo w swych własnościach podobne, to jednak pierwszy człon wykazuje pod pewnymi względami wyraźne odstępstwa. Zamiast więc zaczynać od litu, odwrócimy porządek omawiania tych metali i zaczniemy od pierwiastków o wyższym ciężarze atomowym. *Cez* i *rubid* są pierwiastkami niezmiernie rzadkimi, a związki ich nie posiadają szczególniejszej wagi, z wyjątkiem ich widm (p. str. 583-4). Wobec tego pierwszym metalem alkalicznym, którym się zajmiemy, będzie *potas*.

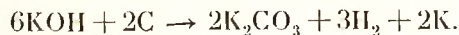
Bezpośrednio potem omówimy związki *amonu*, wykazujące najwięcej podobieństwa do związków potasu.

Rozpuszczalność często rozstrzyga o otrzymywaniu i zastosowaniu soli. Większość danych znajdzie czytelnik w tabelicy na okładce książki, oraz w wykresie na str. 180, więc i też naogół nie będziemy powtarzać ich w ustępach opisowych.

#### P O T A S K.

*Występowanie.* Krzemiany, zawierające potas, np. *skalen* i *mika* (str. 547) są stałymi składnikami skał wulkanicznych. Z wytworów wietrzenia tych skał powstaje mial, tworzący składnik gleby, i źródło potasu, pobieranego przez rośliny jako pokarm. Minerale powyższe nie znalazły dotąd technicznego zastosowania, jako źródła związków potasowych. Wiele jednak pokładów solnych (p. str. 577) zawiera chlorek potasu, jako samodzielnie występujący minerał (*sylwin*), albo w połączeniu z innymi solami, i one to stanowią materiał, z którego wytwarza się dziś większość związków potasu. Poza to pewna część naszej saletry potasowej, przypada na oczyszczoną *saletrę bengalską* (str. 476). Siarczan potasu natomiast znajduje się również w wymienionych pokładach solnych.

*Otrzymywanie.* Potas metaliczny otrzymał pierwszy Davy (1807) przy zatkanie końców drutów baterji z kawałkiem wilgotnego wodorotlenku potasowego. Na biegunie ujemnym pojawiły się wówczas kuleczki stopionego potasu. Metoda ta, polegająca na elektrolizie, znalazła dziś ponownie zastosowanie w technice utrzymywania potasu, przy czem substancją, poddawaną rozkładowi, jest stopiony chlorek potasowy. Proces redukcyjny Castnera polega na ogrzewaniu wodorotlenku potasowego z gąbczastą masą węgliku żelaza. Potas uchodzi w postaci pary, a następnie kondensuje się:



Warto nadmienić, że jeden z pierwszych wogóle, stanowczo pierwszy w Polsce otrzymał potas hr. Aleksander Chodkiewicz. Metoda jego polegała na redukcji węglanu potasowego zapomocą opiłek żelaznych w temp. białego żaru. Tą metodę otrzymał on całe kilogramy potasu (1816) przyp. tłum.)

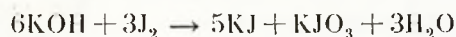
**Własności chemiczne i fizyczne.** Potas jest metalem srebrzystobiałym, topi się w 62,5°, wrze w 760°, dając zielonawą parę. Metal i jego związki zabarwiają płomień bunsenowski na fioletowo, a widmo (str. 584) wykazuje charakterystyczne linje.

Gęstość pary potasu odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu, wynoszącemu około 40, para potasu jest przeto jednoatomowym gazem. Pierwiastek ten łączy się gwałtownie z chlorowcami, siarką i tlenem. Ze względu na powinowactwo do tlenu, trzyma się potas zwykle w nacie, która nietylko nie zawiera sama tlenu, lecz i nie rozpuszcza w większej mierze wody z powietrza, co zabezpiecza potas przed znaczniejszym utlenieniem. Podczas ogrzewania potasu do 360° w strumieniu wodoru, tworzy się biały krystaliczny *wodorek* KII. Daje on z wodą wodorotlenek potasu, uwalniając wodór.

*Chlorek potasu KCl.* Woda morska i wody z jezior słonych zawierają stosunkowo drobne ilości związków potasowych. Jednak podczas parowania takich wód, związki potasowe gromadzą się w ługu macierzystym, gdy chlorek sodowy się wydziela. W ten sposób, gdyby wyschło wkońcu Jezioro Słone w Utah, górna (pod koniec utworzona) warstwa pokładów solnych obfitowałaby w związki potasu. Warunek ten zachowany został w procesie formowania się pokładów geologicznych. I tak np. w Stassfurcie, koło Magdeburga, istnieje pokład soli kamiennej o miąższości przeszło 1000 m, w większym lub mniejszym stopniu zmieszany i przetkany innymi warstwami osadowymi. Na tym pokładzie soli kamiennej leży, wydzielony naostatku, pokład gruby na 25 - 30 m, bogaty w sole głównie potasowe, a wszystko to przykrywa potężna, na kilkaset metrów gruba, warstwa piaskowca. Dawniej, wierzchnie warstwy solne, zawierające potas, zdejmowano i poprostu odrzucano. Dziś jednak dochód, otrzymywany z produktów, w tych warstwach zawartych, jest wielokrotnie większy, niż z pokładów niżej położonych soli kamiennej.

Wydzielenie z owych złóż solnych czystego chlorku potasowego omówimy w dalszym rozdziale (Rozdz. XXXIX), w związku z zastosowaniem tego związku jako nawozu sztucznego. Jest to biała substancja, która krystalizuje w kostkach, topi się około 770° i jest nieco lotna w wysokich temperaturach.

**Inne związki chlorowcowe potasu.** Podczas ogrzewania jodu ze stężonym roztworem wodorotlenku potasowego, tworzy się jodan potasu i *jodek potasowy* (por. str. 364):



Suchą pozostałość po odparowaniu ogrzewa się ze sproszkowanym węglem, aby zredukować jodan, poczem wszystkie jodek oczyszcza się przez krystalizację. Sól tworzy wielkie, nieco mętne kostki. Stosowana jest w medycynie i do otrzymywania jodku srebrowego we fotografii.

Roztwór wodny, rozpuszcza wolny jod, tworząc  $\text{KJ}_3$  w równowadze z jodem rozpuszczonym:  $\text{J}_3^- \rightleftharpoons \text{J}^- + \text{J}_2$  (rozp.). Roztwór taki, służy jako odczynnik na skrobię i w reakcjach, wymagających wolnego jodu.

*Bromek potasu* KBr, można otrzymać w sposób opisany powyżej. Krystaliz-



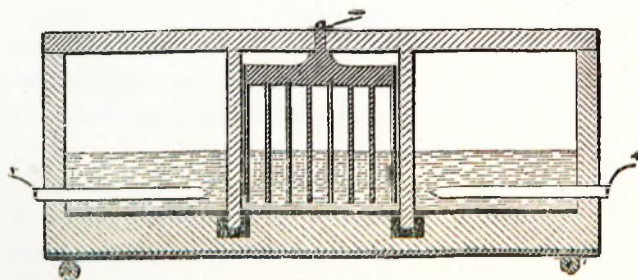
zuje w kostkach. Stosowany jest w medycynie i do wytwarzania bromku srebrowego na kliszach fotograficznych.

*Fluorek potasu*  $K_2F_2$  można otrzymać, działając kwasem fluorowodorowym na węglan lub wodorotlenek. Jest to sól biała, rozplywająca się. Traktowana równocząsteczkową ilością kwasu fluorowodorowego tworzy kwaśny fluorek potasowy  $KHF_2$ , białą sól, również bardzo łatwo rozpuszczalną (co do budowy kryształów, p. ryc. 42 str. 56). Ta kwaśna sól służy do otrzymywania czystego kwasu fluorowodorowego, gdyż w wysokich temperaturach wydziela fluorowódór. Chlorek potasowy jest z pośród chlorowcowych soli potasu solą najtrudniej rozpuszczalną, dalej idzie bromek, fluorek, a wkońcu jodek. Stanowisko fluorku, zajmującego trzecie miejsce, gdy można było spodziewać się, że będzie najtrudniej rozpuszczalny (str. 340) stwierdza, że ten związek zachowuje się nieco wyjątkowo. Ulega on także w pewnym stopniu hydrolizie, jako sól kwasu dwuzasadowego (por. str. 386). Te fakty, łącznie z istnieniem kwaśnego fluorku, zmuszają do przyjęcia wzoru  $K_2F_2$ . Otrzymano również inne kwaśne fluorki o wzorach  $KH_2F_3$  i  $KH_3F_4$ .

*Wodorotlenek potasowy KOH.* Związek ten, znany także pod nazwą potażu żrącego, otrzymywano pierwotnie wyłącznie przez gotowanie węglanu potasowego z wodorotlenkiem wapniowym, zawieszonym w wodzie (mleko wapienne):



Reakcję wykonywa się w kotłach żelaznych, gdyż porcelana złożona z krzemionów, reaguje z roztworami zasad. Wobec ograniczonej rozpuszczalności wodorotlenku wapniowego (0,08 g w 100 g wody w 100°), woda rozpuszcza świeże jego



Ryc. 188. Aparat Castner-Kellnera do wytwarzania wodorotlenku potasowego

porejce stopniowo, w miarę jak rozpuszczone ulegają przemianom chemicznym. Węglan wapniowy, strącający się przytem, jest jeszcze trudniej rozpuszczalny (0,013 g w 100 g wody) i dlatego reakcja postępuje naprzód. Nie może ona jednak z powodów, które podamy później (Rozdz. XLII), przekroczyć pewnego określonego punktu i w praktyce używa się tylko tyle wody, by roztwór nie zawierał więcej, niż 10% wodorotlenku potasowego. Koniec reakcji rozpoznaje się po tem, że czysta próbka cieczy nie burzy się po dodaniu rozcieńczonego kwasu, a zatem wolna jest od węglanu potasowego. Po opadnięciu osadu otrzymuje się wodorotlenek potasowy przez odparowanie czystej cieczy.

Wodorotlenek potasowy wytwarza się obecnie także metodą elektrolityczną, z roztworu chlorku potasowego, przyczem szczegóły procesu są takie same,



jak opisano już przy wodorotlenku sodowym (str. 208). Oprócz komory elektrolitycznej *Nelsona* (ryc. 260) stosowane są tego samego typu komory *Townsend-Baekeland'a* i *Du Bois*.

*Aparat Castner-Kellner'a* (ryc. 188), dawniej szeroko rozpowszechniony, ustąpił obecnie przyrządom wyżej wymienionym. Oddziela on wytwory na podstawie innej bardzo pomysłowej zasady. Dwie boczne komory zawierają solankę i zaopatrzone są w anody grafitowe. Środkowa zawiera roztwór wodorotlenku potasowego (lub sodowego) i żelazną katodę. W komorach krańcowych uwalnia się na anodach grafitowych chlor, który skrapla się lub przerabia na wapno bielące. Jony potasu wzgl. sodu, wyladują się na warstwie rtęci, która pokrywa całe dno komór i tu wolny metal rozpuszcza się, wytwarzając ortęć (str. 574). Powody, dla których użycie rtęci pozwala na wyladowywanie się jonów - metalicznych, czyniąc to wyladowywanie łatwiejszym, niż rozbrojenie jonów wodorowych, wyłożone będą szczegółowo w jednym z dalszych rozdziałów (Elektrochemia, Rozdz. XLVIII). Warstwa rtęci rozciąga się pod przegrodami komór, a lekki ruch kołyszący, nadany całemu aparatowi, sprawia, że ortęć przepływa pod przegrodami do komory środkowej. Tu metal alkaliczny opuszcza ortęć w postaci jonowej i zostaje przyciągnięty przez katodę żelazną. Na niej wyladuje się głównie wodór, pochodzący z wody ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ), a pozostałe jony wodorotlenowe, łącznie z jonami metalicznymi, dają wzrastające ilości wodorotlenku potasowego, wzgl. sodowego, w komorze środkowej. Podczas elektrolizy utrzymuje się stały dopływ solanki do komór bocznych, oraz odpływ roztworu alkalicznego z komory środkowej. Odpływająca ciecz zawiera 20% wodorotlenku. Ponieważ przy takim urządzeniu w roztworze, zawierającym wodorotlenek, nie ma nierozłożonego chlorku, proste odparowanie dosucha daje wodorotlenek stały. Ilość potrzebnej rtęci, wymaga jednak wielkiego wkładu kapitału.

Wodorotlenek potasowy niezmiernie łatwo rozpuszcza się w wodzie, i dlatego zamiast krystalizować go w roztworze, pozostałość po odparowaniu stapia się i odlewa w laski. Wodorotlenek jest niezmiernie hygroskopijny. Pochłania on także bezwodnik węglowy z powietrza, dając węglan potasowy. W technice stosuje się go głównie do wyrobu mydeł mazistych.

Gdy potrzeba do celów chemicznych wodorotlenku, wolnego od węglanu potasowego i innych zanieczyszczeń, rozpuszcza się go w alkoholu, w którym obce substancje nie rozpuszczają się. Po odparowaniu roztworu otrzymuje się czysty potaż żrący.

*Tlenek potasowy*  $\text{K}_2\text{O}$  można wytwarzać przez ogrzewanie azotanu potasowego z potasem w naczyniu, z którego powietrze zostało wydalone:  $2\text{KNO}_3 + 10\text{K} \rightarrow 6\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Reaguje on gwałtownie z wodą, dając wodorotlenek. Na powietrzu łączy się samorzutnie z tlenem, przyczem tworzy żółty *nadtlenek*  $\text{K}_2\text{O}_4$ . Ten sam nadtlenek powstaje, gdy potas pali się w powietrzu lub tlenie.

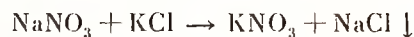
**Chloran potasu**  $\text{KClO}_3$ . Otrzymywanie tej soli przez wymianę chlorku potasowego z chloranem wapniowym było już opisane (str. 364). Otrzymuje się

również przez elektrolizę roztworu chlorku potasowego, gdyż uwolniony przy tem wodorotlenek potasowy i chlor, są właśnie materiałami potrzebnymi. Wystarczy tylko, by roztwór był gorący i dobrze mieszany. Po ochłodzeniu roztworu krystalizuje chloran potasowy.

Sól ta krystalizuje w płytkach jednoskośnych. Topi się w  $368^{\circ}$ , a w temperaturze nieco wyższej zaczyna wydzielać tlen (str. 72-3). Wobec łatwości, z jaką uwalnia tlen, służy do wyrobu ogni sztucznych i wchodzi w skład główek zapatek szwedzkich. Z kwasami stanowi silny środek utleniający ze względu na kwas chlorowy, który się tu uwalnia (str. 365). W medycynie stosowana jest jako płókanek.

*Nadchloran potasowy*  $KClO_4$ , powstający podczas ostrożnego ogrzewania chloranu (str. 366), daje białe kryształy, należące do układu rombowego. W porównaniu z chloranem posiada on małe zastosowanie praktyczne (p. jednak, Rozdz. XLIV).

*Azotan potasu*  $KNO_3$ . Ponieważ źródło naturalnego azotanu jest niewystarczające, wyrabia się wiele tej soli metodą podwójnej wymiany z saletry chilijskiej  $NaNO_3$ :



Chlorek sodowy niewiele łatwiej rozpuszcza się w wodzie gorącej, niż zimnej. Trzy inne jednak sole, ze wzrostem temperatury coraz obficie się rozpuszczają (p. wykres str. 180). Dlatego też, jeśli ogrzejemy azotan sodowy z chlorkiem potasowym w bardzo małej ilości wody, tamte rozpuszczają się, wydziela się dużo chlorku sodowego, a w roztworze pozostaje głównie azotan potasowy. Osad sący się szybko przez płótno, a z przesączu w miarę ostygnięcia krystalizuje azotan potasowy. Kryształy są tylko bardzo nieznacznie zanieczyszczone chlorkiem sodowym, gdyż jak wynika z krzywych, sól kuchenna jest tylko cołkowiek mniej rozpuszczalna w  $10^{\circ}$ , niż w  $100^{\circ}$ .

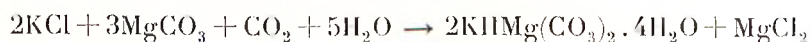
Azotan potasowy daje wydłużone słupy, należące do układu rombowego (ryc. 28, str. 49). Topi się w temperaturze około  $335^{\circ}$ , a przy mocniejszym ogrzaniu oddaje tlen, tworząc azotyn potasowy  $KNO_2$  (str. 488). Choć nie tworzy wodzianu, kryształy zawierają małe ilości ługu pokrystalicznego, a więc wodę i zanieczyszczenia. Przy ogrzaniu, skutkiem parowania owej wody, kryształy rozpadają się z trzaskiem na części (*dekrepitacja*). W podobny sposób, i z tej samej przyczyny, zachowuje się wiele substancyj, które tworzą wielkie kryształy i nie topią się podczas ogrzewania. Ze względu na to, najczystsza sól otrzymuje się przez energiczne mieszanie roztworu podczas jego krystalizacji. Tworzy się przytem mączka krystaliczna.

Saletrę potasowa służy do wyrobu prochu strzelniczego i ogni sztucznych. Stosuje się ją także do zabezpieczenia przed zepsuciem szynek i mięsa na konserwy.

*Proch strzelniczy*. Proch strzelniczy jest mieszaniną azotanu potasowego (75%), węgla drzewnego (15%) i siarki (10%). Składniki zwilża się wodą i dokładnie miesza przez rozcieranie ciężkimi wałkami, w umyślnie w tym celu skonstruowanym młynie. Otrzymaną w ten sposób pastę, rozdrabnia się, przesiewa i suszy.

Wybuch wywołany jest głównie łączeniem się węgla drzewnego z tlenem azotanem i siarki z potasem. Jeden gram prochu daje 264 cm<sup>3</sup> gazów (CO<sub>2</sub>, CO i N<sub>2</sub>) odmierzonych w 0° i 760 mm, a w temperaturze wybuchu objętość o wiele większą. Reakcje chemiczne, zachodzące podczas wybuchu, wydzielają na każdy gram prochu około 660 kalorji ciepła. Wybuch jest skutkiem nagłości, z jaką gazy się wydzielają, a ciepło uwalnia. Dym składa się z cząstek stałych (hygroskopijnych) związków potasu, rozchodzi się przeto bardzo wolno (p. str. 397). *Proch bezdymny* (Rozdz. XLIV) nie wytwarza podczas wybuchu ciał stałych, a w ostatnich latach wyrugował w znacznej mierze proch strzelniczy. Tego ostatniego używa się wiele w górnictwie i do detonacji ładunków prochu bezdymnego.

**Węglan potasowy K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.** Sól tę wytwarza się głównie z chlorku potasowego, wydobywanego z pokładów stassfurckich. Chlorek ogrzewa się z węglanem magnezowym (magnezytem), wodą i bezwodnikiem węglowym pod ciśnieniem:



Uwodniona sól podwójna wydziela się z cieczy, zawierającej łatwiej rozpuszczalny chlorek magnezowy, poczem rozkłada się ją przez ogrzewanie z wodą w 120°. Powstaje wówczas roztwór węglanu potasowego obok straconego węglanu magnezowego, który oddziela się od roztworu przez sączenie, a następnie zostaje ponownie użyty. W niektórych okolicach dziś jeszcze otrzymują węglan potasowy przez ługowanie popiołu drzewnego wodą, z czego powstała nazwa ług (potasowy), oraz drogą okólną *potaż*. Burak cukrowy pobiera z gleby znaczne ilości potażu. Odzyskać je można, odparowując pozostałość po usunięciu cukru dosucha i wyprażając pozostałość. Ciecz, powstająca przy praniu wełny, daje również po odparowaniu i wyprażeniu nieco potażu.

Węglan potasu sprzedaje się zwykle w postaci bezwodnego proszku (p. top. około 890°). Krystalizacja z wody daje wodzian 2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Węglan potasu rozplywa się na powietrzu. Roztwór wodny posiada wyraźną reakcję alkaliczną. Służy do wyrobu miękkich mydeł i twardego (t. j. trudnotopliwego) szkła. Na drodze reakcji z kwasami otrzymać z niego można inne sole potasu.

O zastosowaniu kwaśnego węglanu potasowego KHCO<sub>3</sub> do oczyszczania dwutlenku węgla była już wzmianka (str. 513). Dawniej używano go do pieczenia ciasta pod nazwą *saleratus* (łac. sal = sól, aer = powietrze). Obecnie zastępuje go kwaśny węglan sodowy NaHCO<sub>3</sub>.

Podczas elektrolizy stężonego roztworu kwaśnego węglanu potasowego, gdy anodę stanowi cienki drucik platynowy, gęste skupienia wyladowanych jonów HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, doprowadzają do powstawania w obecności jonów potasowych *nadwęglanu potasowego* K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (por. str. 408). Proces musi się odbywać w temperaturze od -15° do 0°. Po odparowaniu roztworu, otaczającego anodę, otrzymuje się nadwęglan jako bezpostaciowy niebieskawobiaławy proszek. Przy ogrzaniu oddaje on tlen i zachowuje się podobnie do nadsiarazanów.



**Cyjanek potasu KNC.** Sól tę wysoce trującego kwasu cyjanowodorowego (kwas pruski) HNC, otrzymuje się przez ogrzewanie suchego żelazo-cyjanku potasowego (p. Rozdz. LI):



Gdy pozostałość wytrawimy wodą, rozpuszcza się tylko cyjanek potasowy, który następnie łatwo wykrystalizowuje z roztworu (przesączonego) w stanie czystym.

Cyjanek potasowy bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, rozplywa się na powietrzu. Jest trujący tak samo, jak kwas cyjanowodorowy. Roztwór jego wodny posiada reakcję alkaliczną, wskazującą, że kwas cyjanowodorowy jest słabym kwasem. Jest tak istotnie, gdyż wypierają go tak słabe kwasy, jak kwas węglowy (por. str. 546). Sól ta jest na powietrzu zawsze wilgotna, uwalnia się z niej z wolna kwas cyjanowodorowy pod działaniem dwutlenku węgla obecnego w atmosferze i wydziela woń gorzkich migdałów, właściwą wolnemu kwasowi.

Cyjanek potasowy posiada wielką dążność do tworzenia związków zespolonych z cyjankami innych metali (p. str. 567). Tego rodzaju związki zespolone miały zastosowanie w technice galwanoplastycznej przy elektrolitycznym osadzaniu srebra i złota i tworzyły się przy używaniu cyjanku potasowego do ekstrakcji złota (Rozdz. XLVI) z jego złóż. Dziś na to miejsce wszedł w użycie znacznie tańszy cyjanek sodowy. Dążność do tworzenia związków zespolonych wiąże się niewątpliwie z faktem, że cyjanki są związkami nienasyconymi, w których węgiel posiada dwie wartościowości wolne:  $\text{K} - \text{N} = \text{C}$  (str. 521).

**Siarczan potasowy  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .** Siarczan potasowy jest składnikiem kilku soli podwójnych, znajdujących się w pokładach stasfurek. Uzyskuje się go z *szennitu*  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  i *kainitu*  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Pierwszy traktuje się chlorkiem potasowym i stosunkowo niewielką ilością wody; mało rozpuszczalny siarczan potasowy wykrystalizowuje, a chlorek magnezu pozostaje w ługu macierzystym. Kryształy należą do układu rombowego, nie zawierają wody krystalizacyjnej i topią się w  $1066^\circ$ . Sól służy do wyrobu alunu (p. Rozdz. XLIII) i jako nawóz sztuczny.

Metody otrzymywania oraz własności innych soli potasowych, których składnikiem jest siarka, jak np. kwaśnego siarczanu, siarczku, siarczynu i t. d. podane zostały dostatecznie szczegółowo w rozdziałach poprzednich, do których odsyłamy.

Kwaśny siarczan potasowy służy w analizie do zamiany nierozpuszczalnych tlenków i krzemianów w rozpuszczalne siarczany. Nadaje się on do tego celu lepiej niż kwas siarkowy, gdyż tego ostatniego nie można ogrzać powyżej  $330^\circ$ , natomiast uwalnianie czynnego trójtlenku siarki z kwaśnego siarczanu, zachodzi dopiero przy jasno-czerwonym żarze.



Odpowiednie związki potasowe i sodowe są pod wielu względami podobne w swych własnościach fizycznych i chemicznych. To też do wielu celów sole sodowe, które występują znacznie obficiej, a przeto są bez porównania tańsze, nadają się równie dobrze, jak sole potasowe. Wobec tego, przez przyzwyczajenie przemysłu do zastępowania związków potasowych, gdzie tylko to możliwe, związkami sodowymi, nastąpiło odprężenie w zapotrzebowaniu na sole potasowe. W niektórych przypadkach sól sodowa posiada nawet praktycznie wyższość nad solą potasową, której miejsce zajęła! Cyjanek sodowy np. jest nie tylko tańszy przy tej samej wadze od cyjanku potasowego, lecz pozatem jeden mol (49 g) NaNC jest równie wydajny czyto w galwanoplastyce, czy przy ekstrakcji złota, jak jeden mol (65 g) KCN, dzięki czemu potrzeba go często znacznie mniej.

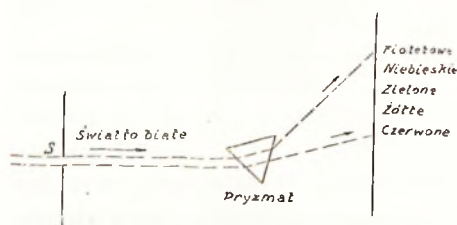
Niektóre związki potasowe nie dadzą się zastąpić solami sodowymi. Azotan sodowy np., z powodu swej higroskopijności, nie może zastąpić w materiałach wybuchowych azotanu potasowego. Podobnie też chlorek sodowy, nie może być użyty jako nawóz sztuczny zamiast chlorku potasowego, gdyż rośliny potrzebują potasu.

**Własności jonu-potasowego K: Reakcje analityczne.** Dodatni jon, wspólny wszystkim solom potasowym, jest substancją bezbarwną. Łączy się on z wszystkimi jonami ujemnymi, a większość powstających przytem związków jest łatwo rozpuszczalna. Chcąc stwierdzić jego obecność, *wykryć go*, dodajemy do niego roztwory, zawierające jony, dające z jonem-potasowym sole, jak najmniej rozpuszczalne. Np. z kwasem chloroplatynowym  $H_2PtCl_6$  daje jon-potasowy żółty osad chloroplatynianu potasowego  $K_2PtCl_6$ . Ponieważ prawie jedna część tej soli rozpuszcza się w 100 częściach wody, reakcja ta nie jest zbyt czuła. Znacznie mniejsza jest rozpuszczalność w alkoholu, a przeto można często otrzymać osad z rozworów rozcieńczonych, dodając do nich więcej, niż taką samą objętość alkoholu. Kwas pikrynowy (Rozdz. XLIV) daje, trudniej od poprzedniego rozpuszczalny w wodzie (0.4 cz. na 100 w 15°), pikrynian potasowy  $KOC_6H_2(NO_2)_3$ . Kwas nachlorowy  $HClO_4$  i fluorokrzemowy  $H_2SiF_6$  dają również dość trudno rozpuszczalne sole potasowe. Po dodaniu kwasu winowego do dostatecznie stężonego roztworu soli potasowych, strąca się *kwaśny winian potasowy*  $KHC_4H_4O_6$ . Winian normalny  $K_2C_4H_4O_6$  jest znacznie łatwiej rozpuszczalny od kwaśnego wodorotlenku potasowego. Dodanie kwasu wywołuje ponowne wydzielanie się kwaśnego winianu.

**Spektroskop.** Znacznie czulsza reakcja rozpoznawcza na związki potasowe polega na badaniu za pomocą *spektroskopu* światła, wysyłanego przez płomień bunsenowski, w którym na druciku platynowym umieszczamy trochę soli potasowej. Gdy ilość potasu jest znaczna, a niema innej substancji, któraby również zabarwiała płomień i w ten sposób obecność potasu maskowała, wówczas już gołym okiem dostrzec można fioletowe zabarwienie płomienia. Naogół jednak światło musi być poddane analizie.

Światło białe składa się z drgań wszystkich częstotści, w pewnych granicach. Gdyby światło składało się z niewielu tylko fal różnych długości, posiadałoby dla oka pewne zabarwienie. Gdy wązka wiązka promieni światła białego, wychodząca ze szpary, pada na trójkątny pryzmat, promienie fali różnych długości, przechodząc przez szkło, doznają niejednakowego opóźnienia, dzięki czemu zbaczą w różnym stopniu ze swych pierwotnych dróg. Ryc. 189 przedstawia w przekroju poziomą szparę (S) i pryzmat, przy czem szerokość szpary i wiązki promieni zostały przesadnie zwiększone. Światło, wychodzące z drugiej strony pryzmatu, składa się z szeregu obrazów szpary, ułożonych jeden obok drugiego. Najmniejszemu załamaniu ulega światło czerwone, dlatego też czerwone obrazy szpary leżą najbliżej linii prostej, przedstawiającej bieg wiązki pierwotnej. Żółte, zie-

lone, niebieskie i fioletowe obrazy leżą coraz dalej od owego kierunku i w ten sposób tworzy się barwna wstęga, zwana *widmem*. Całą serję obrazów otrzymać można na ekranie, albo oglądać bezpośrednio okiem, zwróconem na pryzmat. Jeśli światło pochodzi od żarzących się w płomieniu bunsenowskim par soli potasowej, wówczas zamiast mnóstwa obrazów szpary, odpowiadających tyluż różnej długości falam świetlnym, powstają głównie dwa obrazy, czerwony i ciemnoniebieski, odpowiadające dwóm długościom fali, występującym z wielką jasnością w świetle pierwotnem. Przy użyciu silniejszego przyrządu, widzialne są także inne słabsze linje. Oczywiście jasność wszystkich tych linii



Ryc. 189. Załamanie światła białego w pryzmacie.

razem wzięta, równa się jasności wiązki pierwotnej. Żadna inna substancja nie daje linii właściwych widmu potasu, choć wiele innych daje światło niebieskie i czerwone o cokolwiek odmiennych długościach fali. Np. związki strontu dają promienie niebieskie łącznie z kilkoma gatunkami promieni o czerwonym odcieniu, lecz linje widmowe strontu nie schodzą się z linjami potasu. W przypadku strontu wszystkie linje leżą w stosunku do potasowych bliżej żółtej części widma. Ponieważ całe wysłane światło jest obecnie skoncentrowane w jednym lub dwu wąskich

prążkach, łatwo widzialnych na ciemnym tle, przeto nawet drobne ilości związków dają efekty, łatwo w spektroskopie dostrzegalne. Ten sposób nie zawodzi nawet wtedy, gdy zabarwienie, udzielane płomieniowi przez dany pierwiastek jest zupełnie zamaskowane przez znacznie jaśniejsze, żółte światło, wytwarzane przez związki sodowe. W widmie sodu całe to żółte światło skupia się w dwóch żółtych linjach, które leżą bardzo blisko siebie.

Hel daje wiele linii, lecz jedna jego linja pomarańczowa ( $D_3$ ), szczególnie wyraźna, zauważona została w widmie fotosfery słonecznej na wiele lat przed otrzymaniem tego pierwiastka przez Ramsay'a na ziemi. Przy badaniu widma helu i innych gazów w pracowni, zamyka się nieco gazu w wąskiej, pozbawionej powietrza rurce i przepuszcza między platynowymi elektrodami wyładowania elektryczne. W tych warunkach hel daje swą najbardziej znamiennej linje pomarańczową, a wodór jedną czerwoną i dwie linje niebieskie. Związki ulegają w tym przyrządzie dysocjacji i dają widma swych składników. Jeśli przy solach<sup>1)</sup> metali użyje się płomienia bunsenowskiego, temperatura nie będzie dość wysoka, do wytworzenia widm niemetali, zawartych w solach. Zresztą nawet z metali, tylko metale alkaliczne i ziem alkalicznych dają przy użyciu płomienia bunsenowskiego wyniki wyraźne.

#### RUBID I CEZ.

Wkrótce po wynalezieniu spektroskopu przez Bunsena i Kirchhoffa, przyrząd ten zastosowano do badania wielu substancyj. W r. 1860 Bunsen odkrył kilka nowych linii w widmie, wytwarzanem przez sole, zawarte w wodzie mineralnej z Dürkheim. Okazało się, że owe linje pochodzą od dwóch nowych metali alkalicznych. Pierwiastki te otrzymały nazwy od barwy właściwych im linii, rubid (czerwony) i cez (niebieski). Oba te pierwiastki wykryto później w różnych minerałach. Rubid łatwo stosunkowo otrzymać z ługów macierzystych kopalń stassfurekich.

Metale otrzymać można przez ogrzewanie ich wodorotlenków z magnezem sproszkowanym. Sole obydwu tych pierwiastków, zarówno pod względem bu-

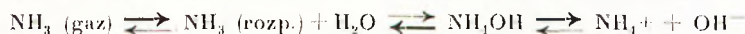
<sup>1)</sup> Nadają się do tego celu najbardziej chlorki jako najbardziej lotne. Sole kwasów tlenowych ulegają rozkładowi, dając bardzo trudno lotne tlenki (p. str. 406, 481).

dowy krystalicznej, jak i rozpuszczalności, są bardzo podobne do soli potasowych. U niektórych jednak różnice w rozpuszczalności są dostateczne, by umożliwić rozdzielanie. Np. mieszanina, złożona z soli rubidu, cezu i potasu, daje z kwasem chloroplatynowym żółty osad, złożony z trzech nierozpuszczalnych chloroplatynianów. Rozpuszczalność ich w  $10^{\circ}$  jest taka: chloroplatynian potasowy 0,9, rubidowy 0,15, cezowy 0,05. Jeśli więc mieszaninę osadów przemyjemy starannie małymi porcjami zimnej wody, chloroplatynian potasowy można niemal w zupełności usunąć. Na samej zasadzie można oddzielić od siebie dwa pozostałe metale. Jodki tych trzech metali łączą się z jodem na trójjodki (por. str. 577), z których najtrwalszy jest trójjodek cezowy.

#### A M O N.

Związkom amonowym należy się miejsce obok związków metali alkalicznych, gdyż w wodnych roztworach dają one jon amonowy  $\text{NH}_4^+$ , który w zachowaniu zbliża się bardzo do jonu potasowego. Niektóre z własności, charakteryzujących związki amonowe, zwłaszcza zaś własności wodorotlenku amonowego, były już szczegółowo omówione (str. 469-71).

Można tu zauważyć, że większość chemików skłania się obecnie do poglądu, że mała aktywność  $\text{NH}_4\text{OH}$ , jako zasady, wynika nie z braku dążności do rozpadu na jony  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$ , lecz z powodu prawie zupełnej dysocjacji na  $\text{NH}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Jeśli zatem wypisze się cały szereg równowag



widać wówczas, że powyższy punkt widzenia jest w zupełnej zgodzie z danymi doświadczalnymi.

**Sole amonowe.** *Chlorek amonowy*  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , znany powszechnie pod nazwą *salmiaku*, wytwarza się z amonjaku, rozpuszczonego w wodzie, użytej do płókania gazu świetlnego (Rozdz. XI), lub otrzymanego jako produkt uboczny z pieców koksowniczych. Oczyszcza się go przez sublimację i wówczas tworzy on zwartą włóknistą masę. Krystalizuje z roztworu w postaciach, należących do układu regularnego, ułożonych często we wzory pierzaste. Para jego w  $337,8^{\circ}$  daje ciśnienie jednej atmosfery i dysocjuje na amonjak i chlorowódor w 62% (p. str. 470).

*Bromek amonowy*  $\text{NH}_4\text{Br}$  i *jodek amonowy*  $\text{NH}_4\text{I}$  są to sole białe, krystalizują także w układzie regularnym i są izomorficzne z solami potasowymi.

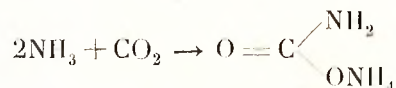
*Azotan amonowy*  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  jest białą solą krystaliczną, którą można otrzymać przez działanie wodorotlenkiem amonowym na kwas azotowy. Ogrzewany łagodnie, rozkłada się na podtlenek azotu i wodę (str. 490). Używa się go, jako domieszki do ogni sztucznych i materiałów wybuchowych. Istnieje co najmniej w pięciu różnych postaciach krystalicznych, pod zwykłym ciśnieniem atmosferycznym (przeciwieństwo do lodu ryc. 82 str. 135). Stopiona sól krzepnie w temperaturze około  $170^{\circ}$ , dając kryształy w układzie regularnym. Po oziębieniu kryształów do temperatury poniżej  $125,5^{\circ}$  i pozostawieniu w tej temperaturze, przechodzą one zwolna w masę, złożoną z kryształów rombo-



edrycznych, zmieniając równocześnie gęstość i inne własności fizyczne. Temperatura powyższa jest punktem przejścia, analogicznym do tego, w którym siarka jednoskośna przyjmuje postać rombową (str. 378). Gdy owe romboedryczne kryształy trzymać będziemy jakiś czas nieco poniżej 83°, zmieniają one swą postać ponownie na kryształy, należące do układu rombowego i posiadające trzeci odmienny zespół własności fizycznych. Poniżej 35° zachodzi czwarta przemiana w igły rombowe i w tej postaci występuje azotan amonowy w temperaturach zwykłych. Wkońcu przy  $-20^{\circ}$  zachodzi piąta przemiana postaci krystalicznej. Podczas ogrzewania, wszystkie te przemiany biegają w kierunku odwrotnym.

Gdy wodorotlenek amonowy traktować będziemy dwutlenkiem węgla w nadmiarze, otrzymuje się po odparowaniu roztworu *kwaśny węglan amonowy*  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Jest to sól biała krystaliczna, dosyć trwała w zwykłych temperaturach. Posiada ona jednak słabą woń amonjaku, a przy lekkim ogrzaniu zaczyna dość szybko dysocjować. Gdy roztwór tej soli traktujemy wodorotlenkiem amonowym, tworzy się *węglan normalny*  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Sól ta pozostawiona w naczyniu otwartym, traci szybko amonjak i zamienia się na kwaśny węglan.

Sól, znana w handlu pod nazwą węglanu amonowego, jest t. zw. *półtora-węglanem*. Wyrabia się ją przez sublimację mieszaniny chlorku amonowego (lub siarczanu amonowego) i kredy, lub sproszkowanego wapienia. Półtora-węglan jest mieszaniną w przybliżeniu równocząsteczkowych ilości kwaśnego węglanu amonowego i *karbaminianu amonowego*. Ten ostatni jest substancją, spokrewnioną z moczniakiem i powstaje przy zmieszaniu amonjaku gazowego z dwutlenkiem węgla:



*Siarczan amonowy*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  jest białą solą, używaną głównie, jako nawóz sztuczny. Przy elektrolizie stężonego roztworu *kwaśnego siarczanu amonowego*  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , powstaje *nadsiarczan amonowy*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  i jako mniej rozpuszczalny, wykrystalizowuje (p. str. 409).

Roztwory *wodorosiarczku amonowego*  $\text{NH}_4\text{HS}$  i *siarczku amonowego*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , powstające podczas wprowadzania gazowego siarkowodoru do wodorotlenku amonowego, mają duże zastosowanie w analizie. Siarczek ulega pod wpływem wody daleko posuniętej hydrolizie, tworząc kwaśny siarczek i wodorotlenek amonowy (por. siarczek sodowy str. 383-5). Używa się go do strącania siarczków, które jak np. siarczek cynku  $\text{ZnS}$ , nie są natyle nierozpuszczalne w wodzie, by strącać się całkowicie siarkowodorem (p. str. 388). Aczkolwiek nawet w roztworze siarczku amonowego, stężenie jonów  $\text{S}^{=}$  nie jest zbyt wielkie, jednak jest ono o wiele większe, niż w roztworze niezmiernie słabego kwasu  $\text{H}_2\text{S}$ , a zakłócenie równowagi wskutek ich usuwania się, przy przejściu w połączenie, wywołuje przesunięcia, których wynikiem jest wytwarzanie ustawicznie nowego zapasu tych jonów. Ciecz ma silną woń amonjaku i siarkowodoru,



powstających przy dysocjacji cząsteczek siarczku amonowego. Dzięki temu właśnie używa się go w analizie chętniej, niż siarczku potasowego lub sodowego. Nadmiar odczynnika odpędzić można prosto przez gotowanie mieszaniny w ciągu kilku minut, przyczem wszystkie wymienione wyżej równowagi, ulegają przesunięciu w kierunku odwrotnym. Inne zastosowanie siarczku amonowego do analizy, polega na dążności tej soli do łączenia się z pewnymi nierozpuszczalnymi siarczkami, zwłaszcza siarczkami cyny, arsenu i antymonu (str. 567), na rozpuszczalne sole zespolone.

Roztwory w stanie czystym są bezbarwne. Rozpuszczają one wolną siarkę dając żółte *wielosiarczki* (str. 389). Takie same żółte substancje otrzymuje się przez stopniowe utlenienie siarczku amonowego, podczas przechowywania roztworu tej soli we flasce, z której powietrze nie zostało dokładnie usunięte.

**Ortęć amonowa.** Podczas elektrolizy soli amonowej, jon  $\text{NH}_4^+$  daje po wylądowaniu zwykle amonjak i wodór, nie otrzymuje się natomiast wolnego  $\text{NH}_4$ . Jeśli jednak użyjemy jako elektrody ujemnej rtęci,  $\text{NH}_4$  tworzy ortęć i zdaje się nie ulegać wątpliwości, że substancja ta jest istotnie rozpuszczona w rtęci. Podczas tworzenia się ortęci, rtęć pęcznieje i wydziela wymienione wyżej produkty rozkładu, wobec czego istnienie ortęci jest tylko przejściowe. Ten sam produkt otrzymać można przez umieszczenie ortęci sodowej w stężonym roztworze soli amonowej. Zachodzi reakcja rugowania jednego jonu przez drugi (str. 286):



Zachowanie to pozostaje w zgodzie z poglądem, że amon, gdyby go można było wyosobnić, posiadałby własności metalu. Substancje, nie będące metalami, nie mieszają się z rtęcią.

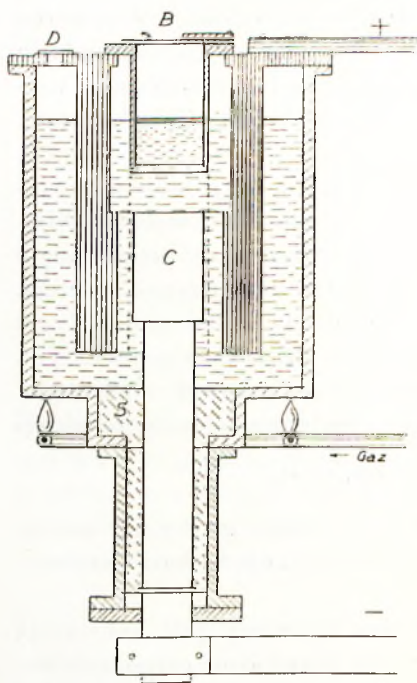
*Jon amonowy  $\text{NH}_4^+$ . Reakcje analityczne.* Jon amonowy jest substancją bezbarwną. Łączy się z jonami ujemnymi, dając sole, przeważnie rozpuszczalne. Chloroplatynian amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , a w mniejszym stopniu kwaśny winian amonowy  $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , są związkami nierozpuszczalnymi, a osady ich służą jako *reakcje rozpoznawcze* jonu-amonowego. Najpewniejszy jednak sposób stwierdzenia soli amonowych, polega na dodaniu do badanej próbki rozpuszczalnej zasady (p. str. 471). Wodorotlenek amonowy, który wówczas się tworzy, wydziela amonjak, o charakterystycznej woni.

#### S Ó D Na.

**Występowanie.** Chlorek sodowy tworzy więcej niż dwie trzecie stałej materji, rozpuszczonej w wodzie morskiej, jest on też najważniejszym składnikiem znacznych pokładów soli. Rośliny morskie zawierają głównie sole sodowe kwasów organicznych tak, jak w roślinach lądowych występują sole potasowe. *Saletra chilijska, kryolit i albit* (skałen sodowy) są ważnymi i szeroko stosowanymi minerałami.

*Otrzymywanie.* Sód otrzymany został po raz pierwszy przez Davy'ego

(1807) przez elektrolizę wilgotnego wodorotlenku sodowego. Wytwarza się go dzisiaj przez elektrolizę stopionego wodorotlenku sodowego, metodą, opracowaną przez Castnera. Katoda *C* przechodzi przez dno naczynia żelaznego, zawierającego stopiony wodorotlenek (ryc. 190), i umocowana jest w dolnej części naczynia zapomocą zestalonego wodorotlenku sodowego *S*. Otacza ją przegroda z siatki drucianej, która pozwala na krążenie stopionej masy, lecz nie dopuszcza do uchodzenia nazewnątrz kuleczek stopionego sodu. Nad katodą, wisi częściowo zanurzone w stopionym wodorotlenku, naczynie żelazne



Ryc. 190. Proces otrzymywania sodu metodą Castnera.

kształtu dzwona *B*. Tutaj gromadzą się sód i wodór, uwalniane podczas elektrolizy. Atmosfera wodoru chroni stopiony metal przed utlenianiem. Anodę *A* tworzy cylinder żelazny, otaczający siatkę. Gromadzący się na anodzie tlen uchodzi przez wentyl *D*. Stopiony sód wybiera się od czasu do czasu czerpakami i odlewa w formy, podobne do form na świece.

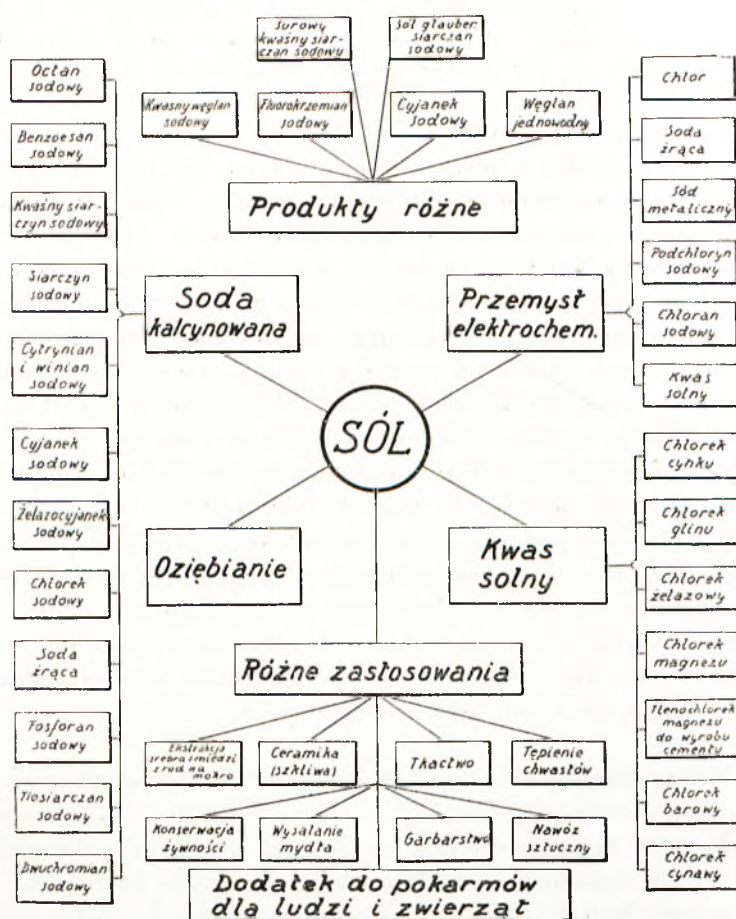
lepsze wyniki osiąga się przy użyciu metyloizoprenu czyli dwumetylobutadienu. Na tej zasadzie oparta jest metoda otrzymywania sztucznego kauczuku. Nie można go wprawdzie wytwarzać tak tanio, by w zwykłych warunkach wytrzymał konkurencję z kauczukiem naturalnym, lecz w Niemczech podczas wojny, gdy dowóz kauczuku naturalnego był całkowicie odcięty, wytwarzano ową syntetyczną metodą z dwumetylobutadienu znaczne ilości kauczuku sztucznego, t. zw. metylowego.

**Chlorek sodowy NaCl.** Sól kuchenną wydobywa się z pokładów, w Stasfurcie (w Niemczech), Cheshire (w Anglii), Syrakuzach w stanie Nowy York i wielu innych miejscowościach<sup>1)</sup>. Bardzo rozpowszechnione są też na ziemi źródła,

<sup>1)</sup> W Polsce głównie w Wieliczce, Bochni i pod Inowrocławiem (przypr. tłum.).

Właściwości. Sód jest metalem miękkim, lśniącem. Topi się w 97,5°, a wrze w 880°. Zielonawa para sodu jest gazem jednoatomowym. Ogólne właściwości chemiczne zostały już podane (str. 575). Łączy się z wodorem na *wodorek* NaH. Sodu używa się do wyrobu nadtlenku sodowego i wielu związków węglowych, używanych jako środki lecznicze i barwiki. W działaniu kontaktowym zamienia on izopren, nienasycony węglowodór, o wzorze  $C_5H_8$ , w kauczuk  $(C_{10}H_{16})_n$  (Rozdz. XLIV. Podobne wytwory uzyskuje się z homologów izoprenu (str. 524), przyczem naj-

dostarczające naturalnej solanki. Ponieważ sól rzadko może być użyta bezpośrednio, z powodu zanieczyszczeń, które zawiera, oczyszcza się ją przez krystalizację z wody. Pewne ilości soli kuchennej uzyskuje się także przez odparowanie wody morskiej. Najczystsza sól do celów chemicznych, otrzymuje się przez strącenie gazowym chlorowodorem, wprowadzonym do nasyconego roztworu soli kuchennej. Wyjaśnienie tego procesu podamy nieco później (p. Rozdz. XLII).



Ryc. 191. Znaczenie stanowiska przemysłowego soli kuchennej.

Sól kuchenna krystalizuje w kostkach, topiących się w 804°. Jest ona źródłem wszystkich związków sodowych z wyjątkiem azotanu (p. ryc. 191). Z niej także otrzymuje się prawie wszystek chlor i chlorowódor, używany w przemyśle (p. str. 199, 212). Sól kuchenna stanowi niezbędny składnik pożywienia, warunkujący między innymi powstawanie kwasu solnego w soku żołądkowym (str. 206).



Wewnętrzną budowę kryształu soli kamiennej, czyli chlorku sodowego, przedstawiono na ryc. 40 str. 55. Jony sodu i chloru ułożone są w dwu, przenikających się nawzajem sieciach kubicznych, płasko centrycznych i to w sposób, że zajęty jest każdy punkt prostej sieci kubicznej. Każdy jon sąsiaduje z 6 innymi przeciwnego znaku. Tę samą strukturę, wykazują wszystkie chlorowcowe związki potasowców, z wyjątkiem fluorku rubidu i związków chlorowcowych cezu. Tę samą postać posiada w zwykłej temperaturze jodek amonowy, oraz w podwyższonej temperaturze chlorek i bromek amonowy.

Związki chlorowcowe cezu, oraz odmiany krystaliczne chlorku i bromku amonowego; trwałe w temperaturze zwykłej, posiadają budowę odmienną, a mianowicie sieć kubiczną, przestrzennie centryczną (p. ryc. 39). Tu jony jednego znaku zajmują naroża prostej sieci kubicznej, a jony przeciwnego znaku mieszczą się w środkach owych kostek. W ten sposób każdy jon otoczony jest ośmioma jonami przeciwnego znaku.

*Wodorotlenek i tlenki.* Wodorotlenek sodowy, zwany pospolicie sodą żrącą, wyrabia się przez działanie wapna gaszonego na węglan sodowy, głównie jednak przez elektrolizę chlorku sodowego (str. 208). Główne jego własności chemiczne i zastosowania zostały już omówione (Rozdz. XIII).

*Nadtlenek sodowy*  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wytwarza się przez ogrzewanie sodu w 300-400° w powietrzu, pozbawionem dwutlenku węgla. Sód, ułożony na platformach z glinu, przesuwany przez piec kanałowy, w kierunku przeciwnym prądowi powietrza. W ten sposób sód najświeższy, spotyka się z powietrzem najmiej pozbawionem tlenu, dzięki czemu reakcja ma przebieg umiarkowany. Na odwrót — sód prawie zupełnie utleniony natrafia na powietrze zupełnie jeszcze świeże, co daje pewność, że utlenianie dobiegnie istotnie do końca.

Tlenek ten jest istotnie solą sodową nadtlenku wodoru. Wrzucony do wody, rozkłada się częściowo, pod wpływem wydzielonego ciepła, dając wodorotlenek sodowy i tlen. Przy starannem jednak chłodzeniu, rozpuścić go można w wielkich ilościach bez zmiany. Z kwasami daje nadtlenek wodoru (str. 347). Nadtlenku sodu używa się dziś w technice do utleniania i bielenia, oraz w postaci oxonu (str. 74), jako źródło tlenu. Zwykły *tlenek sodowy*  $\text{Na}_2\text{O}$ , wytwarza się w ten sam sposób, jak tlenek potasowy (str. 379).

*Azotan.* Występowanie *azotanu sodowego*  $\text{NaNO}_3$  i jego zastosowanie do fabrykacji kwasu azotowego, zostało już opisane (str. 476-7). Kryształy jego są romboedryczne. Sól ta jest jednym z najlepszych nawozów sztucznych (p. str. 580). Służy też do wyrobu azotanu potasowego i azotynu sodowego.

*Azotyn sodowy*  $\text{NaNO}_2$ , tworzy się podczas ogrzewania azotanu sodowego z ołowiem metalicznym i krystalizacji wytworu (str. 488). Łatwiej otrzymać ją w stanie czystym, niż azotyn potasowy, gdyż jakkolwiek jest bardzo łatwo-rozpuszczalna, mniej jednak, niż azotyn potasowy. Służy ona jako źródło kwasu azotawego przy fabrykacji barwników organicznych.

*Fabrykacja węglanu sodowego.* Naturalny węglan sodowy występuje w Egipcie i kilku innych krajach. Z jeziora Owen'a w Kalifornji otrzymuje się go przez odparowywanie wody na słońcu. Wydziela się przytem półtorawęglan  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , najtrudniej rozpuszczalny ze wszystkich węglanów

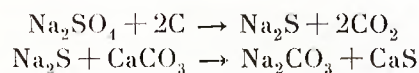


sodu. Gdziekolwiek dziś jeszcze otrzymują małe ilości węglanu sodowego z popiołu wodorostów morskich, lecz dawniej aż do początku wieku XVIII-go było to jedyne źródło tego związku. Produkt tak otrzymywany, przychodził do handlu z Hiszpanji pod nazwą *barilla*, i był dziesięć razy droższy od dzisiejszej sody. Dlatego szkło i mydło były też wówczas stosunkowo droższe, niż dzisiaj.

W r. 1791 Akademia francuska ogłosiła nagrodę za odkrycie taniej metody wytwarzania węglanu sodowego z soli kuchennej; wtedy to Leblanc opracował metodę, nazwaną później jego nazwiskiem. Sposób ten stosowany jest dziś jeszcze, choć w ograniczonej mierze w Europie. W czasie rewolucji, fabrykę Leblanc'a zburzono, patenty uznano za własność publiczną, a wynalazca zginął śmiercią samobójczą. Główne stadja procesu Leblanca obejmują trzy reakcje chemiczne. Przedewszystkiem, działa się na chlorek sodowy równoważną ilością kwasu siarkowego w wielkich wannach z żelaza lanego lub kamionki. Powstały przytem kwaśny siarczan (p. str. 200) wygarnia się wraz z niezmiennym jeszcze chlorkiem sodowym do obracającego się, skośnie ułożonego cylindra żelaznego i ogrzewa tam mocniej aż do ukończenia się reakcji:



Chlorowódor, uwalniający się w obu stadjach, prowadzi się do wież, w których ścieka woda i pochłania go. Dwie następne reakcje wykonywa się razem. Polegają one na redukcji siarczanu sodowego zapomocą sproszkowanego węgla i reakcji wymiennej między otrzymanym siarczkiem sodowym, a kredą lub sproszkowanym wapniem:



Ostateczny wytwór wymienionych tu reakcyj ma wygląd czarnego popiołu, o bardzo zmiennym składzie. Zawiera on zazwyczaj 45% węglanu sodowego, 30% siarczku wapniowego, 10% tlenku wapniowego i cały szereg innych produktów i zanieczyszczeń. Węgiel potrzebny do redukcji siarczanu wybiera się tak, by był możliwie wolny od azotu związanego, aby nie tworzyły się cyjanki.

Siarczek wapniowy niezbyt łatwo rozpuszcza się w wodzie, wobec czego ulega powolnej hydrolizie (str. 388), zwłaszcza w obecności wodorotlenku wapniowego. Opisaną mieszaninę, poddaje się w celu ekstrakcji węglanu sodowego, systematycznemu ługowaniu wodą. Odbywa się to w praktyce w ten sposób, że produkty reakcyj umieszcza się w szeregu naczyń na różnych poziomach, a strumień wody (30°-40°) przepływa z jednego naczynia do drugiego i wreszcie, gdy wypłynie z ostatniego, jest już zupełnie nasycony węglanem sodowym. Gdy materiał w pierwszym naczyniu zostanie całkowicie wylugowany, kieruje się wodę bezpośrednio do drugiego naczynia, a na dolnym końcu szeregu włącza się naczynie ze świeżym materiałem. W ten sposób mieszanina prawie całkowicie wylugowana, wchodzi w zetknięcie z czystą wodą, najbardziej zdatną do szybkiego rozpuszczenia pozostałego węglanu

sodowego, podczas gdy świeży materiał spotyka się z roztworem, niemal całkowicie nasyconym (por. nadtlenek sodowy str. 590).

Nasycony roztwór odparowuje się w płytkich wannach, ustawionych w ogrzanych kanałach piecowych; jednowodny węglan  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystalizujący z gorącej cieczy, wygarnia się, suszy gorącym powietrzem i uzyskuje się węglan bezwodny czyli *sodę kalcynowaną*. Gdy produkt ten poddany rekrystalizacji w temperaturze zwykłej, wydziela się węglan sodowy dziesięciowodny  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , zwany *sodą krystaliczną*. Przetwarzanie procesu Leblanca w technice do dzisiejszych czasów, należy przypisać wartości produktów ubocznych, jak chlorowódor, oraz ekonomicznemu odzyskiwaniu siarki z odpadkowego siarczku wapniowego (str. 377).

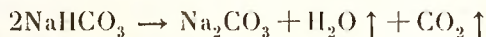
Proces *Solvay'a*, czyli *amonjakalny* (1860) wyrugował dziś prawie całkowicie proces Leblanca. Różni się on zasadniczo, gdyż opiera się niemal wyłącznie na reakcjach jonowych. Roztwór soli kuchennej, nasycony amonjakiem i ogrzany do  $40^\circ$ , wypełnia wieżę, podzieloną szeregiem przegród dziurkowanych. Od dołu wprowadza się pod ciśnieniem dwutlenek węgla, wytwarzany przez prażenie wapienia w specjalnych piecach. Otwory w przegrodach rozszczepiają gaz na małe bańki i przyspieszają jego rozpuszczanie się i powstanie kwasu węglowego  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Ostatni z wodorotlenkiem amonowym, zawartym w cieczy, daje kwaśny węglan amonowy:



W drugim stadium reakcji kwaśny węglan amonowy wchodzi w podwójną wymianę z chlorkiem sodowym, poczem wydziela się, najtrudniej z soli obecnych w roztworze rozpuszczalny, kwaśny węglan sodowy:



Kwaśny węglan sodowy, po uwolnieniu go od cieczy w prasach filtrowych, poddaje się mocnemu ogrzewaniu. Następuje rozkład i pozostaje węglan sodowy normalny:



Uwolniony tu dwutlenek węgla, wprowadza się znowu do wież. Ług macierzysty po kwaśnym węglanie sodowym, zawiera chlorek amonowy. Rozkłada się go przez ogrzewanie z wapnem palonym i odzyskuje amonjak, do przeróbki nowej porcji.

Znaczna część, uzyskanego w tym procesie kwaśnego węglanu sodowego, służy bezpośrednio jako *soda do pieczenia*.

**Własności normalnego i kwaśnego węglanu.** *Dziesięciowodny*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , posiada dość wysoką prężność pary i traci w otwartym naczyniu 9 cząsteczek



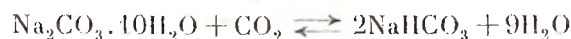
Ryc. 192.

Rozdział sody do różnych celów.

moenemu ogrzewaniu. Następuje rozkład i pozostaje węglan sodowy normalny:

wody, przechodząc w węglan jednowodny. Ten ostatni ulega zupełnemu odwodnieniu po ogrzaniu, lub gdy trzymany jest w suchym powietrzu (str. 570). W wodnym roztworze, węglan sodowy jest dość mocno zhydrolizowany (2,3% w 0,1 N roztworze w 25°) i posiada wyraźną reakcję alkaliczną (str. 386). Dużych ilości sody używa się do wyrobu szkła i mydła, do zmiękczenia wody i wielu innych celów (p. ryc. 192).

*Kwaśny węglan sodowy*  $\text{NaHCO}_3$ , otrzymać można w stanie czystym, przepuszczając dwutlenek węgla nad dziesięciowodnym węglanem sodowym:



Reakcja jest odwracalna (por. str. 599) i kwaśny węglan sodowy okazuje nawet na zimno dostrzegalną prężność dwutlenku węgla. Wodny roztwór czystej substancji jest bardzo słabo alkaliczny (por. str. 385). Soli tej używa się jako proszków piekarskich i w lecznictwie.

**Inne sole sodowe.** *Bezwodny siarczan sodowy*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (thenardyt) występuje w pokładach solnych. Tę samą sól spotyka się w wielu wodach mineralnych, np. karlsbadzkich. Używa się jej zamiast sody do wyrobu taniego szkła.

*Dziesięciowodny*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , (*sól glauberska*) tworzy jednoskośne kryształy, tracące na wolnym powietrzu wszystką wodę. O rozpuszczalności w dzianu i substancji bezwodnej, zob. ryc. 92 (str. 182). Dziesięciowodny siarczan zmieszany ze stężonym kwasem solnym, ulega odwodnieniu, a podwójna wymiana w roztworze przebiega z wydzieleniem chlorku sodowego, przyczem ta druga reakcja jest oczywiście niecałkowita (p. str. 309). Mamy tu przykład reakcji przebiegającej samorzutnie, zatem ze zmniejszeniem energii swobodnej układu, choć o ile chodzi o cieplotę, dość znaczna ilość tej formy energii ulega tu pochłonięciu (p. str. 235). Istotnie też reakcja ta ma zastosowanie w mieszaninach oziębiających.

*Tiosiarczan sodowy*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wytwarza się przez gotowanie siarczynu sodowego z siarką (str. 315). Wzorcowy roztwór (str. 408) tiosiarczanu służy do oznaczania ilości wolnego jodu:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (p. str. 408).

Przy ogrzewaniu, suchy tiosiarczan sodowy rozkłada się, dając siarczan sodowy, najtrwalszy z tleno-siarkowych związków sodu (p. str. 394) i pięciosiarczek sodowy:



Pięciosiarczek podczas mocnego ogrzewania traci cztery jednostki siarki. Tiosiarczan sodowy używa się do utrwalania negatywów fotograficznych (p. rozdz. XLVI) i do bielenia jako antichloru (str. 355).

Zwykły *fosforan sodowy* jest dwunastowodnym fosforanem drugorzędowym,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Wytwarza się go przez zobojętnienie kwasu fosforowego węglanem sodowym. Własności jego były już omówione (str. 503).

*Czteroboran sodowy*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*boraks*) był już opisany przy borze (str. 552). Używa się go jako domieszki do szkliva na porcelanę, do lutowania, przy reakcjach z perłą i do konserwowania pokarmów.



*Dwukrzemian sodowy*  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (p. str. 546) używany jest do wyrobu tkanin ogniotrwałych i innych materiałów, oraz do konserwowania jaj. Piasek zwilżony roztworem dwukrzemianu i ugnieciony w formach, daje po wypaleniu, wartościowy kamień sztuczny.

**Własności jonu-sodowego  $\text{Na}^+$ . Reakcje analityczne.** Jon-sodowy jest bezbarwną substancją, łączącą się ze wszystkimi jonami ujemnymi. Praktycznie wszystkie sole, tak utworzone, są rozpuszczalne w wodzie. Z roztworów wzgl. stężonych, tracą się tylko fluorokrzemian sodowy  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , powstający po dodaniu kwasu fluorokrzemowego do stężonego roztworu soli sodowej i pyroantymonian sodowy  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , tworzący się po dodaniu odpowiedniej soli potasowej. Wszystkie sole sodowe zabarwiają płomień bunsenowski na żółto, lecz reakcja ta jest tak czuła, że występuje (na chwilę przynajmniej) wobec śladów sodu, zawartych we wszystkich prawie substancjach.

#### L I T Li.

Związki litowe otrzymuje się z *amblygonitu*, mieszaniny fosforanu i fluorku glinu i litu. Lit znajduje się także w *lepidolicie* (mika litowa) i innych rzadkich minerałach. Ślady tego pierwiastka są bardzo rozpowszechnione w glebie. Stamtąd pobierają go rośliny, zwłaszcza tytoń i burak ówikłowy. W popiele tych roślin stwierdzić można obecność litu spektroskopowo.

*Metaliczny lit* otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku. Dla ułatwienia elektrolizy dodaje się nieco chlorku potasowego, który obniża punkt topnienia soli litowej. Punkt topnienia i wrzenia wolnego litu leży wyżej od punktów topnienia innych metali alkalicznych, gęstość zaś jego (0,53) niżej, niż jakiegokolwiek innego metalu. Lit pływa nie tylko po wodzie, lecz nawet po nafcie, w której się go zwykle przechowuje.

Metaliczny lit zachowuje się w stosunku do wody i tlenu podobnie jak sód (str. 575). Łączy się bezpośrednio i energicznie z wodorem ( $\text{LiH}$ ), azotem ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) i tlenem ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) na związki trwałe. Wodorek, w stanie stopionym, jest przewodnikiem elektryczności, przyczem jon-litowy dąży do katody, a *ujemny jon-wodorowy*  $\text{H}^-$  (p. str. 424) wędruje w stronę anody. Stosunkowo mała rozpuszczalność (tablica) wodorotlenku litowego  $\text{LiOH}$ , węglanu litowego  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i fosforanu  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pozostaje w ostrym przeciwieństwie do łatwej rozpuszczalności analogicznych związków innych metali alkalicznych i zbliża lit do magnezu. Związki litu zabarwiają płomień bunsenowski na jasnoczerwono, widmo zaś zawiera jasną linię czerwoną i jedną mniej jasną linię pomarańczową. Węglan litu ma zastosowanie w lecznictwie.

*Ćwiczenia.* 1. Gęstość pary nadtlenu sodowego nie została oznaczona. Dlaczego więc przypisuje mu się wzór  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ?

2. Ułożyć schemat równowag (str. 384), ilustrujący hydrolizę siarczku wapniowego. Dlaczego obecność wodorotlenku wapniowego, zmniejsza dążność do hydrolizy (str. 247)?



3. Dlaczego mieszanina chloranu potasowego i trójsiarczku antymonu musi być wybuchowa?

4. W jaki sposób należałoby postąpić, żeby otrzymać, (a) boran potasowy, (b) pyrofosforan potasowy, (c) azotyn amonowy, (d) chloran amonowy, (e) jodek amonowy?

5. Dlaczego w procesie Solvay'a rozpuszczamy amonjak w roztworze soli, a nie oddzielnie w wodzie? Ułożyć równanie, przedstawiające działanie ciepła na kamicę wapienną.

6. Jaka jest zawartość procentowa wody w sodzie krystalicznej?

7. Napisać pełne równania jonowe procesu Solvay'a (str. 592).

8. Dlaczego roztwór siarczku amonowego  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  posiada woń amonjaku i siarkowodoru?

9. Obliczyć procentowy skład szenitu i kainitu (str. 582).

10. Dlaczego, jeśli wodorotlenek amonowy jest istotnie mocną zasadą (p. str. 585), kwaśny węglan amonowy jest o wiele mniej trwały, niż kwaśny węglan sodowy (sformułować hydrolizę w obu przypadkach szczegółowo)?

11. Obliczyć ciężar (a) sody do pieczenia, (b) sody do prania, dającej się otrzymać z 1000 kg soli kuchennej w procesie Solvay'a, jeśli się przyjmie 90% wydajności w obu przypadkach.

12. 10 cm<sup>3</sup> roztworu, zawierającego wolny jod miareczkowano 0,1 N roztworem tiosiarczku sodowego i zużyto na osiągnięcie punktu końcowego 15,31 cm<sup>3</sup> tiosiarczku (str. 593). Ile wolnego jodu zawierał ów roztwór w litrze?

13. Dlaczego drucik platynowy czyści się zazwyczaj, maczając go co pewien czas w kwasie solnym i wypalając potem w płomieniu bunsenowskim (str. 584, odnośnik)?

14. Równoważnik lub mniej stężonego kwasu siarkowego, reagując na zimno z węglanem sodowym, daje normalny siarczan sodowy, z chlorkiem sodowym natomiast tylko kwaśny siarczan sodowy (str. 584). Jak wytłumaczyć tę różnicę? Który z tych dwóch wytworów otrzymałoby się, działając na zimno stężonym kwasem siarkowym na (a) siarczyn sodowy, (b) azotan sodowy, (c) azotyn sodowy?

## ROZDZIAŁ XXXVII.

### METALE ZIEM ALKALICZNYCH.

**Stosunki chemiczne pierwiastków.** Dobrze znane metale tej grupy *wapń* (Ca, c. at. 40,07), *stront* (Sr, c. at. 87,63) i *bar* (Ba, c. at. 137,37), tworzą typową rodzinę chemiczną, zarówno pod względem wzajemnego jakościowego podobieństwa pierwiastków oraz odpowiednich ich związków, jak i ze względu na ilościowe stopniowanie własności, równoległe do wzrostu ciężaru atomowego. W szeregu napięciowym metali (str. 286), członki tej grupy zajmują miejsce zaraz po metalach alkalicznych. Metale ziem alkalicznych rugują energicznie wodór z zimnej wody, dając wodorotlenki. Roztwory tych wodorotlenków, choć znacznie rozcieńczone z powodu dość małej rozpuszczalności, są silnie alkaliczne. Wysoki stopień ich jonizacji przypomina wodorotlenki metali alkalicznych, a ich stosunkowo mała rozpuszczalność wodorotlenki glinu i bryzmu (Rozdz. XLIII).

Metale ziem alkalicznych są we wszystkich swych związkach *dwuwartościowe*, odpowiednio do stanowiska w układzie okresowym (str. 420). Wodorotlenki tworzą się z połączenia tlenków z wodą; rozkład ich podczas ogrzewania przebiega coraz wolniej, najtrudniej rozkłada się wodorotlenek baru. Węglany dają podczas ogrzewania tlenek metalu i dwutlenek węgla; najtrudniej rozkłada się węglan baru. Azotany dają podczas łagodnego ogrzewania azotyny, te zaś przy dalszem ogrzewaniu rozkładają się na tlenek metalu i dwutlenek azotu (tlen). Pod tym względem i kilkoma innymi, związki metali ziem alkalicznych zbliżają się do związków metali ciężkich, odbiegając od związków metali alkalicznych. Do tych ostatnich zbliża się najbardziej bar.

Tablica rozpuszczalności (strona wewnętrzna okładki) podaje, że chlorki i azotany wapnia, strontu i baru łatwo się rozpuszczają w wodzie; rozpuszczalność zmniejsza się w kierunku od wapnia do baru. Siarczany i wodorotlenki wykazują rozpuszczalność w szerokich granicach, od małej do niezmiernie małej. Siarczany wapnia, strontu i baru rozpuszczają się w ilości 2000, wzgl. 110, wzgl. 2,3 cz. na milion części wody w 18°. W przypadku wodorotlenków po-

rządek wielkości jest odwrotny, a odpowiednie liczby wynoszą 200, 630 i 2200. Węglały są niemal tak trudno rozpuszczalne, jak siarczany barowy.

Pierwiastek *rad*, który także należy do rodziny ziem alkalicznych, był już omówiony w rozdziale XXVI.

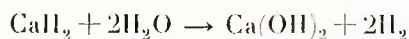
#### W A P Ń.

**Występowanie.** Fluorek i różne postacie węglanu, siarczany i fosforanu, występujące w przyrodzie, opisano niżej. Jako krzemian występuje wapń obok innych metali w wielu mineralach i skałach. Związki tego pierwiastka spotyka się też w roślinach, oraz w kościach i skorupach zwierząt.

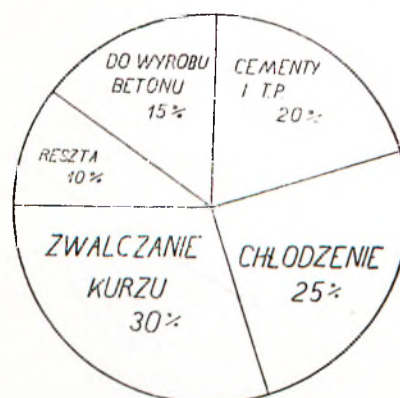
**Wapń.** Metal otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku wapniowego w tyglu grafitowym, stanowiącym anodę. W celu obniżenia punktu topnienia chlorku wapniowego, dodaje się fluorku wapniowego. Katodę tworzy sztaba żelazna, zanurzona z jednego końca w stopionej soli. Wapń, uwolniony w tym miejscu, przywiera mocno do sztaby. Ta ostatnia podnosi się z wolna w górę tak, że wapń pozostaje ciągle w kontakcie z cieczą. W ten sposób wytwarza się wkońcu długi, nieregularny walec metalicznego wapnia.

Wapń jest metalem srebrzystobiałym, krystalicznym (p. top. 810°, c. wl. 1,55). Jest on nieco twardszy od ołowiu; można go krajać, wyciągać i walcować. Pali się na powietrzu, dając mieszaninę tlenku i azotku  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (por. str. 452).

Biały krystaliczny *wodorek*  $\text{CaH}_2$  tworzy się przez bezpośrednie łączenie z wodorem. W handlu występuje pod nazwą *hydrolitu*. Jest to drugie, lecz dogodne źródło wodoru, do napełniania balonów podczas wojny:



**Chlorek wapniowy  $\text{CaCl}_2$ .** Jon-wapniowy obecny jest w wodzie morskiej; w pokładach solnych spotyka się związki, zawierające chlorek wapniowy, np. *tachydryt*  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Chlorek wapniowy, tworzy się w wielkich ilościach, jako produkt uboczny kilku procesów przemysłowych. Stąd wynika wielka jego *podaż*, dla której trudno znaleźć odpowiednie zastosowanie w technice (p. jednakże ryc. 193). Tak np. pozostaje podczas uwalniania amonjaku z chlorku amonowego pod działaniem wapnia, przy wytwarzaniu chlorku potasowego (str. 364) i w procesie Solvay'a (str. 592). Po zageśzczeniu i oziębieniu jego wodnego roztworu, wydziela się poniżej 30° sól sześciowodna  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , w wielkich, higroskopijnych, sześciobocznych słupach. Z powodu wielkiego stężenia nasyconego roztworu tego związku, równowaga między tym związkiem, jego roztworem i lodem (p. str. 191), ustala się dopiero w tem-



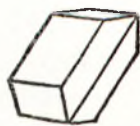
Ryc. 193. Rozdział chlorku wapniowego w przemyśle.

peraturze poniżej 50°. Solanka z procesu Solvay'a (str. 592), zmieszana z lodem, daje zatem bardzo wydatną mieszaninę oziębiającą. Hygroskopijność soli stałej wyzyskuje się, używając jej do posypywania dróg, w celu osadzania kurzu.

Istnieje kilka innych wodorotlenków chlorku wapniowego, zawierającego mniej niż 6H<sub>2</sub>O. Te, które zawierają mniej wody, wykazują mniejszą prężność pary (por. str. 570) od obfitujących w wodę. Nietrudno jednak przez podwyższenie temperatury zwiększyć prężność pary nawet jednowodnej soli tak, że przewyższa ona ciśnienie cząstkowe pary wodnej w zwykłym wilgotnym powietrzu, i w ten sposób wypędzić wszystką wodę. Aby proces ten przebiegał szybko, potrzebna jest temperatura powyżej 200°. Częściowo odwodniony chlorek wapniowy (w przybliżeniu CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) tworzy materiał porowaty, stosowany w pracowniach chemicznych do osuszania gazów i cieczy. Nie odwadnia się zazwyczaj chlorku wapniowego zupełnie, gdyż przy potrzebnej do tego temperaturze zachodzi reakcja z wodą:  $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HCl}$  i powstaje nieco wolnej zasady. Przy użyciu chlorku wapniowego jako środka osuszającego, może on zmniejszyć cząstkowe ciśnienie pary wodnej oczywiście tylko do tej wartości, jaką posiada równocześnie obecny układ wodorotlenków, lecz nie niżej. Nawet w niskich temperaturach prężność pary wodorotlenków jest dostrzegalna. Stężony kwas siarkowy jest znacznie silniejszym środkiem osuszającym, niż chlorek wapniowy, a pięciotlenek fosforu, którego uwodniona postać (kwas metafosforowy) nie posiada dostrzegalnej prężności pary, nadaje się do tego celu jeszcze lepiej.



Ryc. 194.  
Kalcyt.



Ryc. 195.  
Aragonit.

Chlorek wapniowy tworzy związki cząsteczkowe nie tylko z wodą, ale i z amoniakiem CaCl<sub>2</sub>·8NH<sub>3</sub> oraz alkoholem. Do osuszenia tych ostatnich substancji, stosuje się wapno palone.

Siarkowodór reaguje z chlorkiem wapniowym, wytwarzając chlorowodór, który siarkowodór zanieczyszcza. Wobec tego siarkowodór musi być suszony pięciotlenkiem fosforu.

**Fluorek wapniowy CaF<sub>2</sub>.** Związek ten występuje w przyrodzie, jako *fluoryt* czyli *fluszpát*. Krystalizuje w kostkach, jest nierozpuszczalny w wodzie, a w stanie czystym bezbarwny. Naturalne okazy posiadają często zabarwienie zielone, lub okazują fioletową fluorescencję. Tworzy się jako osad po dodaniu rozpuszczalnego fluorku do roztworu soli wapniowej.

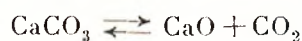
Fluorytu używa się przy wytrawianiu szkła i jako źródła fluorowodoru (str. 338). Jak nazwa wskazuje (łac. *fluere* = płynąć), jest łatwotopliwy, i służy jako topnik w procesach hutniczych (str. 564).

**Węglan wapniowy CaCO<sub>3</sub>.** Węglan jest najpospolitszym związkiem wapnia. Biały *marmur* jest czystą odmianą tego związku, złożoną z kryształów, w sposób zwarty zaklinowanych jedne w drugich. *Kamień wapniowy* nie wykazuje zbyt wyraźnej budowy krystalicznej i zwykle zawiera kredę i inne zanie-

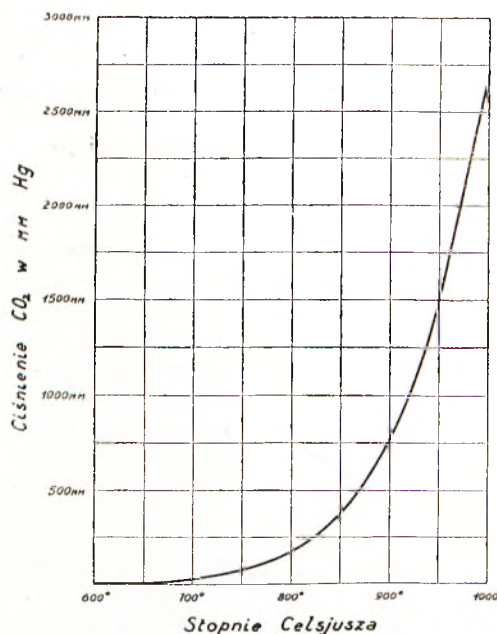


czyszczenia. Kreda składa się ze skorupki drobnych organizmów morskich. Skorupy jaj, koralce i perły zbudowane są również głównie z węglanu wapniowego. Nierzadko spotyka się pięknie uformowane kryształy *kalcytu* czyli szpātu islandzkiego ryc. 194 i *aragonitu* ryc. 195. Aragonit, lekko ogrzany, rozpada się na mnóstwo drobnitkich kryształków kalcytu, który jest trwalszą postacią tej substancji. Węglan wapniowy, stracony z zimnych roztworów (np. działaniem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na  $\text{CaCl}_2$ ), składa się z kryształów kalcytu (zrazu tak delikatnie rozdrobnionych, że osad wygląda jak bezpostaciowy, lecz po pewnym czasie staje się ziarnisty i dostrzegalnie krystaliczny); wydzielony z roztworów gorących, przybiera postać muij trwałego aragonitu.

Podczas ogrzewania węglan wapniowy dysocjuje, dając dwutlenek wapniowy i wapno palone:



W zwykłych temperaturach rozkład nie daje się zauważyć. Naodwrot, atmosferyczny dwutlenek węgla, pomimo bardzo niskiego ciśnienia cząstkowego, łączy się z wapnem palonym, dając węglan wapniowy. W miarę wzrostu temperatury, *prężność dwutlenku węgla*, pochodzącego z węglanu, wzrasta, przybierając dla *każdej temperatury pewną określoną wartość*. Jeśli pozwolimy dwutlenkowi węgla ustawicznie uchodzić tak, żeby maksymalne ciśnienie (równowagi) nie zostało osiągnięte, cała sól rozłoży się. W  $700^\circ$  ciśnienie odpowiadające równowadze, wynosi tylko 25 mm, w  $900^\circ$  osiąga jedną atmosferę, a w  $950^\circ$  dwie atmosfery (p. ryc. 196). Jeśli nie pozwolimy dwutlenkowi węgla uchodzić, reakcja zatrzymuje się, gdy tylko osiągnięte zostanie ciśnienie równowagi. Jeśli nastąpi nadwyżka ciśnienia  $\text{CO}_2$ , obecny  $\text{CaO}$  pochłonie  $\text{CO}_2$  i utworzy  $\text{CaCO}_3$ . Tylko wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  utrzymać się będzie stale poniżej ciśnienia równowagi (na przykład przez przepuszczenie prądu powietrza przez piec do wypalania wapienia), rozkład przebiegnie do końca. Zjawisko to jest niezwykle podobne do parowania czystej cieczy (str. 139), oraz dysocjacji wodzianu (str. 570). Wapień rozpuszcza się w wodzie, zawierającej kwas węglowy, i daje kwaśny węglan wapniowy (str. 515, p. także str. 604). Wskutek rozpuszczania się wapienia powstają często podziemne groty. Naodwrot, woda podziemna, zawierająca kwaśny węglan, dostawszy się do groty, traci dwutlenek węgla i osadza węglan wapniowy w po-



Ryc. 196.

Dysocjacja węglanu wapniowego.

stacji *stalaktytów*, czyli słupów, zwisających ze stropu. Kapiące krople wytwarzają na dnie grot *stalagnity*.

Wapień służy do wyrobu wapna palonego i szkła. W wielkich ilościach używa się go w hutnictwie jako topnika, do zamiany minerałów bogatych w krzemionkę na plyn, przez wytworzenie krzemianu wapniowego  $\text{CaSiO}_3$ . Wielkie ilości wapienia mają zastosowanie jako materiał budowlany.

Reguła faz jako metoda klasyfikacji wszystkich układów, pozostających w równowadze. Możemy często skrócić nasze twierdzenia, używając dwóch wyrazów o szerszym znaczeniu, z których jeden już stosowaliśmy. Zbiór materiałów w równowadze lub zdążających do stanu równowagi, zwie się *układem*. Oddzielne części układu niejednorodnego nazywają się *fazami*. Tak np. ciecz wraz z parą tworzy układ, złożony z fazy ciekłej i gazowej. Nasycony roztwór jest układem, złożonym z trzech faz, t. j. nierozpuszczonego nadmiaru ciała stałego (faza stała), roztworu i pary.

Formalne podobieństwo, które jak to właśnie wykazaliśmy, istnieje między zachowaniem się z jednej strony układu, złożonego z wody i pary wodnej w stanie równowagi fizycznej, z drugiej zaś strony układu, złożonego z tlenku wapniowego, dwutlenku węglowego i nierozłożonego węglanu wapniowego, w stanie równowagi chemicznej, nie jest czemś przypadkowym. Badanie wszelkich rodzajów układów w stanie równowagi okazuje, że różne sposoby ich zachowania się, są ograniczone w swej różnorodności i dadzą się w bardzo prosty sposób rozklasyfikować.

Zasadami klasyfikacji są: (1) *niezależne składniki* układu i ich liczba; (2) odrębne, dające się na drodze fizycznej oddzielić części układu, czyli *fazy* i ich liczba i (3) *warunki*, jak temperatura, ciśnienie i stężenia—i liczba takich warunków, które można zmieniać niezależnie od siebie, nie zmieniając liczby faz.

Sposób stosowania tych zasad podziału można będzie objaśnić w tym porządku, w jakim je wymieniono:

1. W układzie woda—para wodna, j e d y n y m s k ł a d n i k i e m jest woda. W układzie węglanu wapniowego, są dwa składniki niezależne, tlenek wapniowy i dwutlenek węgla.

2. W układzie, woda—para wodna są d w i e f a z y, faza ciekła i faza pary. W układzie węglanu wapniowego są t r z y f a z y—dwie stałe, węglan i tlenek wapniowy i jedna gazowa t. j. dwutlenek węgla.

3. W układzie, woda—para wodna, można zmieniać w pewnych granicach dowolnie, bądź temperaturę, bądź też ciśnienie. Ale zmiana któregośkolwiek z tych warunków wymaga, p r z y z a c h o w a n i u o b y d w u f a z, od razu równoczesnej zmiany drugiego warunku w sposób, odpowiadający nowej wartości pierwszego. Tak np., jeśli ciśnienie wywarne na parę wzrośnie, faza pary zniknie, o ile nie zostanie równocześnie podwyższona do pewnego określonego punktu temperatura (str. 137). Podobnie, jeśli temperaturę się podniesie, ciecz przejdzie całkowicie w stan pary, o ile ciśnienie odpowiednio się nie zwiększy. Istnieje tu zatem jeden i tylko jeden *stopień swobody* warunków—układ jest *jednozmienny*. Istnieje tu jedna tylko możliwość—niema wyboru, a drugi warunek, potrzebny do zachowania liczby faz, wyznaczyć należy z odnośnego układu. Studując układ z węglanem wapniowym, jak wyżej opisano, zobaczymy, że jest on również jednozmienny.

Częściowe uogólnienie powyższych wyników prowadzi do wniosku, że, gdy liczba faz przewyższa liczbę składników o j e d e n, układ jest jednozmienny. Do osiągnięcia jeszcze ogólniejszego twierdzenia potrzeba obecnie dodatkowych przykładów.

Jeśli się doda lodu do układu woda—para wodna, i doprowadzi układ w obecności wszystkich trzech faz do równowagi, znajdziemy, analizując jak poprzednio: jeden składnik (woda), trzy fazy (stała, ciekła i gazowa) i niezmiennosć układu. A ni temperatury,

a ni ciśnienia nie można zmieni, bez naruszenia jednej z trzech faz. Układ jest więc *niezmienny*. Tak samo, jeśli rozważymy roztwór chlorku potasowego w wodzie, zauważymy, że nienasycony roztwór o danym składzie, posiada w danej temperaturze określone ciśnienie pary. Gdy tylko ustalimy którekolwiek dwie z trzech zmiennych (stężenie, temperatura i ciśnienie), trzecia zmienna automatycznie się ustala. Układ ten posiada dwa składniki, dwie fazy (roztwór i para) i jest, jak wykazano *dwuzmienny*. Jeśli jednak weźmiemy roztwór nasycony, z nadmiarem ciała stałego, znajdziemy, że posiada on w określonej temperaturze określony skład i określone ciśnienie pary. Mamy tutaj dwa składniki, trzy fazy i jeden stopień swobody. A wkońcu, gdy oziębimy nasycony roztwór do temperatury, w której obok soli wydzielać się zaczyna także lód, dostajemy układ z czterema fazami, który jest już *niezmienny*. Okazuje się zatem, że im więcej mamy faz przy tej samej liczbie składników, tem bardziej ograniczona jest możliwość zmiany warunków. Gdy liczba faz równa się liczbie składników, układ jest *dwuzmienny*; gdy liczba faz przewyższa liczbę składników o jeden, układ jest *jednozmenny*; gdy liczba faz przewyższa liczbę składników o dwa, układ jest *niezmienny*, i wogóle:

$$\text{Fazy} + \text{stopnie swobody} = \text{składniki} + 2.$$

Prawo, którego powyższe równanie jest najbardziej zwartym wyrazem, znane jest jako *reguła faz* i sformułowane zostało po raz pierwszy przez Willard'a Gibbs'a, profesora uniwersytetu w Yale. Stosuje się ono bez różnicy do równowag fizycznych i chemicznych, nie może być jednak stosowane do rozważań ani cząsteczek, ani atomów.

W ten sposób formalne podobieństwo między zjawiskami dysocjacji węglanu wapniowego i innych związków z jednej strony, a zachowaniem się cieczy w zetknięciu z parą z drugiej strony, wynika prosto z faktu, że w obu wypadkach liczba faz przewyższa liczbę składników o jeden. Znajdziemy, że stosuje się to we *wszystkich* przypadkach, w których każdej z temperatur odpowiada stała prężność dysocjacji. Przypadek taki ilustruje np. rozkładający się wodzian. Układ składa się z fazy gazowej (para wodna) i dwu faz stałych (wodzian i substancja bezwodna, lub wodzian niższy). Posiada on trzy fazy i dwa składniki (woda i substancja bezwodna), jest więc *jednozmenny*.

Gdy mamy punkt przejścia, to znaczy temperaturę, w której jedynie tylko może współistnieć kilka różnych stanów skupienia pewnej substancji (str. 135), układ jest zawsze *niezmienny*. Np. lód, woda i para wodna współistnieją w punkcie topnienia lodu (ryc. 97 str. 190); trzy fazy i jeden składnik. Albo, w 96° współistnieją dwie stałe postaci siarki, obok pary siarki. W tych przypadkach zmiana, zachodząca w punkcie przejścia, jest czysto fizyczna. Analogiczne przypadki, w których mamy przemianę chemiczną, są również pospolite. Dziesięciowodny siarczan sodowy (ryc. 92, str. 182) rozkłada się powyżej 32,4°. W tej temperaturze dziesięciowodna i bezwodna sól, współistnieją obok nasyconego roztworu i pary wodnej: cztery fazy i dwa składniki. Układ jest więc *niezmienny*.

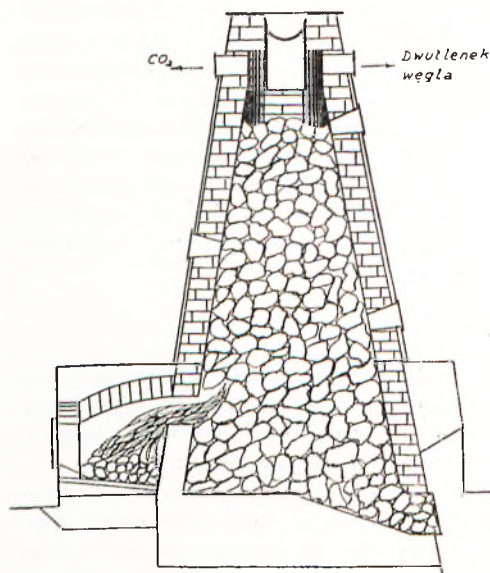
Musimy tu zauważyć, że w pewnych układach powstaje niejaka trudność co do ścisłego znaczenia słowa »składnik niezależny«. Trudności tej nie możemy tutaj omawiać z braku miejsca i odsyłamy studenta do szerzej omawianych dzieł, jak Findlay'a *The Phase Rule and its Applications* (Longmans Green and Co)<sup>1)</sup>. Wystarczy nadmienić, że, o ile analiza złożonego układu prowadzi nas do poprawnej liczby niezależnych składników, o tyle znów istnieje często pewna dowolność wyboru tej liczby spośród substancji obecnych w różnych fazach.

**Tlenek wapniowy i wodorotlenek.** Czysty *tlenek wapniowy* CaO (*wapno palone*) można otrzymać przez wypalenie czystego marmuru lub kalcytu. Do

<sup>1)</sup> Także po niemiecku: A. Findlay »Phasenlehre«. Lipsk 1925, 2 wyd. (przyp. tłum.).



celów technicznych zamienia się kamień wapienny w wapno palone w piecach, zwanych wapiennikami (ryc. 197). Płomienie i ogrzane gazy spalinowe przechodzą między bryłami wapienia i porywają uwolniony dwutlenek węgla. Gdy ten ostatni ma być użyty w procesie Solvay'a, lub do rafinacji cukru, bierze



Ryc. 197. Wapiennik.

w płomieniu tlenowo-wodorowym, łatwo natomiast topi się i zamienia w parę w łuku elektrycznym. Nie redukuje się sodem ani węglem, chyba w temperaturze łuku elektrycznego.

Gdy naleje się wody na wapno palone, tworzy się *wodorotlenek wapniowy*  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Wytwór jest pulchym proszkiem. Uwalnia się przytem wiele ciepła i część wody zamienia się w parę. Przemiana jest odwracalna i w wysokiej temperaturze wodorotlenek (*wapno gaszone*) ulega odwodnieniu. Wapno palone, powstałe z czystego wapienia, gasi się łatwo i znane jest jako wapno »tłuste«. Wapno »chude« wyrabia się z materiału, zawierającego glinę lub węglan magnezowy. Gasi się ono wolno i często niezupełnie, a użyte na zaprawę, nie twardnieje zadowalająco.

Wodorotlenek wapniowy słabo rozpuszcza się w wodzie (*woda wapienna*), rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury (p. str. 181). Przy swej taniości, substancja ta ma zastosowanie w fabrykach do wszystkich prawie procesów, wymagających zasady i w ten sposób zajmuje między zasadami takie same stanowisko, jak kwas siarkowy między kwasami. Gdzie nie jest wymagana, lub pożądana obecność wielkiej ilości wody, stosuje się zawiesinę stałego wodorotlenku w nasycionym roztworze (»mleko wapienne«), lub nawet w postaci pasty. W takich przypadkach, np. przy wyrobie alkaliów (str. 578),

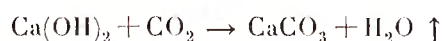
się jako paliwo koks (bezdymny) zamiast węgla. Stosuje się temperaturę niską. Zbyt wysoka temperatura wywołuje reakcję między zanieczyszczeniami wapienia (np. gliną), a wapnem palonym z utworzeniem się topliwych krzemianów, które zalewają pory wapna i utrudniają później gaszenie wodą. Ponieważ przemiana jest odwracalna, więc jeśli dwutlenek węgla przeciąga przez piec (przy 760 mm ciśnienia), potrzebna jest temperatura ponad 900°, by reakcja mogła postępować naprzód (str. 599), jednakże dobry ciąg, któryby usuwał dwutlenek węgla, gdy tylko on powstanie, pozwoliłby na temperaturę niższą.

Czysty tlenek wapniowy jest ciałem białym porowatym. Z trudnością topi się



reakcja zachodzi z tą częścią, która jest w danej chwili w roztworze i postępuje naprzód przy ustawicznym dostosowywaniu się do niej złożonego szeregu równowag. Wapno gaszone służy do wyrobu alkaliów, wapna bielącego (str. 353), zaprawy murarskiej (p. niżej), oczyszczania cukru (Rozdz. XXXVIII), usuwania sierści ze skór w garbarstwie, zmiękczenia wody (p. str. 605) i tynkowania.

**Zaprawa murarska.** Zaprawę murarską wyrabia się przez zmieszanie wapna gaszonego, z trój-, lub czterokrotną objętością piasku i zarobieniu całej masy z wodą na papkę. Po wyparowaniu wody pozostaje materiał porowaty, dosyć kruchy. Poczyna on jednak odrazu twardnieć, pod wpływem działania atmosferycznego dwutlenku węgla na wapno:

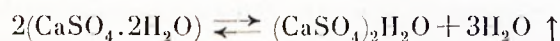


Krystaliczny kalejt ( $\text{CaCO}_3$ ) przylega do ziarn piasku, oplata je i daje sztywną, choć porowatą budowę, wiążącą mocno cegły lub kamienie. Pory ułatwiają przenikanie powietrza do głębiej położonych części i w ten sposób umożliwiają z jednej strony świeży dopływ dwutlenku węgla, potrzebny do podtrzymania reakcji, wyrażonej równaniem, a z drugiej strony sprzyjają w znacznym stopniu tak pożądanemu przewietrzaniu ścian budynku.

**Siarczan wapniowy  $\text{CaSO}_4$ .** Siarczan wapniowy jest bardzo pospolitym minerałem. Występuje on jako *anhydryt*  $\text{CaSO}_4$  w pokładach solnych. *Gips*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , znajduje się masowo i w oddzielnych kryształach (*selenit* ryc. 29 str. 49). *Alabaster* jest to gips drobnokrystaliczny, zabarwiony zawartymi w nim zanieczyszczeniami.

*Gips*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jest najpospolitszą postacią siarczanu wapniowego, powstającą przy strącaniu siarczanu wapniowego. Jest biały i znacznie miększy od kalejtu; tylko nieznacznie rozpuszcza się w wodzie (1:500 w  $18^\circ$ ). Używa się go jako nawozu, do wyrobu gipsu sztukateryjnego i jako głównego składnika przy wyrobie kredy do pisania.

Przy ogrzewaniu, ciśnienie pary wody, jaką gips oddaje, staje się niebawem wyższe od ciśnienia wody atmosferycznej i związek zaczyna się rozkładać:



Pozostały półwodzian (*gips sztukateryjny*), daje znacznie niższe ciśnienie pary wodnej i jest trwalszy. Otrzymuje się go w wielkich ilościach przez ogrzewanie gipsu w piecach. Po zwilżeniu wodą twardnieje on w ciągu około pół godziny na stałą masę gipsu zwykłego. Temperatura przy wyrobie gipsu sztukateryjnego nie może przekraczać  $125^\circ$ , aby nie rozłożył się półwodzian, t. zn. gips nie uległ »przepaleniu«, które utrudnia wiązanie wody, polegające po prostu na odwróceniu reakcji, podanej w przytoczonym wyżej równaniu.

Gips sztukateryjny podczas wiązania wody pęcznieje nieco, wypełnia całkowicie każdy szczegół formy i dopasowuje się ściśle do kształtów przedmiotu, na który został wylany. Służy do wyrobu odlewów i na bandaże chi-

rurgiczne, gdzie ruchome części muszą być silnie osadzone na miejscu. Sztukaterje wyrabia się, dodając do gipsu kleju zamiast wody.

W celu otrzymania odlewów gładkich, nieporowatych, zaprawia się je parafiną, która wypełnia pory. Doskonale imitacje brązu i innych odlewów metalowych, wytwarza się przez nacieranie odlewów gipsowych sproszkowanymi metalami.

**Co wywołuje twardość wody.** Wszystkie naturalne wody z wyjątkiem deszczówki, która jest »miękką«, zawierają sole wapniowe i magnezowe w roztworze i są w większym lub mniejszym stopniu »twarde«. Sole te rozpuszcza woda, przepływając przez ziemię.

Choć wapień jest bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie czystej (0.013g w litrze), jednakże, reagując z kwasem węglowym, zawartym we wszystkich wodach naturalnych, daje *kwaśny węglan wapniowy*, około 30 razy łatwiej rozpuszczalny w warunkach ciśnienia atmosferycznego:



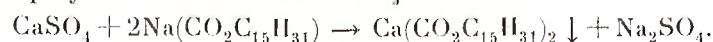
Reakcje te ulegają odwróceniu przy zagotowaniu wody. Dwutlenek węgla uchodzi z roztworu, kwas węglowy rozkłada się, a kwaśny węglan wapniowy wytwarza normalny węglan wapniowy, którego znaczna część od razu się strąca. Węglan żelazawy utrzymuje się w roztworze także jako kwaśny węglan  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  i po zagotowaniu osadza się jako węglan. Te dwa kwaśne węglany stanowią *twardość przemijającą*. Z rozkładu ich powstaje kamień kotłowy.

Siarczany wapnia (rozpuszczalność 2g w litrze) i magnezu (bardzo łatwo rozpuszczalny) znajdują się też zwykle w wodach naturalnych. Sole te podczas gotowania nie zmieniają się i wraz z węglanem magnezowym (rozp. 1g na 1l) i węglanem wapniowym (rozp. 0.013g na 1l) dają *trwałą twardość* wody.

**Skutki twardości wody.** Przy użyciu wody twardej do kotłów parowych, sole zawarte w wodzie nie uchodzą oczywiście z parą wodną, lecz gromadzą się w miarę wprowadzania świeżej wody i odciągania pary. Z czasem osadzają się na rurach kotła grube pokłady kamienia kotłowego, utrudniając przechodzenie ciepła z metalu do wody. 0.6 cm kamienia kotłowego wywołuje wzrost kosztów paliwa o 50%. Żelazo ogrzewa się ponadto do temperatur wyższych i może się nawet rozpaść do czerwonoci. Następstwem tego będzie o wiele szybsze wiązanie tlenu od strony zewnętrznej, a uwalnianie wodoru z wody (str. 107) od strony wewnętrznej, przy tworzeniu się w obu przypadkach  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . W ten sposób skraca się żywot kotła. Poza to, jeśli się nie zapobiega powstawaniu kamienia kotłowego, lub nie usuwa się go, kocioł może wybuchnąć i wyrządzić wielkie szkody.

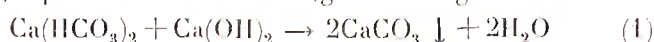
Gdy używa się twardej wody do prania w gospodarstwie domowym lub pralniach, trzeba wiele mydła rozpuścić, zanim wytworzy się potrzebna piana. Mydło, które składa się z mieszaniny soli sodowych kilku kwasów organicznych, jak kwasu palmitowego  $\text{HCO}_2\text{C}_{15}\text{H}_{31}$  (p. rozdz. XXI),

reaguje wymiennie z solami wapnia i magnezu, dając palmityniany i t. p. tych metali. Sole te są nierozpuszczalne i tworzą serowaty osad. Z palmitynianem sodowym naprzykład zachodzi taka reakcja:



Trwały roztwór mydła potrzebny do prania, zaczyna się tworzyć wtedy dopiero, gdy wszystkie sole wywołujące twardość, ulegną rozkładowi. Wywołana tem strata jest często znaczna i kosztowna.

**Zmiękczenie wody twardej.** Przemieszczając twardość, usuwa się na wielką skalę przez dodanie wapnia gaszonego, ściśle w ilości, wskazanej analizą wody, i przez mieszanie w ciągu dłuższego czasu:

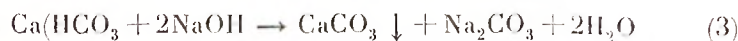


Kwaśny węglan zobojętnia się, a węglan, który opada, usuwa się przez filtrowanie.

Twardość trwała nie ulega wpływowi wapnia gaszonego. Usuwa się ją przez dodanie w odpowiednim stosunku węglanu sodowego:



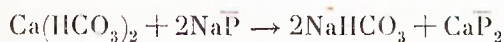
Gdy występują oba rodzaje twardości, można zastosować techniczną sodę żrącą (wodorotlenek sodowy). Zobojętnia ona kwaśny węglan, strącając  $\text{CaCO}_3$ :



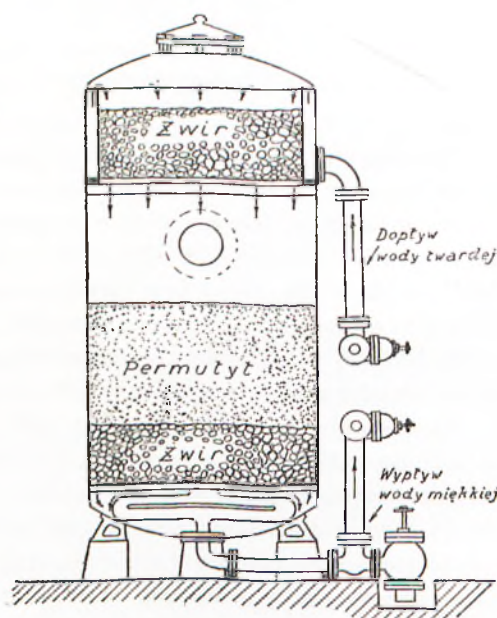
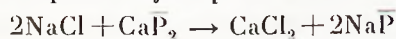
i wytwarzając węglan sodowy, który reaguje z kolei według równania (2).

Zamiast tego, mogą być zastosowane działania, wskazane w równaniach (1) i (2), oba równocześnie (proces Porter-Clark'a).

Według nowego *procesu permutytowego* (ryc. 198) wodę przesącza się poprostu przez sztuczny glinokrzemian sodowy (permutyt), dostarczany w postaci ziarnistego materiału. Wapń i t. p. zawarty w wodzie, ulega wymianie na sól, który jest nieszkodliwy. Jeśli użyjemy dla permutytu skróconego wzoru  $\text{NaP}$ , możemy napisać równanie w następujący sposób:



Po dwunastu godzinach używania, zalewa się permutyt 10%-owym roztworem soli kuchennej i pozostawia w spokoju na dalsze 12 godzin, poczem jest ponownie zdolny do użytku:



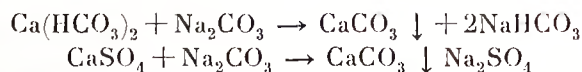
Ryc. 198. Proces permutytowy zmiękczenia wody.



Zużywa się tu jedynie sól kuchenna, która jest tania, a roztwór chlorku wapniowego odrzuca się. Permutyt usuwa magnez, żelazo, mangan i inne pierwiastki w ten sposób, jak wapń. Trwałość jednego ładunku permutytowego ma wynosić podobno przeszło dwadzieścia lat.

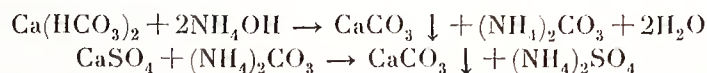
**Twarda woda w pralni.** Jak widzieliśmy, str. 604), mydło będzie wprowadzić zmiękczać wodę, lecz strącające się sole wapniowe i magnezowe kwasów, zawartych w mydle, są lepkie i brudzą bieliznę, przeznaczoną do prania. Inne substancje zmiękczające wodę, nie tylko nie dają lepkich osadów, lecz są także o wiele tańsze, wobec czego dąży się do tego, by stosować je powszechnie. Użycie wapna gaszonego na małą skalę jest niepraktyczne.

Sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dodaje się, by wyeliminować oba rodzaje twardości:



Drobne ilości soli sodowych, które pozostają w roztworze, nie mają wpływu na mydło.

Używany w gospodarstwie domowym amoniak  $\text{NH}_4\text{OH}$ , działa podobnie jak wodorotlenek sodowy (str. 605):



z tą różnicą, że nie strąca jonu-magnezowego (rozd. XLII).

Jeśli się doda boraksu  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (str. 552) ulega on hydrolizie, a powstający wodorotlenek sodowy, działa, jak wyżej opisano.

Mniemanie o bielącym działaniu boraksu lub sody jest błędnem; sole te zapobiegają jedynie płamieniu, jakie może wywołać żelazo, zawarte w wodzie. Strącają one prosto żelazo (obecne jako  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ), które prawie wszystkie wody zawierają, w postaci  $\text{FeCO}_3$ , z nim włoży się bieliznę do wody. Osad tem łatwo usunąć przez płókanie, natomiast palmitynian i t. p. żelaza, wydzielony z mydła, jest lepki i przylega mocno do tkaniny. Później utlenia się go w powietrzu na uwodniony tlenek żelazowy (rdza), brunatnoczerwony.

Oczywiście że soda i boraks, jeśli mają należycie spełnić swe zadania, muszą się całkowicie rozpuścić i wytworzyć osad  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  i t. d., z nim się wprowadzi mydło lub bieliznę. Jeśli rozpuszcza się mydło przed dodaniem sody lub równocześnie ze sodą, bierze ono udział w wytwarzaniu osadu i powstają wtedy lepkie cząstki, złożone z soli żelazowych i wapniowych kwasów tłuszczowych.

**Inne sole wapnia.** Wapno bielące  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (str. 353), kwaśny siarczyn wapniowy (str. 39) i fosforany wapnia (str. 39) były już omawiane. Była także już poprzednio wzmianka o hydrolizie siarczku wapniowego w roztworze (str. 388). Roztwór tej soli jest używany do usuwania zbytecznych włosów,



gdyż substancje białkowate, zawarte we włosach i wełnie, ulegają rozkładowi i rozpuszczeniu pod działaniem roztworów alkalicznych, podobnych do tego, który tutaj powstaje.

Zwyczajny siarczek wapniowy, świeci w ciemności, jeśli poprzednio wystawiony był na światło słoneczne. Siarczek barowy zachowuje się w ten sam sposób. Dlatego substancyj tych używa się do wyrobu *farb świecących*. Zachowanie powyższe zawdzięczają one niewątpliwie obecności śladów związków wanadu i bizmutu, ponieważ po starannem oczyszczeniu tracą zdolności świecenia.

Zastosowanie *krzemianu wapniowego*  $\text{CaSiO}_3$  w przemyśle szklarskim było już opisane.

*Szczawian* wapniowy  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  można zauważyć przy pomocy mikroskopu w komórkach wielu roślin. Ponieważ jest to sól najtrudniej rozpuszczalna wśród zwykłych soli wapniowych, tworzenie się osadu tej soli służy jako *reakcja rozpoznawcza* na jony wapniowe.

Wyrób *węglika wapniowego*  $\text{CaC}_2$  w piecu elektrycznym był opisany w jednym z rozdziałów poprzednich (str. 512).

Strukturalny wzór węglika wapniowego jest ważny, gdyż nie tylko wyjaśnia chemiczne zachowanie się substancji, lecz także tłumaczy pozornie nienormalne wartościowości składnikowych pierwiastków tego związku. Budowa węglika wapniowego pozostaje w oczywistym związku z acetylenem  $\text{C}_2\text{H}_2$ , gdyż ten właśnie gaz wywiązuje się przy działaniu wody na węgiel wapniowy. Acetylen posiada wzór  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ , wobec czego węglikowi wapnia należy

przypisać wzór  $\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ ||| \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ , w którym dwuwartościowy atom wapnia zastępuje atomy wodoru.

W pewnym znaczeniu można uważać acetylen za niezmiernie słaby kwas, a węgiel wapniowy za sól tego kwasu, łatwo hydrolizującą. Podobnie metan, choć nie wykazuje wcale zwykłych własności kwasu (p. str. 295) daje sole, ulegające łatwo hydrolizie, jak węgiel glinowy  $\text{Al}_3\text{C}_3$ . Nawet azotki, jak np.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  można uważać za sole, wyprowadzające się od niezwykle słabego kwasu  $\text{NH}_3$ , a tlenki pojmować jako sole niezmiernie słabego kwasu  $\text{H}_2\text{O}$  (str. 294).

**Cyanoamid wapniowy**  $\text{CaCN}_2$ . Węgiel wapniowy, pochłania przy mocnym ogrzewaniu azot, dając mieszaninę cyanoamidu wapniowego i węgla (azotniak):



Węgiel poddaje się sproszkowaniu i umieszcza w piecach cylindrycznych (ryc. 199) o pojemności 300 — 450 kg. Ciepło (800°—1000°) wytwarza się, przepuszczając prąd elektryczny przez ciekłą sztabkę węgla, osadzoną wzdłuż osi walca. Rura, otaczająca sztabkę, oraz inne przegrody są z tektury, która przepala się i zostawia otwory, umożliwiając dostęp azotowi. Ten ostatni otrzymuje się przez frakcjonowanie ciekłego powietrza i wprowadza się go do cylindrów pod ciśnieniem. Po 35 godzinach azot przestaje się absorbować. Otrzymany wytwór po oziębieniu proszkuje się.

Cyanoamid wapniowy wyrabia się obecnie w wielkich ilościach przy wo-

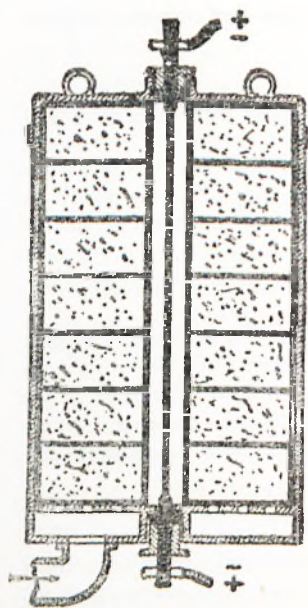
dopadach Niagary (Ontario), w Odda (Norwegja), w Chorzowie na Śląsku i oddaje do użytku rolnictwa jako *nawóz sztuczny*. Jest on także cennym źródłem amonjaku, a podczas Wielkiej Wojny miał rozległe zastosowanie przy fabrykacji *materiałów wybuchowych*. Pod działaniem gorącej wody cyjanoamid rozkłada się w następujący sposób:



W praktyce, ładuje się azotniak do autoklawu, zawierającego wodę. Zanieczyszczenia jak wolny węgiel wapniowy i fosforek wapniowy, ulegają bezwzłocznemu rozkładowi, a wywiązane gazy uchodzą swobodnie. Drobnie ilości alkaliów ułatwiają wywiązanie się amonjaku i zapobiegają powstawaniu złożonych związków azotu. Następnie autoklaw zamyka się i wprowadza do wnętrza parę wodną, póki nie wzrośnie ciśnienie do 3—4 atmosfer. Ciepło uwalniane przy rozkładzie cyjanoamidu, wystarcza do doprowadzenia reakcji szybko do końca. Oddawany amonjak pochłania się w wodzie, lub przemienia się bezpośrednio w siarczan amonowy. Gdy gaz przestanie się już wydzielać, przedmuchuje się ciecz w autoklawie parą wodną, aby usunąć resztki amonjaku, pozostałego jeszcze w roztworze.

Wytwórczość fabryk cyjanoamidowych w 1920 przekraczała 1.750.000 ton azotniaku.

Azotniak stopiony z węglanem sodowym, daje *cyjanek sodowy*  $\text{NaCN}$ , służący do ekstrakcji złota (Rozdz. XLVI).



Ryc. 199.  
Fabrykacja azotniaku.

**Jon-wapniowy  $\text{Ca}^{++}$ . Reakcje analityczne.** Wapń w stanie jonowym jest bezbarwny. Jest on dwuwartościowy i łączy się z jonami ujemnymi. Wiele tak powstałych soli w większym lub mniejszym stopniu rozpuszcza się w wodzie. Na nierozpuszczalności węglanu, fosforanu i szczawianu (wapniowego), opierają się reakcje rozpoznawcze jonu-wapniowego, stosowane w analizie jakościowej (rozdz. LI). Obecność pierwiastka najłatwiej stwierdzić po ceglasto-czerwonej barwie, jakiej jego związki użyczają płomieniowi bunsenowskiemu i po dwóch pasmach — czerwonym i zielonym — widzialnych przez spektroskop (str. 583).

#### STRONT Sr.

Związki strontu podobne są do związków wapnia zarówno pod względem własności fizycznych, jak i zachowania chemicznego.

**Występowanie.** Węgiel strontu  $\text{SrCO}_3$  znajduje się jako *stronejanit* (Strontian, wieś w Argyleshire) i jest izomorficzny z aragonitem. Siarczan, *celestyn*

$\text{SrSO}_4$ , jest związkiem bardziej od poprzedniego rozpowszechnionym. Tworzy kryształy rombowe, izomorficzne z anhydrytem, zabarwione zwykle na niebiesko i towarzyszy rodzimej siarce na Sycylii. Metal uzyskać można przez elektrolizę stopionego chlorku.

**Związki strontu.** Wszystkie pospolite sole (chlerek, azotan i t. d.) wyrabia się z węglanu i siarczanu naturalnego. Pierwszy można bezpośrednio rozpuszczać w kwasach, drugi trzeba przedtem zredukować węglem na siarczek.

*Jon-stroniowy*  $\text{Sr}^{++}$  jest dwuwartościowy i daje nierozpuszczalne związki z jodem-węglanowym, siarczanowym i szczawianowym. Obecność strontu poznaje się po karminowo-czerwonej barwie, którą związki jego nadają płomieniowi bunzenowskiemu (p. także str. 610). Widmo strontu wykazuje liczne pasma czerwone i jedną bardzo charakterystyczną linię niebieską. Soli strontowych, np. azotanu, używa się do wytwarzania czerwonych ogni sztucznych i światel sygnałowych.

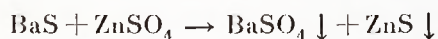
#### B A R Ba.

Własności fizyczne i chemiczne związków baru przypominają również związki wapnia.

**Występowanie.** Podobnie do strontu, bar występuje pod postacią węglanu, *witerytu*  $\text{BaCO}_3$ , o kryształach rombowych, izomorficznych z aragonitem i siarczanu  $\text{BaSO}_4$  — *szpatu ciężkiego*, czyli *barytu* — (gr. βαρύς = ciężki), izomorficznego z anhydrytem. Gęstość siarczanu jest 4,5 podczas gdy innych związków metali lekkich nie przekracza naogół 2,5. Wolny metal, srebrzysto-biały, można otrzymać przez elektrolizę stopionego chlorku.

Związki baru otrzymuje się, działając bezpośrednio kwasami na węglan naturalny, albo redukując w pierw węglem siarczan na siarczek, albo zamieniając węglan na tlenek, a następnie działając na otrzymane wytwory kwasami.

**Związki baru.** Naturalny *siarczan* baru  $\text{BaSO}_4$  jest źródłem wielu innych związków. Strącony siarczan, otrzymany przez dodanie kwasu siarkowego do wodnego wyciągu siarczku barowego, służy do wyrobu białej farby (*«blanc fixe»*), wypełniania papieru kredowego, i niekiedy do fałszowania bieli ołowianej (Rozdz. XLVII). Mieszanina siarczanu barowego i siarczku cynkowego  $\text{ZnS}$ , odpowiednio przyrządzona, zwie się *litopone*:



Litopone jako farba kryje lepiej, niż biel ołowiana, nie czernieje od siarkowodoru jak ta ostatnia i nie jest trująca. Siarczan barowy jest bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i bardzo odporny na działanie wszelkich czynników chemicznych, cokolwiek ropuszcza się w czystym (100%) kwasie siarkowym, a roztwór wydziela kryształy związku cząsteczkowego  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Siarczany wapnia i strontu zachowują się w ten sam sposób. Związki cząsteczkowe rozkładają się po dodaniu dostatecznej ilości wody, dając nierozpuszczalne siarczany.



Tlenek barowy BaO wyrabia się z węglanu. Ostatni jednak wymaga do swego rozkładu znacznie wyższej temperatury, niż węglan wapniowy, gdyż ciśnienie wydzielającego się dwutlenku węgla w równowadze z węglanem, osiąga wartość jednej atmosfery dopiero w 1350°. Wykonanie tej reakcji domaga się zatem odpowiednich warunków. Bardzo skutecznym środkiem jest ogrzewanie ze sproszkowanym węglem drzewnym:



Tlenek łączy się energicznie z wodą na wodorotlenek.

Tlenek, ogrzewany w strumieniu powietrza, lub tlenu, daje *nadtlenek barowy*:  $2\text{BaO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO}_2$ , w postaci zwartej, szarej substancji. Reakcja ta i odwrotna do niej, stanowią podstawę *procesu Brin'a* otrzymywania tlenu z powietrza (str. 71). Powietrze do tej reakcji musi być starannie oczyszczone z dwutlenku węgla i wilgoci (por. str. 590), by uchronić tlenek od zamiany w węglan i wodorotlenek, które nie ulegają rozkładowi w temperaturach stosowanych przy tym procesie.

Uwodniona postać nadtlenku baru wydziela się w postaci krystalicznego osadu, po dodaniu roztworu nadtlenku wodoru do roztworu wodorotlenku barowego:



Skład kryształów wyraża się wzorem  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . W ten sam sposób otrzymać można wodziany nadtlenków strontu i wapnia. We wszystkich tych trzech przypadkach uzyskać można czyste nadtlenki, jako białe proszki, usuwając wodę hydratacji przez lekkie ogrzewanie w *próżni* (por. str. 367). Nadtlenki strontu i wapnia nie tworzą się przez bezpośrednie łączenie się tlenu z tlenkami. Nadtlenek barowy służy do wyrobu nadtlenku wodoru (str. 347).

*Wodorotlenek barowy*  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  jest najłatwiej rozpuszczalnym w wodorotlenków tej grupy, daje zatem najwyższe w tej grupie stężenie jonu-wodorotlenowego. Roztwór znany jest pod nazwą «wody barytovej». Wodorotlenek barowy jest zarazem najtrwalszym z wodorotlenków metali ziem alkalicznych i można go stopić bez rozkładu. Po oziębieniu nasyconego roztworu wodnego, krystalizuje wodzian  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Używa się go często w analizie ilościowej do sporządzania wzorcowych roztworów zasadowych. Roztwory wodorotlenku sodowego lub potasowego, mogą zawierać w różnym stosunku węglany, powstałe pod działaniem dwutlenku węgla z powietrza, skutkiem czego ich reakcja ze wskaźnikami traci na wyrazistości. Przy wodorotlenku barowym jest to niemożliwe, gdyż węglan barowy jest nierozpuszczalny i wytrąca się z roztworu.

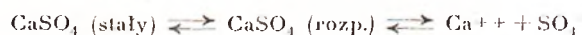
*Jon-barowy* jest jonem bezbarwnym, dwuwartościowym  $\text{Ba}^{++}$ . Szereg jego związków nie rozpuszcza się w wodzie, a siarczan także w rozcieńczonych kwasach. Widmo, wytwarzane przez sole barowe, obfituje w linie zielone i pomarańczowe. Płomień bunsenowski zabarwia się na zielono. Sole barowe mają zatem zastosowanie do wytwarzania zielonych ogni sztucznych i światel sygnałowych.



**Odróżnienie związków wapnia, strontu i baru.** Opisane wyżej reakcje w płomieniu, są najprostszym sposobem wykrycia omawianych pierwiastków.

W roztworach soli wapniowych, strontowych i barowych, jony odpowiednich metali można odróżnić na zasadzie faktu, że roztwór siarczanu wapniowego strąca stront i bar jako siarczany, nie działając na rozcieńczone roztwory soli wapniowych. Podobnie roztwór siarczanu strontowego strąca siarczany barowy, pozostawiając bez zmiany sole dwóch pierwszych metali. Chromian barowy strąca się w obecności kwasu octowego, podczas gdy chromiany strontu i wapnia w tych warunkach nie wydzielają się (por. Rozdz. XLII). Rozpuszczalność innych soli owych metali wykazuje podobne różnice.

Osad  $\text{CaSO}_4$  jest łatwo rozpuszczalny w stężonym kwasie solnym, natomiast  $\text{BaSO}_4$  nie rozpuszcza się. Wyjaśnienie tego faktu znajdziemy, studjując wpływ dodania  $\text{H}^+$  na równowagi rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$ :



Jest rzeczą oczywistą, że jeśli będziemy w stanie zmniejszyć stężenie bądź  $[\text{Ca}^{++}]$ , bądź też  $[\text{SO}_4^{--}]$  w nasyconym roztworze, musi się wówczas rozpuścić więcej  $\text{CaSO}_4$  (str. 247). Otóż dodatek  $\text{H}^+$  w wielkim stężeniu wywołuje reakcję (str. 404).



i w ten sposób obniża  $[\text{SO}_4^{--}]$  znacznie. Wnikając głębiej w reakcję, w której  $\text{CaCO}_3$  przechodzi do roztworu pod działaniem  $\text{CO}_2$  (str. 515) zauważymy, że istotną tego przyczyną jest proces analogiczny:



Dlaczego jednak  $\text{BaSO}_4$  nie rozpuszcza się w ten sam sposób po dodaniu  $\text{HCl}$ ? Z tego powodu, że  $\text{BaSO}_4$  jest tak niezmiernie trudno rozpuszczalny, więc jakkolwiek znaczne byłoby stężenie dodanego  $\text{H}^+$ , wpływ jego będzie całkiem bez znaczenia. Siarczan barowy można rozpuścić w 100%-owym kwasie siarkowym (str. 609), lecz czynnikiem decydującym jest tu tworzenie się związku cząsteczkowego  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Ćwiczenia.** 1. Ułożyć chromiany metali tej rodziny według rozpuszczalności (p. tablicę). Porównać z rozpuszczalnością węglanów, szczawianów i siarczanów.

2. Dlaczego woda wapienna i barytowa mętnieją, jeśli będziemy je trzymać w otwartych flaszkiach?

3. Jaki będzie stosunek dwutlenku azotu i tlenu, powstających przy rozkładzie azotanu wapniowego w  $150^\circ$ ? Jakiego rodzaju będzie różnica między stóskami w  $150^\circ$  i w temperaturze pokojowej (p. str. 481)?

4. W jaki sposób możnaby sprawdzić, że wapno bielące  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  jest solą podwójną (str. 298), nie zaś równocząsteczkową mieszaniną chlorku wapniowego  $\text{CaCl}_2$  i podchlorynu wapniowego  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ?

5. Dlaczego tynk mocno przylega do ściany?

6. Jaka jest procentowa zawartość azotu w azotniaku, przyjmując 100%-wą wydajność zamiiany?

7. Ułożyć równania na działanie palmitynianu sodowego: (a) na kwaśny węglan wapniowy; (b) na siarczan magnezowy.

8. Przy zmiękczeniu wody: (a) co możnaby zarzucić użyciu nadmiaru wapna gaszonego; (b) dlaczego wymagane jest długie mieszanie (str. 605); (c) dlaczego osad musi być usunięty przez filtrowanie?

9. Wyjaśnić dlaczego do zmiękczenia wody stosują niekiedy popiół drzewny i w jaki sposób on działa?

10. Dlaczego fluoryt obniża temperaturę topnienia szlaki?

11. Do nasyconego roztworu siarczanu wapniowego dodano szczawianu amonowego. Sformułować i wyjaśnić zachodzącą tu reakcję, opierając się na danych rozpuszczalności, zamieszczonych w tablicy na okładce książki.

12. Ile hydrolitu (str. 597) na wagę potrzebaby do napełnienia balonu o pojemności 400 m<sup>3</sup> wodorem w 20° i 800 mm?

13. 100 g węglanu wapniowego ogrzano w zamkniętym naczyniu o pojemności 400 litrów do 800°. Zastosować wykres na ryc. 196 do obliczenia, jaki procent CaCO<sub>3</sub> rozłoży się po osiągnięciu równowagi.

14. Czy wywołałoby jaką różnicę, gdyby naczynie w ćwiczeniu 13 było raz wypełnione na początku powietrzem, następnie przy drugim doświadczeniu, wypompowane? Uzasadnić odpowiedź.

15. Ile z podanych niżej materiałów trzeba do usunięcia twardości z 30 m<sup>3</sup> wody, nasyconej siarczanem wapniowym (rozp. 2 g w litrze w 20°): (a) mydło (palmitynian sodowy str. 604); (b) soda krystaliczna (str. 606).

16. Ile amonjaku otrzymać można, przez działanie nadmiarem wody i pary na 1000 kg azotniaku (CaCN<sub>2</sub> + C)?

17. W jaki sposób można odróżnić następujące osady: węglan wapniowy, fosforan wapniowy, siarczan wapniowy, szczawian wapniowy, wodorotlenek wapniowy, fluorek wapniowy?

## ROZDZIAŁ XXXVIII.

### ŻYCIE ROŚLIN. BŁONNIK, SKROBIA I CUKIER.

Chemja metali i ich związków mimo niezmiernej swej doniosłości, może znużyć czytelnika, nie dajacem się tu unikać powtarzaniem. Aby złagodzić tę monotonię, wpleciemy w tekst w pewnych odstępach kilka dodatkowych rozdziałów, omawiających głównie chemję związków węglowych. Jako pierwszy temat podejmiemy: *życie roślin i produkty roślinne*.

Rośliny i zwierzęta mają podobny skład chemiczny. Zawierają one te same pierwiastki w postaci podobnych związków. Różnica występuje jednak ostro, gdy chodzi o pokarmy, z których związki te wytwarzają. Rośliny pobierają materiały proste nieorganiczne, zwierzęta natomiast nie mogą obejść się bez pokarmów, zawierających złożone związki organiczne. Dlatego też główne procesy chemiczne różnią się znacznie w obu grupach.

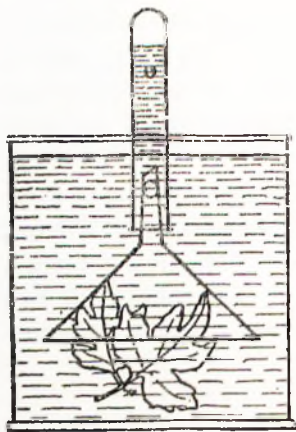
**Sposób odżywiania się roślin.** Ściany komórek, tworzących ciało roślinne, zbudowane są z *blonnika* (celulozy)  $(C_6H_{10}O_5)_y$ . W komórkach, zwłaszcza w pewnych częściach rośliny, znajdują się ziarna *skrobi*  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Substancje te, błonnik i skrobia, różnią się własnościami, choć skład mają ten sam. Sok roślinny zawiera w zmiennych ilościach *cukry*, np. cukier trzcinowy  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , oraz *estry* (oleje roślinne str. 637) i *alkaloidy* (zasady roślinne Rozdz. XLIV), w ilościach jednak znacznie mniejszych. Komórki roślinne zawierają pozatem, jeszcze bardziej złożone substancje, znane jako *białka*. Gluten, kleisty składnik mąki pszennej, jest typowym białkiem. Białka stanowią główne składniki protoplazmy, t. j. półpłynnej materji, wypełniającej każdą czynną komórkę roślinną. Są one głównymi regulatorami życia rośliny. Wszystkie wymienione wyżej substancje zawierają węgiel, wodór i tlen i pokarm musi roślinie dostarczyć przede wszystkim tych pierwiastków, stanowiących przeciętnie przeszło 95% rośliny. Dlatego obok wielkich ilości wody, pobieranej korzeniami, oraz dostatecznej ilości związków azotu, potasu, fosforu i innych pierwiastków, rośliny wymagają jeszcze obfitego dowozu węgla w postaci przyswajalnej. Prawie wszystek ten węgiel pobiera roślina w postaci atmosferycznego bez-

wodnika węglowego. Wnika on przez małe otworki (szparki), skupione głównie na dolnej powierzchni liści.

**Reakcja asymilacji węgla.** Porównanie wzoru bezwodnika węglowego i jakiegokolwiek substancji roślinnej, powiedzmy skrobi ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>, wykazuje odrazu, że ta ostatnia zawiera znacznie mniej tlenu w stosunku do ilości węgla. A zatem przy asymilacji bezwodnika węglowego przez rośliny, związek ten musi ulec redukcji. Istotnie też widzimy, że chlorofil (zielona substancja) łącząc z protoplazmą, zawartą w liściach, działa w ten sposób na bezwodnik węglowy, że wydziela się tlen:



Reakcja ta przebiegać może jedynie w świetle. Stadła, w których z wody i bezwodnika węglowego tworzy się cukier, skrobia i błonnik, nie są jeszcze całkiem jasne. Lecz wydzielenie tlenu łatwo można okazać, umieszczając zieloną roślinę w słoju pod wodą i wystawiając słoje na światło słoneczne (ryc. 200).



Ryc. 200. Uwalnianie tlenu z rośliny na świetle.

Na liściach pojawiają się wkrótce bańki gazu, które stopniowo rosną, wkońcu odrywają się i wypływają nawierzeh. Gaz zapala tlejace drewnko, jest więc czystym tlenem. Wyniki ostatnich badań każą się domyślać następujących faz reakcji:

(1) Kwas węglowy, powstały z wody i bezwodnika węglowego, redukuje się do aldehydu mrówkowego (str. 529), oddając tlen:



(2) Czasteczki aldehydu łączą się momentalnie z sobą, czyli polimeryzują, tworząc proste cukry o wzorze  $C_6H_{12}O_6$ :



(3) Cukry te tracą po czasteczce wody i polimeryzują się dalej na skrobię i błonnik. Reakcje (1) i (2) zostały wykonane w pracowni przy pomocy światła ultrafioletowego. Chlorofil zatem występuje tu w roli uczulacza (senzybilizatora p. str. 518), w którego obecności odpowiednie reakcje mogą zachodzić pod wpływem także widzialnej części światła.

W roślinie zachodzą również reakcje odwrotne np. odbudowa skrobi, utlenianie cukrów i inne. Skrobia, która gromadzi się początkowo w liściach, zamienia się później w cukier, rozpuszczalny w soku roślinnym i w ten sposób może się przedostawać do części roślin, potrzebujących nowego materiału. Dzięki zaś utlenianiu np. cukrów, uwalnia się z powierzchni roślin bezwodnik węglowy.

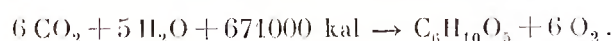
**Termochemja reakcji.** Przy łączeniu się węgla z tlenem, podczas spalania drzewa lub węgla, uwalnia się wiele ciepła. Gdy więc tlen zostaje pobrany



z dwutlenku węgla, musi być dostarczone ciepło lub energia w innej postaci. Podczas tego procesu w roślinie, źródłem energii jest widocznie światło słoneczne, w cieniu bowiem reakcja przebiega o wiele wolniej, a w ciemności ustaje zupełnie.

Potrzebną energję można zmierzyć i wyrazić ją w kalorjach. Otóż energia potrzebna do wytworzenia jednego ciężaru wzorcowego skrobi ( $C_6H_{10}O_5=162$  g) wynosi 671000 kal.

Cały proces może być przedstawiony w jednym równaniu (brutto), bez uwzględnienia stopni pośrednich, z uwidocznieniem tylko substancyj wyjściowych i końcowych:



**Działanie fotochemiczne.** Widzieliśmy, że światło może często działać katalitycznie, np. na mieszaninę wodoru i chloru (str. 217), lub wodny roztwór kwasu podechlorawego (str. 351). Działania te wywołują uwalnianie energii, a odpowiednie reakcje przebiegają w stosownych warunkach samorzutnie (por. str. 235). Z drugiej strony światło (energia promieniasta) może istotnie być pochłaniana w wielkich ilościach, dając wzajemnie reakcję chemiczną, np. rozkład chlorku srebra (str. 229), lub jak wyżej. Niewszystkie długości fal świetlnych, lub, jakby można powiedzieć, niewszystkie barwy światła są jednakowo w danym przypadku aktywne. *Niema jednak żadnego określonego pasa widma, któryby wykazywał szczególniejszą chemiczną aktywność.* W działaniu na chlorek srebra, światło niebieskie i zielone jest bardzo czynne, podczas gdy czerwone jest prawie bez wpływu. O ile natomiast chodzi o działania, w których bierze udział chlorofil, to tu znów światło czerwone i żółte są szczególnie chemicznie czynne, gdy zaś roślina wystawiona zostanie na światło niebieskie (np. przez zasłonięcie jej szkłem niebieskim), przestaje asymilować bezwodnik węglowy z otaczającego powietrza. Chemiczne substancje w siatkówce oka są zdaje się podobne do chlorofilu roślinnego, ponieważ są również najbardziej wrażliwe na światło czerwone i żółte. Inaczej mówiąc, widmo o jednakowym natężeniu we wszystkich częściach, oglądane przez roślinę lub oko ludzkie, wydawałoby się najjaśniejsze w części czerwonej i żółtej, a znaczny pas widma po stronie niebieskiej pozostałby prawie niewidzialny. Natomiast oko, którego aktywną substancją byłby chlorek srebra, byłoby ślepe na czerwoną część widma, niebieską zaś i ultrafioletową jego część widziałoby najjaśniej.

**Błonnik ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>.** Substancja ta, tworząc ściany komórek, stanowi większą część szkieletu roślinnego. Czysty błonnik spotykamy w postaci *bibuly do sączenia i bawełny*. Ostatnia składa się z delikatnych rurkowatych utworów błonnikowych, włókien, których pęki wyrastają z nasion rośliny. *Len* jest również prawie czystym błonnikiem, *drzewo* w znacznym stopniu, a *masa papiernicza* w przeważającej części.

Błonnik reaguje z niewieloma substancjami i dlatego może być stosowany jako bibuła do sączenia. Ulega przemianie chemicznej, jako substancja, zawierająca grupy wodorotlenowe, a więc jako alkohol, dając wartościowe pochodne (materiały wybuchowe i plastyczne), o których dalej będzie mowa (Rozdział XLIV).

**Wyrób papieru.** Papier, jak wyżej wspomniano, jest praktycznie czystym błonnikiem. Wyrabia się go zwykle z mieszaniny włókien bawełnianych lub

lnianych i miazgi papierniczej. Drzewo tnie się na wióry i gotuje z roztworem kwaśnego dwusiarczynu wapniowego  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . *Drzewnik*, który obok błonnika stanowi szkielet drzewa, ulega wylugowaniu. Tak powstałą miazgę, płóce się, rozciera z wodą, by rozdrobnić ją na włókna i wybiela bardzo rozcieńczoną wodą chlorową. Czysty błonnik, obecnie już miazgę papierniczą, wyklóca się z wodą, wylewa na sita, prasuje i suszy. Podczas fabrykacji dodaje się ponadto: kleju, by zapobiec rozlewaniu się atramentu, sproszkowanego gipsu i innych ciał białych (napelnianie), by wypełnić pory między włóknami i uzyskać gładką powierzchnię przy prasowaniu (kalandrowaniu). Ultramaryny (niebieskiej) i innych barwiących proszków dodaje się przy fabrykacji papierów barwnych.

**Inne zastosowania błonnika.** Błonnik rozpuszcza się w gorącym stężonym roztworze chlorku cynkowego. Gdy taki płyn przeciskać następnie przez wąskie otworki do alkoholu, błonnik wydziela się w postaci włókien. Z nich przez zwęglenie otrzymano *włókna węglowe* do żarówek elektrycznych (dziś stosuje się do tego celu przeważnie wolfram, p. Rozdz. L).

Błonnik rozpuszczalny jest także w amonjalkalnym roztworze wodorotlenku miedziowego, skąd wydziela się ponownie po zobojętnieniu rozcieńczonym kwasem siarkowym. Przepuszczając papier lub tkaninę bawełnianą najpierw przez pierwszy płyn, potem przez drugi, otrzymuje się produkt o powierzchni zwartej, *nieprzemakalnej*.

*Sztuczny jedwab* wyrabia się tłocząc roztwór błonnika przez otworki, połączony w cieczy, strącającej błonnik. Jedwab sztuczny można rozmaicie barwić. Połysk jego jest silniejszy niż jedwabiu naturalnego, wytrzymałość jednak mniejsza, zwłaszcza gdy jest wilgotny.

Bawełna zamoczona w stężonym wodorotlenku sodowym, a następnie naciągnięta silnie podczas suszenia, uzyskuje silny połysk i ma wielkie zastosowanie pod nazwą *bawełny merceryzowanej*. Bawełna taka oraz miazga drzewna, traktowania uprzednio ługiem sodowym, łączy się z dwusiarczkiem węgla na t. zw. *wiskozę*. Wiskoza rozpuszcza się w wodzie a przy rozkładzie daje plastyczną odmianę błonnika. Plastyczny błonnik można walcować na przeświecające płytki, wyrabiać z niego kapsle do flaszek, lub tłoczyć przez małe otworki do roztworów soli amonowych, przy czem otrzymuje się inny rodzaj jedwabiu, najwięcej dziś rozpowszechniony.



Rys. 201.  
Ziarna skrobi.

**Skrobia**  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ . — Skrobia znajduje się w roślinach w postaci małych bezbarwnych ziarenek o różnych kształtach zaokrąglonych, rys. 201, łatwo widzialnych pod mikroskopem. Ziarenka skrobi gromadzą się w wielkich ilościach w nasionach zbóż i roślin strączkowych (fasola, groch), oraz innych częściach roślin np. w bulwach ziemniaków. Obecność ich w liściach, gdzie tworzą się pod działaniem światła słonecznego, można stwierdzić bądź przy

pomocy mikroskopu, bądź też *próbą jodową*. Gdy kroplę roztworu jodku potasowego, zabarwionego jodem na brązowo, umieścimy na liściu lub innej części rośliny, ziarna skrobi zabarwiają się na niebiesko (por. str. 5).

**Wyrób skrobi.** — Jeśli mąkę pszenną, która jest w  $\frac{3}{4}$  skrobią, ugniatać będziemy w woreczku muslinowym pod wodą, woda wymywa z mąki ziarna skrobi, nabierając przytem wyglądu mlecznego. Po pewnym czasie skrobia opada na dno, woda zaś oczyszcza się tak, że można ją zlać, nie naruszając osadu skrobi. Na wielką skalę wyrabia się skrobię głównie przez płókanie roztartych ziemniaków (Europa) i kukurydzy (Ameryka) na sitach, poczem zbiera się i suszy biały proszek, osadzony na dnie wody, użytej do płókania.

Skrobia jest w wodzie nierozpuszczalna. Gdy jednak zagotujemy ją z wodą, ziarna skrobi pęcznieją i rozpadają się, aż w końcu powstaje klarowny płyn, nie roztwór jednak, lecz nader delikatna zawiesina. Z małą ilością wody w tych samych warunkach powstaje przejrzysta galareta. Gdy płynną zawiesinę skrobi wlejemy na sączek, większa część skrobi przechodzi przez sączek, jakby tworzyła prawdziwy roztwór. Tego rodzaju układ zwie się *zawiesiną koloidalną* (str. 173). Podobne pseudo-roztwory spotyka się stale, w grupie złożonych związków organicznych. Należą do nich kleje, mydła, soki roślinne i zwierzęce. Nieorganiczne substancje, trudnorozpuszczalne, mogą również występować w postaci takich zawiesin. Opis charakterystycznych własności koloidalnych zawiesin zostanie podany, gdy będzie mowa o mydle (str. 642-5).

Koloidalnej zawiesiny skrobi używają w pralniach do usztywnienia bielejny. Służy ona również do wyrobu glukozy.

Ponieważ błonnik i skrobia nie dadzą się zamienić bez rozkładu w parę, ani też rozpuścić w którymś ze zwykłych rozpuszczalników tak, by powstał roztwór prawdziwy, nie mamy przeto sposobu do wyznaczenia ich ciężaru cząsteczkowego. Musimy poprzestać tu na wzorach empirycznych  $(C_6 H_{10} O_5)_y$  wzgl.  $(C_6 H_{10} O_5)_x$  i przyjąć, że w obu przypadkach cząsteczki są bardzo złożone.

**Glukoza  $C_6 H_{12} O_6$ .** Gdy skrobię gotujemy z wodą, do której dodano kilka kropel kwasu np. solnego, płyn po zabojętnieniu kwasu jest słodki. Po odparowaniu, otrzymuje się kryształy pewnego gatunku cukru, zwanego *glukozą*  $C_6 H_{12} O_6$ . W fabrykach przerywa się odparowywanie przed rozpoczęciem krystalizacji. Produkt sprzedaje się jako syrop do wyrobu cukierków i konserwowania owoców.



Glukoza znana jest również pod nazwą *dekstrozy* i *cukru gronowego*. Występuje np. pod postacią brązowawych kryształów na rodzynkach. Czysta glukoza jest prawie bezbarwna. Redukuje wodorotlenek miedziowy z roztworu Fehlinga (Rozdz. XLV) na tlenek miedziawy.



Produktem pośrednim hydrolizy skrobi jest *dekstryna*, używana jako klejster, czyli klej roślinny. Syrop ziarnisty (z kukurydzy), zawiera 30-40% nierozłożonej dekstryny, 50-60% glukozy, a resztę wody.

**Cukry.** Zwykle cukry dzielimy na 2 grupy. Jest kilka cukrów, posiadających identyczny skład  $C_6H_{12}O_6$ , lecz różne wzory strukturalne a przeto różne własności. Zwiemy je cukrowcami (monosacharydami). Inne cukry, o 2 razy większej zawartości węgla, o wzorze  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , zwiemy dwucukrowcami (bisacharydami). Najważniejsze cukry, należące do wymienionych grup, to:

*Jednocukrowce:* *Glukoza* (dekstroza czyli cukier gronowy)  $C_6H_{12}O_6$ .

*Fruktoza* (cukier owocowy)  $C_6H_{12}O_6$ .

*Dwucukrowce:* *Cukier trzciniowy* (cukier buraczany, sacharoza)  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

*Maltoza* (tworzy się pod działaniem słoju na skrobię)  
 $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

*Laktoza* (cukier mleczny, występuje tylko u zwierząt)  
 $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

**Węglowodany.** Ponieważ błonnik, skrobia i cukry, mogą przechodzić jedne w drugie, grupujemy je razem pod nazwą *węglowodanów*. Nazwa ta wyraża, że zawierają one wodór i tlen w stosunku, występującym w wodzie. W tym więc znaczeniu są one wodzianami węgla. Pod działaniem środków odwadniających, np. stężonego kwasu siarkowego, (str. 403) pozostaje z nich czarna masa węgla.

**Cukier trzciniowy czyli sacharoza  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .** Trzcina cukrowa i buraki cukrowe wytwarzają niezwykle duże ilości cukru trzciniowego, używanego zwykle w życiu codziennym. Cukier klonowy, otrzymywany z soku drzewa, zawiera także głównie sacharozę.

Trzcina cukrowa tworzy pędy 10-12 stóp wysokie. Sok wyciska się z niej przez zmiżdżenie między żebrowanymi walcami. Otrzymany płyn poddaje się odparowaniu pod niskim ciśnieniem, dzięki czemu wrzenie odbywa się w temperaturze stosunkowo niskiej (około 65°). Przez to unika się rozkładu pewnej części cukru, który zaszedłby w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Po oziębieniu, otrzymanego przez odparowanie syropu, cukier krystalizuje, poczem oddziela się go na wirówkach od cieczy. Tak otrzymane kryształy cukru są barwy brązowej. W rafinerjach rozpuszcza się je w małej ilości wody, a roztwór przepuszcza przez wieżę, napełnioną węglem kostnym, absorbującym substancje barwiące. Potem roztwór odparowuje się ponownie i poddaje krystalizacji. Cukier rafinowany posiada odcień cokolwiek żółtawy. By go wybielić, dodaje się do cukru nieco ultramaryny. Tak uzyskany biały wygląd, uchodzi powszechnie za oznakę czystości cukru. Buraki cukrowe, zawierające 16% i więcej cukru trzciniowego, kraje się w płatki i ługuje z nich cukier wodą w tzw. dyluzerach. Sok cukrowy zawiera substancje gumowate w stanie koloidalnym. Ścina się je i osadza przez dodanie mleka



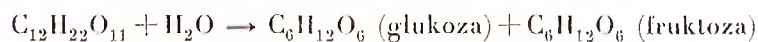
wapiennego i zagotowanie. Nadmiar wapna wytrąca się, przepuszczając przez roztwór strumień bezwodnika węglowego:



Roztwór odbarwia się za pomocą węgla drzewnego (aktywowanego) i odparowuje do krystalizacji, tak samo jak sok z trzciny cukrowej.

**Własności cukru trzcinowego.** Cukier trzcinowy krystalizuje w czworobocznych tabliczkach, których kształt widać doskonale na cukrze lodowatym (fig. 30 str. 50). Cukier trzcinowy topi się w temp. 160°. Roztworu Fehlinga nie redukuje. Ogrzany do 200° zaczyna się rozkładać, tracąc zwolna wodę. Powstaje masa brązowa, rozpuszczalna, zwana *karmelem*, używana do barwienia wódek i zup.

Roztwór cukru trzcinowego, nieco zakwaszony, ulega przy gotowaniu pod katalitycznym działaniem kwasu hydrolyzic, dając mieszaninę dwóch jednocukrowców, glukozy i fruktozy:



Mieszanina glukozy i fruktozy, zwana *cukrem zwinwertowanym*, występuje w wielu słodkich owocach i miodzie. Różne gatunki cukrów, znajdując się razem, utrudniają sobie wzajemnie krystalizację, przez obniżenie temperatury krzepnięcia (str. 190), to też cukier zwinwertowany służy do wyrobu takich gatunków cukierków, które muszą być przez pewien czas miękkie. Z tych samych powodów dodaje się do syropu z cukru trzcinowego octu, soku cytrynowego lub kwasu winowego, gdyż w ten sposób t. j. pod działaniem kwasów powstaje tu nieco cukru zwinwertowanego, co razem tworzy mieszaninę mniej skłonną do krystalizacji (cukier do ciast). Ten sam skutek osiągnąć można przez długotrwałe ogrzewanie.

Działanie kwasu podczas hydrolyzy czyli *inwersji* jest katalityczne, gdyż szybkość inwersji zależy od stężenia jonów wodorowych, które nie zużywają się, czyli stężenie kwasu pozostaje przez cały czas procesu niezmiennione. Dzięki temu można na reakcji cukru trzcinowego oprzeć metodę mierzenia i porównywania mocy kwasów, czyli ich chemicznej aktywności.

**Ćwiczenia.** 1. Jaki wniosek można wyciągnąć co do składu tapioki, sago i ryżu z faktów, że są to produkty roślinne, oraz, że po gotowaniu z wodą i ochłodzeniu dają masę galaretowatą? W jaki sposób możnaby wysnuć wniosek potwierdzić?

2. (a) Dlaczego stężony roztwór cukru wrze w temperaturze znacznie wyżej niż woda? (b) Dlaczego przy odparowywaniu w próżni punkt wrzenia leży niżej?

3. Jaki jest stosunek objętościowy bezwodnika węglowego, zużytego przez roślinę, do tlenu, przez nią wyprodukowanego?

4. Jakie produkty muszą się utworzyć przy spalaniu papieru? Wypisać równanie!

5. Analiza substancji organicznej daje wynik, odpowiadajacy wzorowi empirycznemu  $C_6H_{10}O_5$ . Jak roztrzygnac, czy to jest blonnik czy skrobia? Podac mozliwie najwiecej reakcji odrzniczajacych.

6. W jaki sposob odrznic cukier trzeinyowy od glukozy? Podac wszystkie znane metody.

7. 10g weglowodanu daje przy calkowitem spaleniu w powietrzu 15,43g  $CO_2$  i 5,79g wody. Jaki bedzie jego wzor?

## ROZDZIAŁ XXXIX.

### WZROST ROŚLIN. OSMOZA. NAWOZY SZTUCZNE.

Pomyślny rozwój roślin wymaga odpowiedniego zasobu węgla, wodoru, tlenu, fosforu, potasu, azotu, siarki, wapnia, żelaza i magnezu. Źródłem węgla jest, jak widzieliśmy w rozdziale poprzednim, dwutlenek węgla z powietrza. Woda daje tlen i wodór, wchodząc przez liście, oraz przez korzenie i lodygi. Tlen pobierany jest także bezpośrednio z powietrza. Fosfor, azot i siarka przenikają z gleby do korzeni pod postacią rozpuszczalnych fosforanów, azotanów i siarczanów, a nawet także niekiedy jako amonjak. Potas dostaje się do rośliny zwykle jako węglan lub kwaśny węglan. Wapń i magnez, pobiera roślina jako fosforan, azotan, siarczan, lub kwaśny węglan, żelazo zaś jako wodorotlenek żelazowy ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Obecne są też w wielu roślinach mangan, chlor i krzem. W niektórych gatunkach sole sodowe mogą zająć miejsce potasowych.

Ostatnio wymienione pierwiastki zużywane są w stosunku do istniejącego zapasu w glebie w tak małych ilościach, że niewiele wypadnie mówić o ich znaczeniu. Natomiast azot, fosfor, potas i *wapń*, których dostateczna ilość jest niezbędną dla życia i rozwoju roślin, muszą być dodawane do gleb, odczuwających brak tych pierwiastków. Używa się przeto w olbrzymich ilościach stosownych związków, jako nawozów sztucznych.

Zanim omówimy poszczególne nawozy sztuczne, korzystnie będzie zająć się ogólnem zagadnieniem, w jaki sposób rośliny czerpią pokarm z ziemi.

**Jak roślina się odżywia.** Wspomnieliśmy, że sok roślinny zawiera rozpuszczalne cukry, które wędrują do części, wymagających świeżego materiału do swego wzrostu. Wilgotne ściany włośników rośliny przepuszczają łatwo wodę, której przenikanie do rośliny jest niezbędne do wyrównania strat, poniesionych wskutek parowania przez liście i lodygi. Rozpuszczalne sole, obecne w wodzie gruntowej, przenikają również, choć trudniej i stają się częścią składową soku roślinnego. Jeśli posiadają one dla rośliny wartość odżywczą, reagują, krążąc w roślinie od komórki do komórki, z organicznymi

składnikami tam obecnymi i wytwarzają bardziej złożone związki, niezdolne do przeniknięcia przez ściany graniczne komórek. W ten sposób zostają one na stałe umiejscowione w częściach rosnących. Jeśli nie posiadają dla rośliny wartości odżywczej, obieg ich odbywa się bez zmian.

Przenikanie soli z ziemi gruntowej do rośliny zachodzi dopóty, dopóki sok wewnątrz nie osiągnie tego samego stężenia każdej soli, co roztwór nazewnątrz. Podczas gdy składniki odżywcze, usuwane ze soku podczas jego krążenia po roślinie, mogą ustawicznie wchodzić, by podtrzymać zasób niezbędny do wzrostu, składniki niepożywne osiągają szybko stężenie, odpowiadające równowadze, poczem nie są już dalej wchłaniane.

**Osmoza.** Błony pokrywające ściany komórek i włośników roślinnych, pełnią, jak wyżej widzieliśmy, funkcję organu selektywnego w stosunku do różnych substancyj, przechodzących przez nie. Woda przenikać może przez błony zupełnie swobodnie, rozpuszczone sole przechodzą trudniej, a ruch złożonych substancyj organicznych, jak np. białek, jest całkowicie zablokowany. Od tego selektywnego przepływu materiałów przez błony roślinne zawisło w zupełności życie roślinne. Gdyby błony były łatwo przepuszczalne dla organicznych substancyj, zawartych w soku roślinnym, roślina utraciłaby wkrótce te materiały na rzecz gleby i zginęłaby z wyczerpania.

Selektywny przepływ pewnych składników roztworu przez błonę znany jest pod nazwą *osmozy*. Osmoza i wynikające stąd *ciśnienie osmotyczne* są zjawiskami, które można bardzo dobrze zademonstrować w pracowni przy pomocy roztworu cukru i sztucznej błony, utworzonej ze strąconego żelazoocyjanku miedziowego  $\text{Cu}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Profesor Crum Brown obmyślił urządzenie, które wykazuje w sposób nader dobitny, działanie doskonałej, półprzenikliwej błony. (Doświad. wykładowe). Stężony roztwór azotanu wapniowego wyklóca się z małą ilością fenolu (str. 534) aż do nasycenia tym ostatnim, poczem wlewa się mieszaninę do wysokiego wąskiego cylindra. Fenol wznosi się i wypływa na powierzchnię azotanu wapniowego. Ilość fenolu nie powinna wynosić więcej, niż trzeba do nasycenia cieczy i utworzenia warstwy grubości kilku milimetrów. Na wierzeh nalewa się następnie ostrożnie wody destylowanej, również nasyconej fenolem. Woda po obu stronach warstwy fenolowej jest rozpuszczalna w fenolu, w następstwie czego, rozpuszczając się w nim i dążąc na drugą stronę, może przechodzić przez przegrodę. Azotan wapniowy natomiast, który jest tutaj substancją rozpuszczoną, nie może przechodzić przez fenol, gdyż jest w nim nierozpuszczalny. Jeśli zaznaczymy na zewnętrznej ścianie cylindra dolny poziom warstwy fenolowej zapomocą paska papierowego, zauważymy, obserwując cylinder przez szereg dni, że woda przechodzi przez fenol do roztworu, a warstwa fenolowa podnosi się coraz wyżej, aż w końcu wypływa na wierzeh cieczy.

**Ciśnienie osmotyczne.** Półprzenikliwą błonę do pomiarów ciśnienia osmotycznego otrzymać można, nasycając czysty porowaty słoik roztworem żelazoocyjanku potasowego  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (str. 567) i umieszczając go po oplókaniu wodą w roztworze siarczanu miedziowego. Dyfuzja tej ostatniej substancji do słoika, wytwarza przez podwójną wymianę, błonę nierozpuszczalnego żela-



zoeyjanku miedziowego, zamykającą wszystkie pory w ścianach słoika. Błona ta jest łatwoprzepuszczalna dla cząsteczek wody, nieprzenikliwa natomiast dla cząsteczek cukru, rozpuszczonych w wodzie. Prostsza metoda polega na użyciu t. zw. tutki dyfuzyjnej, kształtu próbówki, sporządzonej z umyślnie spreparowanego pergaminu. Taka tutka nie jest jednak całkowicie nieprzenikliwa dla cząsteczek cukru.

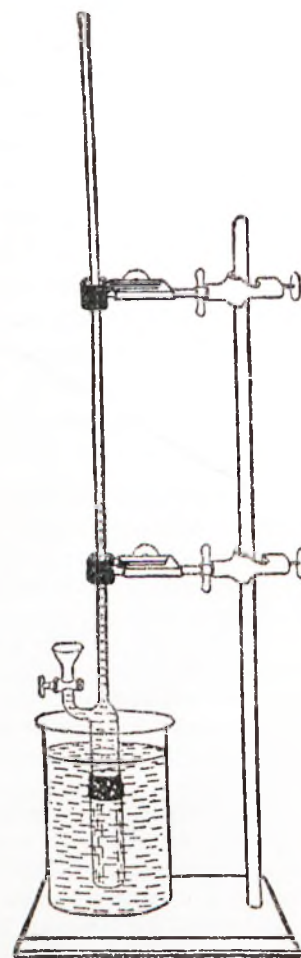
Porowaty słoik lub tutkę dyfuzyjną napełnioną roztworem cukru, łączymy starannie z długą szklaną rurką i wstawiamy do czystej wody (ryc. 202). Znajdziemy wówczas, że poziom wody w rurce stopniowo się podnosi, aż wreszcie, o ile błona pozostanie nienaruszona i istotnie jest nieprzenikliwa dla cukru, ustali się określone ciśnienie hydrostatyczne, przyczem wielkość tego *ciśnienia osmotycznego* zależęć będzie tylko od temperatury i od ułamka gram-cząsteczki cukru w roztworze wewnątrz komórki.

Spreparowanie błony dostatecznie mocnej, posiadającej maximum przenikliwości dla wody, a minimum przenikliwości dla rozpuszczonych w niej substancyj, przedstawia wielkie trudności. Najlepsze błony uzyskać można z pomocą prądu elektrycznego, który powoduje ruch jonów miedziowych w kierunku ściany komórki po jednej stronie i idący naprzeciw ruch jonów żelazocyjanowych po drugiej stronie ściany.

*Wyjaśnienie ciśnienia osmotycznego.* Po wyczerpując omówienie ciśnienia osmotycznego, odsyłamy czytelnika do nowego czesnego podręcznika chemii fizycznej. Możemy tu jednak podać krótkie wyjaśnienie, oparte na hipotezie cząsteczkowej.

Cząsteczki wody w czystej wodzie nazewnątrz komórki, oraz cząsteczki wody i cukru w roztworze wewnątrz komórki, znajdują się wszystkie w ożywionym ruchu (str. 178). Gdy uderzają o błonę, cząsteczki wody mają możność przejścia przez nią, natomiast wszystkie cząsteczki cukru muszą zawrócić. Lecz stężenie cząsteczek wody, zawartych w czystej wodzie nazewnątrz, uderzających o błonę i usiłujących przedostać się do środka komórki jest większe od stężenia cząsteczek wody w roztworze wewnątrz, uderzających również o błonę i usiłujących opuścić komórkę (por. prężność pary str. 185). Wobec tego więcej cząsteczek wody będzie wchodzić do środka komórki, niż opuszczać ją, w następstwie czego poziom cieczy wewnątrz rurki musi się podnieść.

Dlaczego poziom cieczy przestaje się wznosić po osiągnięciu określonej hydrostatycznej wysokości? Ponieważ obecnie, choć nadal istnieje większe



Ryc. 202. Komórka ciśnienia osmotycznego.

stężenie cząsteczek wody w czystej wodzie nazewnątrz, niż w roztworze wewnątrz, cząsteczki wody, usiłujące wejść do komórki, natrafiają na opór ciśnienia hydrostatycznego, podczas gdy cząsteczkom, usiłującym wydostać się nazewnątrz, ciśnienie to pomaga. Mamy tedy po jednej stronie błony więcej cząsteczek z mniejszą szansą przejścia przez błonę, a po drugiej stronie wprowadzie mniej cząsteczek, lecz zato z szansami większemi. Równowaga zostanie osiągnięta oczywiście wówczas, gdy te dwa czynniki nawzajem się zrównoważą.

Student powinien dobrze rozważyć fakt, że cząsteczki cukru nie biorą bezpośredniego udziału w zjawisku ciśnienia osmotycznego. Działalność ich ogranicza się jedynie do zmniejszenia stężenia cząsteczek wody w roztworze wewnątrz komórki. Wszelka substancja rozpuszczona, względem której błona jest w podobny sposób nieprzenikliwa, da taki sam efekt, przyczem ciśnienie osmotyczne w danej temperaturze zależęć będzie tylko od *ułamka cząsteczkowego rozpuszczonej substancji w roztworze*, to znaczy od tego, w jakim stopniu stężenie cząsteczek wody uległo zmniejszeniu (por. znowu, obniżenie prężności pary roztworów, str. 188).

Roztwór, zawierający gramocząsteczkę substancji nieczynnej, rozpuszczona w 1000 g wody, dałby w 20° przy użyciu błony doskonale półprzenikliwej ciśnienie osmotyczne 23,6 atmosfer.

**Ciśnienie osmotyczne i prawa gazowe.** Można wykazać na podstawie termodynamiki, że ciśnienie osmotyczne niezmiernie rozcieńczonego roztworu jest przy pewnych założeniach praktycznie identyczne z ciśnieniem gazowym, jakie substancja rozpuszczona wywierałaby, gdyby rozpuszczalnik został nagle usunięty, a substancja rozpuszczona istniałaby nadal w stanie gazowym w przestrzeni, zajętej poprzednio przez roztwór. Fakt ten, zademonstrowany po raz pierwszy przez Van't Hoffa w 1885, wywołał u wielu chemików przekonanie, że ciśnienie osmotyczne jest analogiczne z ciśnieniem gazowym, i że prawa gazowe dadzą się zasadniczo stosować do roztworów rozcieńczonych. Pogląd ten przyniósł istotnie niezmiernie korzyści w początkowym okresie teoretycznego rozważania własności roztworów. Na nieszczęście jednak rzadko powstrzymywano dążność do analogij, zbyt daleko posuniętych.

Nie można tu dość mocno podkreślić, że ciśnienie osmotyczne nie pozostaje wogóle w żadnym bezpośrednim związku z ciśnieniem gazowym, i że prawdziwe równanie na ciśnienie osmotyczne jest zgoła różne od wszelkiego możliwego równania gazowego. Prawa dla gazu doskonałego przedstawia równanie:  $PV = RT$  (gdzie P wyraża ciśnienie, V objętość, T temperaturę bezwzględną, a R stałą). Równanie na ciśnienie osmotyczne dla roztworu idealnego, po opuszczeniu małej poprawki na ścisłość, można napisać:  $\pi V = -RT \log_e x$  (gdzie  $\pi$  wyraża ciśnienie osmotyczne, V objętość zajmowaną przez gramocząsteczkę rozpuszczalnika, a x ułamek cząsteczkowy rozpuszczalnika w roztworze). Równanie to, jak stwierdzono, redukuje się do równania dla gazu doskonałego, gdy roztwór staje się nieograniczenie rozcieńczony, lecz każdemu przy pewnej znajomości matematyki wiadomo, że dwie funkcje posiadać mogą tę samo graniczną wartość, a mimo to mogą nie być z sobą spokrewnione. Jak wskazano na to w poprzednim ustępie, rozpuszczalnik, a nie substancja rozpuszczona, bierze udział bezpośredni w zjawisku osmotycznego ciśnienia, a wszelka próba dostosowania praw gazowych do roztworów o skończonym stężeniu, bez uwzględnienia rozpuszczalnika, musi napewno doprowadzić do zamieszania.

Według poglądu nowoczesnego, wszelka substancja rozpuszczona w roztworze ciekłym, musi być uważana za istniejącą nie w stanie gazowym, lecz w stanie ciekłym, bez względu na to, jak wielkie będzie jej rozcieńczenie.

**Ciśnienie osmotyczne w życiu roślin.** Ciśnienie osmotyczne studjował pierwszy, botanik Pfeffer w 1877. De Vries (1878) użył do tego samego celu komórek roślinnych. Komórki mieszczą w sobie ciecz, zawierającą różne sole w roztworze, otoczoną warstwą protoplazmatyczną, która wyściela ścianę komórki, lecz do niej silnie nie przylega. Owa warstwa protoplazmatyczna zachowuje się podobnie do niedoskonałej półprzenikliwej błony. Gdy komórki takie umieści się w stężonym roztworze jakiejś substancji, woda przechodzi z wnętrza komórki do roztworu i pod mikroskopem zauważyć można skurczenie się warstwy protoplazmatycznej i odstawanie jej od ściany komórki. Naodwrot, gdy komórki umieści się w czystej wodzie, lub roztworze bardzo rozcieńczonym, woda przechodzi z zewnątrz do wnętrza, warstwa protoplazmatyczna rozciąga się, i następuje napęcznienie komórki, czyli tak zwany turgor.

Ciśnienie osmotyczne posiada zatem wielkie znaczenie w fizjologii roślin. Pomaga nam ono do wyjaśnienia, dlaczego więdnący kwiat, posiadający w swych komórkach roztwór, odżywa po włożeniu do świeżej wody, która wchodzi przez ściany komórek, a wytworzone w ten sposób ciśnienie rozciąga tkanki i usztywnia je. Podobnie tłumaczy się więdnienie roślin, po dodaniu do ziemi zbyt wielkich ilości soli w postaci nawozów sztucznych. W ciele zwierzęcem osmoza odgrywa również wielką rolę.

**Nawozy sztuczne.** Często zdarzają się gleby bądź z natury swej już pozbawione jednego lub więcej potrzebnych roślinie pokarmów, bądź też wyczerpane ciągłymi zbiorami. Każde żniwo usuwa nazawsze część zapasu pokarmów. Uwidocznia to podana niżej tablica, zestawiająca w przybliżeniu ilości azotu, fosforu i potasu, usuwane z ha przy zbiorze buraków cukrowych, trzciny cukrowej i kilku innych uprawnych roślin:

Rodzaj zbioru	Wydajność z ha	Azotu kg	Fosforu kg	Potasu kg
Burak cukrowy.	50 t	34 kg	5,5 kg	74 kg
Trzcina cukrowa	25 t	27 kg	5,5 kg	52 kg
Tytoń . . . . .	1,5 t	68 kg	6,3 kg	150 kg
Kukurydza . . . .	36 hl	50 kg	8,1 kg	18 kg
Pszenica . . . . .	18 hl	36 kg	5,5 kg	12 kg
Owies . . . . .	36 hl	34 kg	5,5 kg	24 kg
Jęczmień . . . . .	27 hl	50 kg	6,3 kg	36 kg
Koniczyna . . . .	5 t	75 kg	7 kg	65 kg

Gdy zapasy ulegną zmniejszeniu, zbiory stają się uboższe. Pozatem potrzebne pierwiastki muszą być obecne w postaci rozpuszczalnej, w przeciwnym bowiem razie nie przenikną do organizmu roślinnego.



Skaleń  $KAlSi_3O_8$  jest pospolitym składnikiem wielu skał, np. granitu (str. 4). Gdy skalny materiał, zawarty w glebie, ulega rozkładowi przez wietrzenie, pod działaniem kwasu węglowego z atmosfery, skaleń daje glinę  $HAlSiO_4$  i rozpuszczalne związki potasu. Są wprawdzie olbrzymie ilości skalenia w glebie, lecz proces wietrzenia jest bardzo powolny, i dlatego w wielu okolicach rolniczych, gleba jest mało zasobna w rozpuszczalne sole potasowe.

Karmienie roli jest tak samo niezbędne jak karmienie bydła, i byłoby równie nierozważne morzyć głodem jedno lub drugie. Nawozy sztuczne stosuje się, by pokryć braki gleby pierwotne lub powstałe z czasem, a dotyczące najważniejszych pierwiastków jak azot, fosfor, potas i wapń. Poza to bezwzględnie należy utrzymywać w glebie dostateczny zapas świeżego materiału organicznego, gdyż inaczej stosowanie nawozów sztucznych, może przynieść więcej szkody, niż pożytku.

Korzyści, płynące z systematycznego używania nawozów sztucznych, wykaże łatwo porównanie przeciętnego zbioru pszenicy w różnych krajach.

Zbiór pszenicy w hl z 1 ha

	1889 — 90	1913
Niemcy . . . . .	17	32
Belgja . . . . .	27	32
Francja . . . . .	15	18
Anglja . . . . .	25	29
Stany Zjednoczone .	11	13

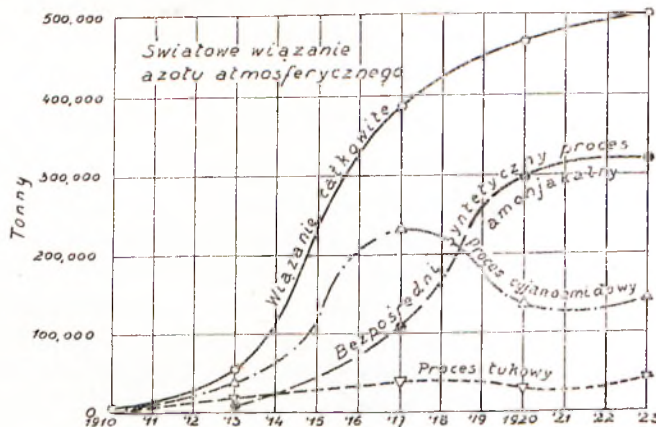
Największy przyrost produkcji wykazują Niemcy, a pochodzi to stąd, że przywóz saletry chilijskiej wzrósł z 55000 ton w 1880, do 747000 ton w 1913. Poza to w Niemczech otrzymuje się dwa razy większy zbiór ziemniaków, jak w Stanach Zjednoczonych z tego samego pola, a mianowicie 201 hl. z ha. zamiast 102 hl. Lecz St. Zjednoczone stosują przeciętnie tylko 25 kg nawozów sztucznych na 1 ha., podczas gdy Europa około 180 kg.

**Azot.** Azotu dostarcza się glebie w postaci azotanu sodowego, guana (str. 476), azotanu wapniowego (str. 484), siarczanu amonowego (str. 464), cyjanamidu wapniowego (str. 607), nawozu bydlęcego lub kłocznego i mielonych kości.

Rozwój metod wiązania azotu, dokonany w ostatnich czasach, posiada olbrzymie znaczenie dla przemysłu nawozów sztucznych, na co wskazaliśmy już przy opisie owych metod (str. 466, 608). Ilości azotu atmosferycznego wiązane rocznie zapomocą różnych metod syntetycznych, przedstawia załączony wykres (ryc. 203), obejmujący lata od 1910 do 1923 włącznie.



Nad każdym hektarem powierzchni ziemskiej unosi się około 85000 ton wolnego azotu atmosferycznego. Rośliny niezdolne są naogół, by z tego zapasu czerpać azot, potrzebny do swego wzrostu, lecz groch, fasola, koniczyna, lubin i inne rośliny strączkowe, posiadają na swych korzeniach kolonie szczególniejszego rodzaju bakteryj, które posiadają zdolność zamiany wolnego azotu w połączenia. W tych brodawkach korzeniowych (ryc. 204), bakterje wytwarzają zrazu substancje białkowe, które później rozkładają się, dając wkońcu kwas azotowy. W ten sposób uprawa koniczyny przynosi nie tylko korzyść samej koniczynie, lecz także użycia glebę pod następny plon. Przykład ten tłumaczy zalety płodozmianu.



Ryc. 203. Rozwój metod wiązania azotu.

Rośliny strączkowe mogą być zebrane z pola lub zaorane. W tym ostatnim przypadku zaopatrują one inne plody w azot i dostarczają humusu (p. niżej), tak bardzo potrzebnego wielu glebom. Doświadczenia w Maryland (St. Zjedn.) wydały 92 hl. ziemniaków z ha. w płodozmianie ze zwykłą koniczyną, w porównaniu z 61 hl. gdy uprawiano nieustannie tylko ziemniaki. Kukurydza w płodozmianie z koniczyną czerwoną w Illinois, dała 50 hl. z ha., zamiast 31 hl., bez płodozmianu.

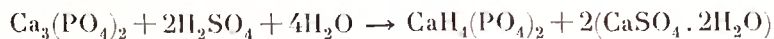


Ryc. 204. Brodawki korzeniowe.

Dobroczynny wpływ bakteryj na uprawę roślin nie ogranicza się do tego szczególnego przypadku. Gleba roi się od bakteryj, które współdziałają przy rozkładzie materji roślinnej i zwierzęcej. Wytwór, stanowi czarna, gumowata materja, zwana humusem. Pewne rodzaje bakteryj zamieniają nierozpuszczalne węglowodany, takie jak błonnik, w substancje prostsze, rozpuszczalne, bezpośrednio zdadne do użytku roślin. Inne gatunki uwalniają azot z substancyj białkowych w postaci amonjaku i związków aminowych (str. 534). Inne znów, utleniają te ostatnie związki na kwas azotowy i azotyny. Jeszcze inne utleniają te ostatnie produkty na kwas azotowy i azotany.

Przyswajanie azotu przez rośliny, odbywa się w rzeczywistości prawie wyłącznie za pośrednictwem rozpuszczalnych azotanów. Wobec tego skoordynowana praca wszystkich wspomnianych wyżej rodzajów bakteryj, jest istotnym momentem w wydatnem zużycowaniu innych nawozów sztucznych, zawierających azot.

**Fosfor.** Naturalny fosforan wapniowy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  jest ortofosforanem wapnia. Znajduje się w dużych pokładach w pld. Karolinie, Florydzie, Tennessee i kilku stanach zachodnich, oraz w Algierze i Tunisie<sup>1)</sup>. Ze względu jednak na nierozpuszczalność, fosforan wapniowy jest dla roślin tylko niezmiernie rozcieńczonym pokarmem fosforowym. Dlatego też stawia się wyżej związek łatwiej rozpuszczalny, jakim jest kwaśny fosforan wapniowy (»superfosfat«)  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ , wytwarzany przez ogrzewanie sproszkowanego naturalnego fosforanu z kwasem siarkowym, zawierającym odpowiednią ilość wody:



Całość zamienia się w suchą mieszaninę, złożoną z kwaśnego fosforanu pierwszorzędowego i gipsu (uwodnionego siarczynu wapniowego). Ten ostatni nie szkodzi użyźniającemu działaniu rozpuszczalnego superfosfatu, wobec czego mieszaninę pakuje się bezpośrednio w worki i sprzedaje jako superfosfat.

Kości dostarczone przez rzeźnię, po uwolnieniu ich od tłuszczu i chrząstki (klej stolarski, żelatyna), dają pozostałość bogatą w fosforan wapniowy. Pozostałość tę traktuje się kwasem siarkowym i zamienia na nawóz sztuczny.

**Potas.** *Popiół drzewny* zawiera wiele węglanu potasowego i z tego powodu używa się go jako nawozu sztucznego. Olbrzymie wodorosty z wybrzeży Pacyfiku zawierają także, jak stwierdzono, niezwykle wysoki odsetek soli potasowych. Bezwzględnie jednak najważniejszym źródłem tego pierwiastka, jest chlorek potasowy, otrzymywany z występujących w przyrodzie pokładów solnych.

Przeciętna roczna produkcja z niemieckich pokładów stassfurekich w dieścioleciu, poprzedzającym wojnę, przekraczała 1.000.000 ton (obliczonych jako  $\text{K}_2\text{O}$ ). Pokłady te stanowiły niemal monopol światowy, przeto brak soli potasowych do nawożenia, dawał się w ciągu wojny silnie w innych krajach odczuwać. Najbardziej wyęczone wysiłki nad rozwinięciem w Stanach Zjednoczonych źródeł pomocniczych (naturalne solanki, kelp, produkty uboczne przemysłu cementowego, cukrowniczego i t. p.) doprowadziły zaledwie do produkcji, wynoszącej 50.000 ton  $\text{K}_2\text{O}$  w 1918. Produkcja ta spadła w 1924 na 23.000 ton, gdy równocześnie niemiecka przekroczyła w tym samym roku o wiele przedwojenną przeciętną normę. Ostatecznie jednak, odstąpienie Alzacji Francji, złamało niemiecki monopol, gdyż w pobliżu Miluzy istnieją bardzo rozległe pokłady soli potasowych, a produkcja na nich oparta, dała w 1924 przeszło 250.000 ton  $\text{K}_2\text{O}$ .

*Chlorek potasowy* występuje w pokładach stassfurekich jako sylwin  $\text{KCl}$ , lecz głównie w połączeniu z chlorkiem magnezu jako karnalit  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Po dodaniu do karnalitu wody, znaczna część chlorku potasowego, o wiele trudniej rozpuszczalnego, niż magnezowy, wydziela się. Całkowita ekstrakcja i oczyszczenie tej soli wymaga szeregu krystalizacyj. Pokłady al-

<sup>1)</sup> W Polsce największe pokłady fosforytów występują w Niezwiskach nad Dniestrem (przyp. tłum.).

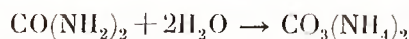
zackie zawierają bardzo mało soli magnezowych, a oddzielenie chlorku potasowego od chlorku sodowego, z którym on jest zmieszany, jest stosunkowo proste.

*Siarczan potasowy* otrzymywany bywa także z pokładów solnych. Używa się go zamiast chlorku potasowego, jako nawozu sztucznego przy pewnych plodach, np. tytoniu. Chlorki topią się naogół w niższych temperaturach niż siarczany, więc obecność chlorku w tytoniu powoduje powstawanie popiołu, który podczas palenia topi się. Jest to oczywiście własność niepożądana, zwłaszcza przy cygarach.

**Wapń.** Wapń jako węglan wapniowy  $\text{CaCO}_3$  jest naturalnym składnikiem wielu gleb. W zetknięciu z wodą, zawierającą kwas węglowy (p. str. 515), daje on roztwór łatwiej rozpuszczalnego kwasnego węglanu  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Inne związki wapnia, stosowane jako nawozy sztuczne, obejmują wapno  $\text{CaO}$  lub  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , fosforan wapniowy i kwaśny fosforan, siarczan wapniowy czyli gips (str. 603) i cyjanamid wapniowy.

**Nawóz stajenny (Obornik).** Jedna tona tego nawozu zawiera około 5 kg azotu (głównie jako mocznik  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  i białko), 2,2 kg kwasu fosforowego i 5 kg potażu. Nawóz miesza się z ziemią tuż przed zasiewami, albo stosuje się go do użyźniania powierzchniowego.

Bakterje w powietrzu i w glebie, współdziałają w przemianach chemicznych nawozu. Mocznik np. ulega hydrolizie na węglan amonowy

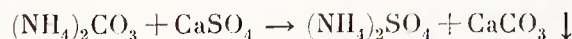


Białka ulegają pod działaniem bakteryj z powietrza przemianie na amonjak. Tworzenie azotanów rzadko zachodzi w nawozie, złożonym w stos, natomiast następuje to przy współdziałaniu bakteryj ziemnych w nawozie rozrzuconym (str. 476).

Związki potasowe przechodzą w kwaśny węglan potasowy  $\text{KHCO}_3$ . Związki fosforu i siarki zamieniają się na rozpuszczalne fosforany i siarczany.

**Nawozy, działające pośrednio.** Niezawsze dodawanie do gleby pewnych substancyj ma na celu ich bezpośrednie zaasymilowanie przez rośliny. Niejednokrotnie większe znaczenie posiadają skutki pośrednie, wywołane obecnością takich substancyj. Jako ilustrację tego punktu przytoczymy pokrótce kilka przypadków, gdy sole wapniowe działają użyźniająco w sposób pośredni.

1. Gipsu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dodaje się do obornika w stosunku 50 kg na tonę. Ta mało rozpuszczalna sól reaguje w ziemi z węglanem amonowym, powstającym przy hydrolizie mocznika, tracąc znacznie trudniej rozpuszczalny węglan wapniowy i pozostawiając w roztworze siarczan amonowy:



Obecnie, siarczan amonowy, jako sól mocnego kwasu ze słabą zasadą, ulega hydrolizie w bardzo nieznacznym stopniu (p. str. 386). Węglan amo-



nowy natomiast, jest solą słabego kwasu i słabej zasady i jest w znacznym stopniu zhydrolizowany. Doprowadziłoby to w nieobecności wielkiego nadmiaru wody do szybkiej utraty amonjaku z nawozu. W istocie też w bliskości składów nawozu daje się uczuwać woń amonjaku. Dodatek gipsu utrwala ten wartościowy składnik w nawozie, zachowując go dla użytku rośliny. Z drugiej strony, dodatek wapna sprzyjałby tu uwalnianiu się amonjaku.

2. Gipsu dodaje się także często do ziem gliniastych, aby zamienić nierozpuszczalne związki potasu w związki łatwiej rozpuszczalne. Wapno i węglan wapniowy stosuje się znowu, by zamienić nierozpuszczalne fosforany żelaza i glinu w łatwiej rozpuszczalne fosforany wapniowe.

3. Niektóre gleby są albo z natury kwaśne, albo stały się takimi skutkiem nadmiernego użycia nawozów siarczanowych. Gleby takie nie sprzyjają rozwojowi roślin. Kwasowość ich można zmniejszyć przez dodatek wapna lub węglanu wapnia, lecz nie gipsu.

4. Sole, szkodliwe dla roślin, jak rozpuszczalne związki magnezu lub sodu, zamienia się przez dodanie wapna, lub węglanu wapniowego w trudniej rozpuszczalne związki, jak wodorotlenek lub węglan magnezu, lub przez dodanie gipsu w związki nieszkodliwe, jak np. siarczan sodowy.

**Adsorbacja w glebach.** Jak widzieliśmy, nawozy sztuczne muszą zawierać pierwiastki, potrzebne roślinie do wzrostu, w postaci rozpuszczalnej. Niepożądane jest jednak stosowanie jako nawozów soli nadmiernie rozpuszczalnych w wodzie, gdyż uległyby one szybkiemu spłókananiu z powierzchni gleby. Traci się również w ten sposób stale wielką część wszystkich nawozów sztucznych. Drobną cząstką gleby posiadają jednak zdolność zachowania substancji, rozpuszczalnych w wodzie gruntowej, dzięki zagęszczeniu i zatrzymaniu ich na swych wilgotnych powierzchniach. Zjawisko to, zwane adsorbacją, posiada duże znaczenie także z innych względów i dlatego zajmujemy się niem szczególnie w dalszych rozdziałach (Rozdz. XL, XLI, XLIV).

*Ćwiczenia.* 1. Daną jest komórka osmotyczna i nieznaną substancję, dla której błona komórki jest doskonale nieprzenikliwa. W jaki sposób można będzie oznaczyć ciężar cząsteczkowy tej substancji?

2. Jaki skutek będzie miało włożenie świeżych kwiatów do wazonu, zawierającego stężony roztwór soli?

3. 100 cm<sup>3</sup> wody po skłóceniu z nadmiarem NaCl i KCl, rozpuszcza w 20° 30 g NaCl i 15 g KCl. W 100° ta sama ilość wody w równowadze z obydwoma ciałami stałymi zawiera 20 g NaCl i 40 g KCl. Na podstawie tych danych obmyśleć metodę oddzielania KCl od NaCl z pokładów alzackich.

4. Użycie siarczanu amonowego, jako nawozu, może wywołać zakwaszenie gleby. Wyjaśnić dlaczego.

5. Jakie trzy pierwiastki są najbardziej w nawozach potrzebne. Którego z nich posiada każdy kraj zapas dostępny i nieograniczony? Jak może ten zapas zużytkować?



6. Jakie cenne składniki gleby traci pewna miejscowość, wywożąc pszenicę, czysty cukier, bawełnę (*a*) oczyszczoną, (*b*) nieczyszczoną, olej bawelniany (Rozdz. XLI)?

7. Wykreślić krzywą ciśnień osmotycznych jako funkcję stężeń, dla roztworów cukru trzcinowego, na podstawie następujących danych w 0°C:  
Gramocząsteczki cukru na litr roztworu:

0,095 0,263 0,517 0,750 1,581 1,929 2,197

Ciśnienie osmotyczne, atm.:

2,23 6,85 14,21 21,87 67,74 100,13 134,84

Narysować na tym samym wykresie krzywą ciśnień osmotycznych, obliczoną na zasadzie praw gazowych. (Innymi słowy przyjąć, że 1 mol cukru trzcinowego w 1 litrze wywierałby w 0° ciśnienie 22,4 atmosfer. Wykreślić z tak otrzymanego punktu prostą do punktu początkowego). Czy zaobserwowana krzywa zgadza się z krzywą obliczoną? Jaki stąd wynika wniosek?

8. 300 cm<sup>3</sup> technicznego szkła wodnego (str. 546), rozpuszczono w takiej samej objętości wody i podzielono roztwór w sześciu małych zlewkach. Do pierwszej zlewki wrzucono kilka kryształów siarczanu miedziowego, do drugiej siarczanu niklu, do trzeciej chlorku kobaltowego, do czwartej chlorku żelazowego, do piątej azotanu ołowianego, do szóstej alunu chromowego (Rozdz. L). Co można zauważyć? Wyjaśnić na zasadzie błon półprzenikliwych i ciśnienia osmotycznego.

9. Jeśli jeden zbiór pszenicy usuwa 36 kg azotu z hektara (str. 617), jakie ilości: (*a*) azotanu sodowego, (*b*) azotanu wapniowego, (*c*) siarczanu amonowego, (*d*) cyjanamidu wapniowego, potrzebne byłyby do teoretycznego pokrycia zapotrzebowania azotu na polu o powierzchni 100 ha?

10. Czy obliczone w poprzednim ćwiczeniu ilości, w praktyce istotnie wystarczyłyby? Jeśli nie, to dlaczego?

11. Ile fosforu zawiera 1 kg »superfosfatu« (str. 620) 90%-go?

12. Jaka jest procentowa zawartość potasu w karnalicie? Wymienić możliwie jak najwięcej powodów, ze względu na które nie używa się karnalitu jako nawozu sztucznego.

## ROZDZIAŁ XL.

### PRODUKTY ROŚLINNE. FERMENTACJA I PALIWA.

Opisawszy chemję życia i wzrostu rośliny, możemy obecnie przystąpić do chemji substancyj pochodzenia roślinnego. Pokarmami zajmiemy się osobno w rozdziale dalszym. W tym rozdziale ograniczymy się do dwu głównych działów, *produktów fermentacji i paliw*.

**Enzymy.** Wszelkiego rodzaju fermentację wywołują bezpośrednio lub pośrednio organizmy zwierzęce, lub roślinne. Z nich najbardziej znanymi są oczywiście *drożdże*.

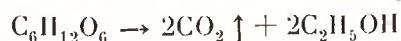
Drożdże należą do niższego rzędu roślin i składają się z drobniotkich komórek. Znaczenie ich polega na tem, że podczas wzrostu i mnożenia się wydzielają one, każda w obrębie własnej komórki drobne ilości dwu bardzo aktywnych chemicznych substancyj, rozpuszczających się w zawartościach komórek. Substancje te znane są jako *zymaza* i *inwertaza* i należą do grupy organicznych materiałów, zwanych *enzymami*. Enzymy wywołują osobliwe przemiany w materiałach organicznych, już samą swoją obecnością (działanie kontaktowe). Przemiany te są *specyficzne*, gdyż każdy enzym działa np. tylko na pewne węglowodany, zachowując się zupełnie obojętnie względem innych.

Aktywne organizmy roślinne można podzielić na trzy grupy, z których każda wydziela odmienne enzymy, ograniczające swą działalność przeważnie do pewnych rodzajów przemian chemicznych. 1. *Grzyby*, rosnąc w roztworze cukru, wyciągu mięsny lub na innych pożywkach, wywołują rozkłady, określone ogólną nazwą *gnicia*. *Pewne bakterje* przyspieszają utlenienie alkoholu na kwas octowy (p. str. 635). Niektóre rozkładają także cukier, wytwarzając, jako jeden z produktów, kwas masłowy lub mlekowy. 3. *Drożdże* (*Saccharomycetes*), rozkładają cukry na alkohol i bezwodnik węglowy.

W ciele znajdują się enzymy, które wywołują jeszcze inne rodzaje przemian chemicznych, np. *pepsyna* (Rozdz. XI.) hydrolizuje białka w żołądku.

**Fermentacja cukrów.** Gdy dodamy drożdży do wodnego roztworu glukozy, czyli cukru gronowego (str. 618), drobnej ilości zymazy, wytwarzanej przez drożdże, wywoła ona stopniowy rozkład cukru. Najbardziej korzystna tempera-

tura leży około 30°. Wkrótce zaczynają się wznosić na powierzchnię bańki dwutlenku węgla. Gaz ten można odprowadzić (ryc. 205) i stwierdzić charakterystyczne jego działanie na wodę wapienną. Równocześnie w miarę znikania cukru w cieczy, gromadzi się *alkohol*  $C_2H_5OH$ :



Ciecz, wydobyta z komórek drożdżowych, pracuje równie dobrze, jak sama roślina.

Drożdże wywołują fermentację fruktozy (str. 618), z tym samym skutkiem, lecz wolniej.

Zymaza nie działa na cukier trzcinowy  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Lecz inwertaza obecna w drożdżach, hydrolizuje cukier trzcinowy w ten sam sposób, jak rozcieńczony kwas, dając cukier zinwertowany (str. 619), który potem rozszczepia zymaza. Drożdże rozkładają więc cukier trzcinowy w roztworze na alkohol i dwutlenek węgla, taksamo jak cukier gro-  
nowy, tylko wolniej.

Przy wyrobie *win* glukoza, zawarta w soku gronowym, ulega fermentacji pod działaniem specjalnych gatunków drożdży, zawsze obecnych na skórkach owocowych.

**Fermentacja skrobi.** Jęczmień, poddany kielkowaniu, a potem osuszony, nazywa się *stodem*. Zawiera on enzym - diastazę (czyli amylazę), która posiada zdolność hydrolizowania skrobi na maltozę  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (str. 618). Maltoza ulega dalej hydrolizie pod działaniem innego enzymu *maltaży* i tworzy się glukoza, którą ostatecznie zymaza rozszczepia na alkohol i dwutlenek węgla.

*Wódki* wyrabia się, traktując w powyższy sposób skrobię ryżową, kukurydzianą lub jęczmienną i poddając następnie destylacji. *Piwo* wyrabia się podobnie z różnych gatunków zboża, szczególnie jęczmienia, z tą jednak różnicą, że nie destyluje się cieczy sfermentowanej.

**Destylacja alkoholu etylowego.** Mieszaniny dwóch cieczy zachowują się przy destylacji w trojaki sposób. Dwa z nich zostały już opisane (str. 204, 526), ilustracją zaś trzeciego jest destylacja mieszaniny *alkoholu* (p. wrz. 78,30°) i *wody* (p. wrz. 100°). W tym przypadku prężność pary pewnej mieszaniny jest wyższa, niż jakiegokolwiek innej mieszaniny i każdego ze składników z osobna. Posiada ona zatem punkt wrzenia niższy, niż jakakolwiek inna mieszanina. W obecnym przypadku zawiera 95,57% alkoholu i 4,53% wody i wrze w 78,15°. Przy destylacji sfermentowanej cieczy, zawierającej wielki odsetek wody, cały alkohol usiłuje przejść najpierw wraz z taką ilością wody, jaka jest potrzebna, by utworzyć mieszaninę, odpowiadającą minimalnemu punktowi wrzenia. Potwarzanie destylacji prowadzi poprostu do coraz zupełniejszego wyeliminowania



Ryc. 205.  
Fermentacja cukru.

wania nadmiaru wody, wykraczającego poza ową ilość (mianowicie 4,43%), przez pozostawienie jej w naczyniu destylacyjnym.

*Alkoholu absolutnego*, wrzącego w 78,3°, nie można otrzymać drogą samej destylacji. Sporządza się go przez dodanie wapna palonego, łączącego się z wodą i oddestylowanie cieczy.

**Alkohol przemysłowy.** Alkohol posiada bardzo rozległe zastosowania, poza datującym się od najdawniejszych czasów używaniem go jako napoju. Służy jako rozpuszczalnik do wyrobu politory i lakierów, oraz do wyrobu materiałów plastycznych, jak celuloid, kolodjum i sztuczny jedwab (Rozdz. XLIV). Oddaje usługi przy oczyszczeniu wielu organicznych produktów naturalnych takich, jak terpentyna i przy wytwarzaniu wielu syntetycznych produktów organicznych, takich jak barwniki. Wchodzi też szybko w użycie jako paliwo, a dzięki bezdymnemu płomieniowi, skuteczności spalania, jest szczególnie pożądanym paliwem dla motorów samolotowych i wogóle spalinowych. Zestawiony alkohol, otrzymywany przez dodanie estrów błonnika, (Rozdz. XLIV), używany bywa obecnie szeroko do gotowania. Inne nowe zastosowanie znalazł alkohol przy katalitycznym wytwarzaniu z niego etylenu do przecinania i spawania (str. 533). Dawniej wiele używany do chłodnic samochodowych, jako środek, zapobiegający zamarzaniu, został dziś przeważnie zastąpiony przez glicerynę i inne organiczne ciecze, trudniej lotne.

Alkohol do celów przemysłowych poddaje się denaturowaniu, czyli robi się go niezdatnym do picia, przez dodanie drobnych ilości benzyny (str. 525), zasad pirydynowych, lub innych organicznych cieczy o przykrym zapachu, nie dających się łatwo usunąć. Rodzaj dodatków denaturacyjnych, zależy od przeznaczenia alkoholu denaturowanego.

Tania produkcja alkoholu przemysłowego staje się możliwa dzięki celowemu zużyciu niektórych odpadkowych materiałów, bogatych w węglowodany. Gdy ceny pożywienia są wysokie, używa się zboża do wyrobu alkoholu tylko wtedy, gdy zbiór uległ jakiemś zepsuciu tak, że nie można go już sprzedać jako materiału pokarmowego. Przy ogrzewaniu trocin i odpadków drzewnych z rozcieńczonym kwasem siarkowym pod ciśnieniem, błonnik zamienia się skutkiem hydrolizy w cukry, podlegające fermentacji (por. str. 617). Obecnie jednak najważniejszym źródłem alkoholu przemysłowego, przynajmniej w Stanach Zjednoczonych, jest melasa. Jeszcze kilka lat temu znalezienie zbytu dla melasy stanowiło dla cukrowni amerykańskich wielce kłopotliwe zagadnienie, lecz w 1924 uzyskano z tego »odpadkowego produktu« w samych tylko Stanach Zjednoczonych blisko 5.000.000 hl alkoholu przemysłowego.

W ostatnich czasach opracowano metody syntetycznego wytwarzania alkoholu, które odegrały niewątpliwie doniosłą rolę w przemyśle przyszłości. I tak np. acetylen  $C_2H_2$ , otrzymywany pod działaniem wody na węgiel wapnia, zamienia się drogą katalitycznego procesu uwadniania w aldehyd octowy  $CH_3CHO$  (str. 529). Zamiany tej najłatwiej dokonać, wprowadzając acetylen do gorącego stężonego kwasu siarkowego lub fosforowego (katalizator), zawierającego rozpuszczoną sól rtęciową, działającą jako przyspieszacz (str. 518):





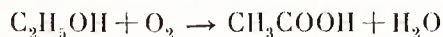
Następne stadium stanowi uwodornienie aldehydu octowego na alkohol. Osiąga się to, prowadząc mieszaninę pary aldehydu i wodoru nad stosownym katalizatorem, jakim jest np. delikatnie rozdrobniony nikiel (por. str. 638).



Inne alkohole otrzymać można podobnymi metodami. Szczególniej zajmujący i cenny nowy proces wytwarzania alkoholu metylowego (metanolu)  $\text{CH}_3\text{OH}$  polega na tem, że mieszaninę wodoru i tlenku węgla, w stosunku objętościowym przynajmniej dwa na jeden, przepuszcza się nad katalizatorem, zawierającym głównie tlenek cynku obok innych tlenków, działających jako przyspieszacze:



**Kwas octowy.** Kwas ten wytwarza się przez częściowe utlenienie alkoholu (str. 530). *Oceł* (surowy kwas octowy) otrzymuje się przez utlenianie alkoholu tlenem atmosferycznym, przy współudziale środka kontaktowego w postaci bakteryj (*bacterium aceti*), lub raczej wydzielanego przez nie enzymu. Rozcieńczony alkohol, w postaci np. »mocnego« jablecznika (sfermentowanego soku jablecznego) ścieka po wiórach, wypełniających beczkę. Na wiórach po uprzednim zwilżeniu ich octem, szczepi się bakterje kwasu octowego. Otwory w ścianach bocznych beczki, pozwalają na swobodny przepływ powietrza. W ten sposób ciecz, rozpostarta na powierzchni wiór, wystawiona zostaje na działanie tlenu atmosferycznego:



Ciecz (ocet), wychodząca przez dno beczki, zawiera od 5 do 15% kwasu octowego, prócz materij barwiących i wonnych, pochodzących z soków owocowych.

Czysty kwas octowy otrzymać można przez wielokrotną destylację octu. Znacznie taniej jednak, uzyskuje się go z produktów suchej destylacji drzewa przy wyrobie węgla drzewnego. Kwasu octowego używa się w wielkich ilościach (ryc. 206) w przemysłach włókienniczych, do wyrobu bieli ołowianej (Rozdz. XLVII) i przy fabrykacji różnych syntetycznych wytworów organicznych (p. np. Rozdz. XLIV).

Czysty (czyli lodowaty) kwas octowy jest cieczą bezbarwną, wrzącą w  $118^\circ$  i krzepnącą w  $16,7^\circ$ . Choć zawiera cztery atomy wodoru w swej cząsteczce, jeden tylko z nich daje się zastąpić metalami. Fakt ten uwydatnia wzór  $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$  lub  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (str. 531). Jest to kwas słaby, jednozasadowy:

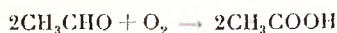


Kwas octowy wyrabia się obecnie w wielkich ilościach metodą syntetyczną przez utlenianie aldehydu octowego, otrzymywanego w sposób wyżej opisany. Tlen atmo-



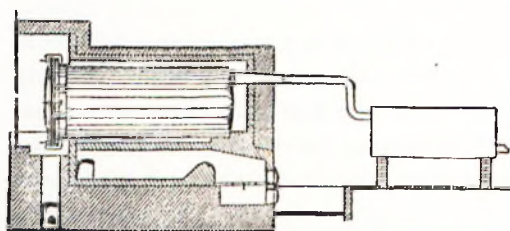
Ryc. 206. Rozdział kwasu octowego w przemyśle.

sferyczny lub czysty, służy jako środek utleniający, a różne sole metaliczne, np. octan manganawy, działają jako katalizatory.



#### P A L I W A .

**Sucha destylacja drzewa.** Jeśli będzie się ogrzewać suche drzewo w żelaznych retortach bez dostępu powietrza, związki zawarte w drzewie ulegają rozkładowi. Wiele węgla pozostaje w postaci *węgla drzewnego*. Pary, które odchodzą (przez rurę po stronie prawej ryc. 207) dają po oziębieniu wiele



Ryc. 207. Destylacja drzewa.

*materjału ciekłego*. Nieskondensowany gaz jest palny i służy do ogrzewania retort lub innych podobnych celów. Twarde drzewo daje w przybliżeniu 26% swego ciężaru węgla drzewnego, 25% gazów i 50% cieczy. Ciecz zawiera kwas octowy (10%), alkohol metylowy  $\text{CH}_3\text{OH}$ , czyli spirytus drzewny (3%), oraz skomplikowaną mieszaninę smolistą, używaną

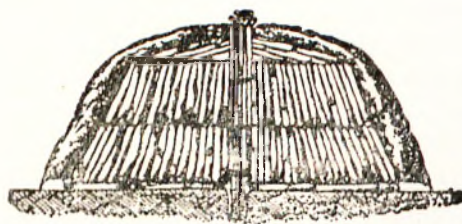
do budowy dróg (10%) wodę (77%) i nieco acetonu (str. 530). Destylat z drzewa żywicznego zawiera ponadto wartościowe ilości terpentyny,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , nienasyconego węglowodoru, używanego szeroko jako rozpuszczalnika. Wydzielone gazy zawierają znaczną ilość azotu pierwotnych białek w postaci amoniaku, rozpuszczonego obecnie w wodzie.

Jeśli pożądanym jest tylko węgiel drzewny, układa się drzewo w stos, (mielerz) przykrywa darnią (ryc. 208) i zapala. Część drzewa spala się, reszta zamienia się w węgiel drzewny, wszystkie zaś wartościowe produkty lotne ulegają zatruciu.

#### Własności węgla drzewnego. Adsorbacja.

Węgiel drzewny zatrzymuje strukturę — zawily układ drobnych komórek — pierwotnego drzewa, a więc posiada powierzchnię olbrzymią w stosunku do ilości tworzącego ją materjału. Powierzchnia ta posiada zdolność pobierania czyli *adsorbowania* gazów, zwłaszcza łatwo ulegających skropleniu. Objętości gazów zaadsorbowanych są wielokrotnie większe od objętości węgla. Węgiel bukszpanowy np. pochłania amonjak (90 obj.), siarkowodór (55 obj.) i tlen (9 obj.).

Adsorbacja jest niezmiernie szybka i w przypadku, gdy powietrze zawiera małą ilość gazu łatwo się kondensującego, praktycznie całkowita. Z tego powodu używa się węgla drzewnego i innych substancyj o silnie rozwiniętej



Ryc. 208. Mielerz.

powierzchni, jako materiałów adsorbujących (adsorbentów) i przy przemyśle (por. żel krzemionkowy, str. 546).

*Gazy trujące*, stosowane np. podczas Wielkiej Wojny ulegają również łatwo adsorpcji przez węgiel drzewny. Dlatego też pochłaniacze przy maskach gazowych zawierają warstwy węgla drzewnego, obok ziarnistego wapna sodowanego i nadmanganianu potasowego, reagujących chemicznie z pewnymi gazami szkodliwymi. W ciągu wojny poczyniono wielkie postępy w kierunku zwiększenia zdolności adsorbcyjnej różnych gatunków węgla drzewnego, przez zmodyfikowanie metod zwęglania, przy czem najbardziej aktywnymi ze wszystkich węgla drzewnych okazały się odmiany gęste, wytwarzane ze skorup orzechów kokosowych i pestek owocowych. Pochłaniacze zaopatrzone w taki węgiel obniżały stężenie wszystkich gazów trujących używanych na wojnie (p. rozdz. XLIV) poniżej granicy niebezpieczeństwa. Trujące dymy nie są jednak dostatecznie pochłaniane. Wyjaśnić to można w sposób podobny do podanego w jednym z poprzednich rozdziałów (str. 397), gdy chodziło o trwałość mgły, wytwarzanej podczas przechodzenia mieszaniny trójtlenku siarki z tlenem przez wodę. Cząsteczki gazu są ożywione tak szybkim ruchem, że muszą niemal napewno przy przejściu przez pochłaniacz zetknąć się z powierzchnią węgla drzewnego i ulec adsorpcji na tej powierzchni, jeśli tylko tworzy je gaz, który się łatwo kondensuje. Rozmiary stałych cząstek dymu są jednak o wiele większe od cząsteczek gazowych, są one przeto stosunkowo nieruchome. Większość ich wobec tego będzie mogła przejść przez kanaliki powietrzne między ziarnami węgla drzewnego, bez zetknięcia się z niemi.

Sproszkowany węgiel drzewny posiada też zdolność wyciągania z cieczy, z którą jest kłócony, rozpuszczonych w niej substancyj i zagęszczania ich na swej powierzchni. Taką samą zdolność adsorbowania substancyj z roztworu posiadają inne materiały rozdrobnione, jak np. cząstki gleby. Sole ulegają naogół tylko częściowej adsorpcji; organiczne substancje ulegają zupełniejszemu usunięciu. Tę własność węgla drzewnego wyzyskuje się przy *oczyszczaniu wody i rafinacji cukru* (str. 618). Węgla drzewnego używa się również do wyrobu prochu strzelniczego, redukcji rud i jako paliwa (bezdymnego).

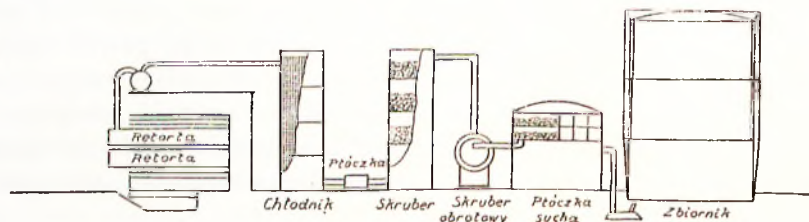
**Węgiel kopalny.** Gdy drzewo pali się przy obfitym dostępie powietrza, wytwarza dwutlenek węgla, wodę, wolny azot i pewne ilości popiołu (tlenki i węglany metali). Co zajdzie, gdy ogrzewać go będziemy bez dostępu powietrza, widzieliśmy wyżej. W przyrodzie zachodzi jednak na wielką skalę przypadek pośredni, powolnego rozkładu materij roślinnych, bez mocnego ogrzania i bez dostępu tlenu. Głina i piasek, a nawet poprostu woda pokrywają roślinność i odcinają dostęp powietrza. W warunkach tych tworzy się antracyt, węgiel kamienny, węgiel brunatny i torf. Mało wiemy o istotnych składnikach węgla kopalnego. Zajmujemy się głównie produktami, otrzymanymi przez ogrzewanie węgla kopalnych w nieobecności powietrza, oraz użyciem jego na opał.



Węgla kopalne z wyjątkiem antracytu dają wielkie, lecz bardzo zmienne ilości materij lotnych; antracyt daje ich bardzo mało. Popiół stanowią mineralne składniki pierwotnych roślin, do których dołączają się w niektórych próbkach materiały skalne. Wybór węgla zależy od celu, do jakiego ma on być użyty. Do wyrobu gazu świetlnego a nawet koksu, wybiera się odmiany, obfitujące w materje lotne. Do wyrobu gazu wodnego (str. 517) stosuje się antracyt lub sam koks.

**Gaz świetlny.** Gazownia (ryc. 209) obejmuje (1) szamotowe retorty, w których ogrzewa się węgiel (od zewnątrz) do  $1300^{\circ}$ , (2) bezpośrednio nad retortami umieszczamy hydraulicz (gruba rura żelazna), w której zbiera się znaczna część mazi, (3) chłodniki i płóczki do chłodzenia, kondensowania i usuwania olejów, (4) skrubery (pionowe i obrotowe), w których amonjak ulega pochłonięciu przez wodę, (5) oczyszczalnik, gdzie uwodniony tlenek żelazowy pochłania siarkowodor i (6) zbiornik, w którym gaz się gromadzi.

Wydajność gazu zmienia się znacznie zależnie od rodzaju użytego węgla. Tonna dobrego węgla gazowego powinna dawać w przybliżeniu  $400 \text{ m}^3$



Ryc. 209. Wyrób gazu świetlnego.

gazu świetlnego, 600 kg koksu, 2,2 kg amonjaku i 50 l. mazi. Średni skład gazu świetlnego przedstawia się następująco: węglowodory nienasycone 4%, tlenek węgla 8%, wodór 50%, metan 29%, etan 3%, dwutlenek węgla 2%, tlen i azot 4%.

Amonjak zamienia się na siarczan amonowy. Mazi używa się przy budowie dróg, jako materiału nie przepuszczającego wody, przy stawianiu domów i wogóle tam, gdzie smoła może znaleźć zastosowanie. Częściej rozdziela się maź przez destylację i inne sposoby, i otrzymuje się wtedy benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$ , naftalen  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  antracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , fenol czyli kwas karbolowy i różne inne wartościowe substancje.

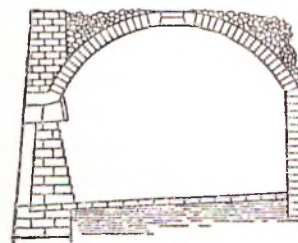
**Piece koksowe.** Piece koksowe, obliczone na produkty uboczne, posiadają urządzenie podobne, jak piece, służące do wyrobu gazu świetlnego. Różnica polega na sposobie ogrzewania, które przy piecach koksowniczych zmierza do jaknajdalej posuniętego rozkładu materji lotnej, z pozostawieniem przytem jak największej ilości węgla w retorcie. Otrzymany przytem gaz jest wobec tego ubogi w składniki świecące, lecz doskonały jako paliwo. Ilość amonjaku i mazi jest również mniejsza, lecz jeszcze dostatecznie duża, żeby produkcja ich się opłacała.



*Piece koksowe ulowe* (ryc. 210), obecnie przeważnie zarzucone, posiadają prymitywną konstrukcję z ogniotrwałych cegieł w kształcie ula. Piece takie wypełnia się węglem, którego część poddaje się poprostu spalaniu przy ograniczonym dostępie powietrza. Piec ulowy daje 66% koksu, podczas gdy nowoczesny piec koksowy — 73%. Wszelka lotna materja, złożona z gazów palnych, amonjaku i mazi uchodzi przez otwór w górze, gdzie pali się wielkim płomieniem, ulegając (zmarnowaniu) rozproszeniu.

**Własności i zastosowanie koksu.** Koks jest to szaro-czarny, twardy materiał o strukturze gąbczastej. Spala się bez płomienia i daje wyższą temperaturę, niż węgiel, gdyż zyskuje się ciepło, potrzebne do zamiany w parę wilgoci i materjy lotnych w przypadku węgla. Dzięki tym, oraz innym zaletom, stosuje się koks w olbrzymich ilościach do redukcji rud żelaza i innych metali, oraz w mniejszych ilościach przy piecach elektrycznych.

**Węgiel kopalny, jako paliwo.** Jakość węgla, jako paliwa, i sprawdzenie czy wartość jego odpowiada cenie, wskaże nam pomiar *wartości opałowej*. Próbkę (około 1 g) spala się w *bombie kalorymetrycznej*. Jest to naczynie metalowe, szczelnie zamknięte, napełnione tlenem i zanurzone w znacznej ilości wody. Węgiel zapala się przy pomocy drucika, ogrzanego elektrycznie; po spaleniu odczytuje się wzrost temperatury wody. Otrzymuje się wówczas ciepło w kaloryjach (str. 239), wywiązane przy spaleniu 1 g węgla. Przytaczamy poniżej dla orientacji wartość kilku materiałów opałowych:



Ryc. 210.

Piec koksowy ulowy.

	Kaloryj na 1 g		Kaloryj na 1 g
Wodór . . . . .	28.800	Węgiel kamienny (gazowy) .	7.800
Węgiel drzewny (na CO <sub>2</sub> ) . .	8.080	Antracyt . . . . .	8.000
Drzewo (suche) . . . . .	4.750	Nafta . . . . .	11.000

Wiedząc, że 100 kaloryj podwyższa temperaturę 1 g wody z 0°C na 100°C, a dalsze 540 kaloryj zamienia ją w parę, można obliczyć, ile pary powinno dać 100 kg węgla o znanem cieple spalania (wartości opałowej). Jeśli wypadła ilość mniejsza, wówczas wadliwy jest piec, ciąg lub sposób palenia. Za silny ciąg np. wprowadza tylko dodatkowe, bezużyteczne powietrze do ogrzania. Jeśli w gazach wylotowych znajdziemy przy analizie nie 12% dwutlenku węgla (normalnie) lecz tylko 3%, wówczas na każdą tonnę spalonego węgla ogrzano do temperatury pieca 52 ton zbędnego powietrza. Chemicznymi próbami, wykonanymi podobnie, jak ostatnia, kontroluje się wydajność każdego urządzenia w nowoczesnej fabryce. Jeśli się kupuje węgiel, nie zwracając uwagi na

jego wartość opałową i używa się go bez kontroli doświadczalnej, kotłownia może zmarnować cały zysk reszty fabryki.

**Źródło energii ziemskiej.** Energia, którą przetwarza się na pracę na ziemi, pochodzi głównie z dwóch źródeł, a mianowicie z wód płynących i ze spalania drzewa lub węgla (który jest drzewem kopalnym). Woda powstaje z pary, wytworzonej pod działaniem ciepła słonecznego, a następnie skondensowanej w postaci deszczu i nagromadzonej w jeziorach lub zbiornikach sztucznych. Źródło energii węgla lub drzewa jest już trudniej widoczne. Gdy drzewo (które jest przeważnie błonnikiem), ulega spalaniu, wytwarza się dwutlenek węgla, woda i ciepło. W istocie, spalanie jego wyznacza równanie podane na str. 615, gdy czytamy je wstecz. To znaczy, że światło słoneczne pracując zapomocą mechanizmu roślinnego, przeobraża kosztem swej energii bezwodnik węglowy i wodę na drzewo i tlen. Drzewo zaś i tlen przy spalaniu dają nam nanowo substancje pierwotne i równoważnik pierwotnej energii w postaci ciepła. A zatem nasze drugie główne źródło energii okazuje się tem samym co i pierwsze — promieniami słonecznymi — choć droga, którą energia ta do nas dochodzi, jest mniej bezpośrednia.

Jeśli będziemy skrobię rośliny, zamiast ją spalać, spożywać jako pokarm, przejdzie ona przez cały szereg przemian, zamiast jednej. Lecz końcowe wytwory będą takie same, a mianowicie, dwutlenek węgla i para wodna, uchodząca z naszych płuc, oraz ciepło i inne postacie energii, jakie zwykle organizm żywy wytwarza. W ten sposób zatem, bez względu na to, czy używamy do pracy naszych mięśni, czy maszyny parowej, czy też koła wodnego, w każdym przypadku słońce jest ostatecznym źródłem energii pracującej.

Trzeba tu jeszcze zauważyć, że energia nie jest nagromadzona wyłącznie w paliwie, które spalamy, lub pokarmie, który spożywamy, lecz rozdzielona jest między te materiały i tlen powietrza. Gdyby atmosfera nasza składała się ze związków węgla, wówczas materialem, odpowiadającym zapasom węgla byłby tlen lub związki tlenu i mówilibyśmy wówczas prawdopodobnie o energii, nagromadzonej i sprzedawanej pod postacią tlenu. Że zaś obecnie zwykliśmy mówić o energii, jako idącej w parze z pewnymi tylko materiałami, wynika to stąd, że tlen powietrza mamy zadarmo, podczas gdy węgiel i pokarm musimy kupować.

*Ćwiczenia.* 1. Dlaczego podczas fermentacji dwutlenek węgla nie zjawia się od razu w bańkach.

2. W jaki sposób można ustalić, że kwas octowy w roztworze wodnym jest tylko nieznacznie zjonizowany? Podać możliwie jak najwięcej metod.

3. (a) Dlaczego węgiel drzewny i koks są paliwami bezdymnymi? (b) Wyjaśnić, dlaczego węgiel kamienny pali się płomieniem, a antracyt nie.

4. Wskazać analogje między procesami użytymi do wyrobu koksu i węgla drzewnego, oraz między ich własnościami i zastosowaniami:

5. Gaz o gęstości 0,43 (powietrze = 1) daje przy spaleniu 4.200 kaloryj. Jaka będzie wartość opałowa 1 kg tego gazu?

6. Wyprowadzić zależność między zastosowaniami przemysłowymi alkoholu, a jego własnościami fizycznymi i chemicznymi.

7. Jaki jest stopień normalności próbki kwasu octowego o gęstości 1,007, zawierającej 5% ciężaru czystego kwasu? Ilu  $\text{cm}^3$  0,5 N wodorotlenku sodowego wymagałoby zobojętnienie 100  $\text{cm}^3$  próbki?

8. Czy maska gazowa, zaopatrzona w węgiel drzewny, działałaby skutecznie w atmosferze, zanieczyszczonej tlenkiem węgla? Co możnaby zamiast tego użyć (str. 518)?

9. Jakie związki, zawarte w pierwotnych roślinach, dają początek siarkowodorowi i amoniakowi, otrzymywanym przy destylacji węgla?

10. Jaka zasada znajduje zastosowanie, gdy dodaje się do wody chłodnicy samochodu w zimie, środka przeciw zamarzaniu. Jakie własności powinien taki środek posiadać.

## ROZDZIAŁ XLI.

### ŻYCIE ZWIERZĘCE I PRODUKTY ZWIERZĘCE. POKARMY.

Można tu będzie omówić również tylko kilka ważniejszych punktów z chemji życia i rozwoju zwierzęcego. Chemję *pokarmów* przedstawimy jedynie w zarysie. Pewne produkty pokarmowe pochodzenia roślinnego, opisano w poprzednich rozdziałach. Jedynym produktem pochodzenia zwierzęcego, omówionym bardziej szczegółowo w tym rozdziale, jest *mydło*. W związku z tym tematem omówimy pokrótce także *koloidy*.

**Skład ciała ludzkiego.** Liczby, zestawione w poniższej tablicy, określają zgrubsza procentową zawartość wszystkich pierwiastków, wchodzących w skład ciała ludzkiego:

O . . . . . 65	N . . . . . 3	K . . . . . 0,35	Cl . . . . . 0,15	J . . . . . ślady
C . . . . . 18	Ca . . . . . 2	S . . . . . 0,25	Mg . . . . . 0,05	F . . . . . ślady
H . . . . . 10	P . . . . . 1	Na . . . . . 0,15	Fe . . . . . 0,004	Si . . . . . ślady

Wiadomo już z poprzednich rozdziałów, że wapń i fosfor występują głównie w kościach (str. 493), azot, siarka i żelazo w białkach. Sód obecny jest przeważnie pod postacią soli w płynach ciała. Potas występuje w tkankach miękkich i niektórych wydzielinach, jak mleko; węgiel, wodór i tlen podobnie, jak w roślinach, występują w postaci węglowodanów, białek i tłuszczów, pozatem zaś wodór i tlen głównie pod postacią wody.

Pewne ilości tych wszystkich pierwiastków opuszczają organizm codziennie. Woda wyparowuje z płuc i skóry. Węgiel ubywa w wielkich ilościach głównie w postaci dwutlenku węgla z płuc, a także w wydzielanych tłuszczach, białkach i węglowodanach. Wiele azotu odchodzi głównie jako mocznik  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . W ten sam sposób usuwają się sole.

**Odżywianie się zwierząt.** Ponieważ zachodzą ciągłe straty, powstaje konieczność zastępowania ich nowymi nabytkami. Zwierzę przypomina roślinę



tem, że organizm jego pobierać materiały odżywcze tylko w postaci roztworu. Różni się jednak od rośliny pod tym względem, że jest wyposażone w podziwu godną pracownię, w której substancje nierozpuszczalne zamienia się na rozpuszczalne. Jest nim przewód pokarmowy złożony z ust, żołądka i jelit. Wytwarzanie substancyj rozpuszczalnych o właściwym składzie, nazywa się trawieniem.

Procesy obejmujące trawienie są zbyt zawile, by można je tutaj szczegółowo omawiać. Możemy podać tylko kilka typowych ilustracyj. Podstawy odpowiednie były już stosowane, oraz ilustrowane, a wiele faktów zawierają poprzednie rozdziały.

**Pokarmy.** Przedewszystkiem zbadajmy tablicę, zestawiającą procentowy skład jadalnych części kilkunastu artykułów pokarmowych:

Materiał pokarmowy	Woda	Białka	Tłuszcze	Węglowodany	Popiół
Mięso (chude) . . . . .	73,8	22,1	2,9	.....	1,2
Sztokfisz . . . . .	82,6	15,8	0,4	.....	1,2
Jaja . . . . .	73,7	14,8	10,5	.....	1,0
Mleko <sup>1)</sup> . . . . .	87,0	3,3	4,0	5,0	0,7
Masło . . . . .	11,0	1,0	85,0	.....	3,0
Ser (Cheddar) . . . . .	27,4	27,7	36,8	4,1	4,0
Mąka owsiana . . . . .	7,3	16,1	7,2	67,5	1,9
Mąka pszenna . . . . .	11,9	13,3	1,5	72,7	0,6
Fasola (sucha) . . . . .	12,6	22,5	1,8	59,6	3,5
Migdały . . . . .	4,8	21,0	54,9	17,3	2,0
Kukurydza (świeża). . . . .	74,5	3,1	1,1	19,7	0,7
Ziemniaki . . . . .	78,3	2,2	0,1	18,4	1,0
Salata . . . . .	94,7	1,2	0,3	2,9	0,9
Cukier . . . . .	.....	.....	.....	100,0	.....

Zauważymy odrazu, że w mleku jest niewiele więcej wody, niż w sztukfiszu; że pokarmy pochodzenia zwierzęcego z wyjątkiem mleka, nie zawierają węglowodanów; że ziemniaki i kukurydza po wysuszeniu są to prawie wyłącznie węglowodany; że niektóre nasiona (pszenica i fasola) nie zawierają prawie zupełnie tłuszczu, niektóre zawierają go dość dużo (owies), kilka innych wreszcie (migdały, orzechy) w ilościach bardzo znacznych; że salata i inne liście składają się głównie z wody z rozpuszczonemi w niej solami nieorganicznymi, (wartościowemi), zawartemi w tkance z błonnika (niestrawnego).

<sup>1)</sup> Zemulgowany tłuszcz zbiera się z wolna, jako śmietana; białka (kazeina, kołoidalnie zawieszona w mleku zbieranem) ścina się działaniem podpuszczki i tworzy ser; węglowodany (cukier mleczny), pozostają wówczas wraz z solami rozpuszczone w wodzie.

**Trawienie skrobi.** Węglowodany znajdują się w pokarmach obfitujących w nie, zwłaszcza pod postacią skrobi. Wyjątek stanowią mleko, owoce słodkie i cukier. Skrobia nie rozpuszcza się w wodzie i nie może ulec bezpośrednio absorpcji. Widzieliśmy jednak (str. 617), że przy gotowaniu z rozcieńczonymi kwasami skrobia hydrolizuje, dając glukozę. Gdy żujemy chleb i ziemniaki, pewien enzym (str. 624), zwany *ptyaliną*, zawarty w ślinie, zamienia część tych pokarmów przez hydrolizę w rozpuszczalny cukier-maltozę. *Amylopsyna* w jelicie cienkim wykańcza ten proces. Tu także inny enzym, maltaza, rozszczepia maltozę na glukozę. Potem przechodzi glukoza przez ściany jelit i w ten sposób dostaje się do urządzeń krążenia, gdzie ulega utlenieniu.

Gotowanie (pieczony chleb, gotowane ziemniaki i t. d.) rozrywa ziarna skrobi i umożliwia o wiele dokładniejsze zmieszanie się jej z enzymami, oraz znacznie szybsze i zupełniejsze trawienie.

**Proszki do pieczenia.** Proszki te mają na celu wytworzenie w cieście dwutlenku węgla. Bańki tego gazu więzną w lepkim glutenie mąki. Podczas pieczenia ciasta wydymają się i wywołują strukturę gąbczastą pieczywa, która ułatwia przy jedzeniu dostęp śliny do wszystkich cząstek pieczywa.

Przy użyciu samej tylko »sody«  $\text{NaHCO}_3$ , następuje podczas wypieku, wydzielenie połowy, zawartego w niej dwutlenku węgla (str. 592). Normalny węglan sodowy, pozostały w pieczywie, posiada przykry smak. Działanie jego na gluten w mące, wywołuje żółte zabarwienie i nieprzyjemny zapach. W końcu węglan sodowy zobojętnia sok żołądkowy (kwaśny) i utrudnia trawienie.

Aby uniknąć tych niedogodności, dodaje się przy wyrabianiu ciasta, kwaśnego mleka, zawierającego kwas mlekowy. Niekiedy dodaje się również octu (str. 627). Najczęściej jednak stosuje się proszek do pieczenia, zawierający oprócz sody substancję kwaśną. Kwaśnymi substancjami, zawartymi w proszkach do pieczenia są alun (Rozdz. XLIII), kwaśny fosforan wapnia lub sodu, oraz kwaśny winian potasowy. Ten ostatni,  $\text{HKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , główny składnik *kamienia winnego*, działa następująco:

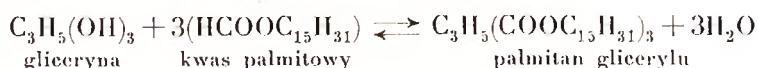


Ważne jest, by soda i substancja kwaśna użyte były w należytych stosunkach, który można obliczyć z równania. Do proszków spotykanych w handlu, dodaje się zwykle trochę mąki żytniej, by oddzielić cząstki innych związków i zapobiec stopniowemu ich wzajemnemu oddziaływaniu. Kwaśna substancja nie powinna też zbyt łatwo rozpuszczać się, żeby w stanie wilgotnym nie działała na sodę, zanim nie wymiesza się dokładnie z ciastem.

**Wypiek chleba.** »Rośnięcie« ciasta osiąga się w piekarniach przez dodanie drożdży. Ciasto umieszcza się na kilka godzin w ciepłym miejscu, aby drożdże miały czas rozwinąć się i działać na cukier, zawarty w mące. Wytwarza się przytem (str. 625) dwutlenek węgla i alkohol. Aby zwiększyć zapas cukru, potrzebny do wytworzenia dwutlenku węgla, dodaje się do ciasta nieco me-

lasy, wyciągu słodowego lub cukru trzcinowego. Zamiast wody można do rośnięcia ciasta w pewnych przypadkach użyć białka z jaj, co tłumaczy się rozszerzaniem się, pod wpływem gorąca pieca, bąliczek powietrza, uwieczonych w białku, ubitem na pianę.

**Tłuszcze i oleje.** Tłuszcze i oleje, zarówno zwierzęce, jak i wyciskane z nasion roślinnych, składają się głównie z różnych estrów (str. 530). Powstają przeto pod działaniem trójwodorotlenowego alkoholu *gliceryny*  $C_3H_5(OH)_3$  na wyższe kwasy szeregu parafinowego i olefinowego, jak *kwasy palmitowy*  $C_{15}H_{31}COOH$  i *stearowy*  $C_{17}H_{35}COOH$ , które są kwasami nasyconymi i *kwasy nienasycone olejowy*  $C_{17}H_{33}COOH$ . Naprzykład:



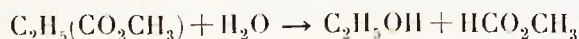
Estry gliceryny i kwasów nasyconych są w zwykłej temperaturze stałe (tłuszcze), kwasów nienasyconych ciekłe (oleje). *Lój* jest mieszaniną złożoną w trzech czwartych z palmitanu glicerylu (palmityny  $(C_3H_5(CO_2C_{15}H_{31}))_3$ ) i stearanu glicerylu (stearyny)  $C_3H_5(CO_2C_{17}H_{35})_3$  i jednej czwartej olejanu glicerylu (oleiny)  $C_3H_5(CO_2C_{17}H_{33})_3$ . *Smalec wieprzowy* zawiera około 40% pierwszych dwóch, a 60% trzeciego i dlatego jest miękki. *Masło* zawiera te same estry i około 14% wody. Pozostały po wysuszeniu masła tłuszcz, zawiera około 8% maślanu glicerylu (butyryny)  $C_3H_5(CO_2C_3H_7)_3$ . *Oliwa* zawiera 75% oleiny. Podobny skład posiada *olej z nasion bawełnianych*.

Wszystkie te tłuszcze i oleje zawierają także małe ilości wolnych kwasów. Nie należy ich mylić z olejami mineralnymi np. naftą, która jest mieszaniną węglowodorów.

Pod względem *własności fizycznych*, oleje są nierozpuszczalne w wodzie, cięższe nie rozpuszczają się również w zimnym alkoholu. Rozpuszczają się jednak łatwo w eterze, benzynie, dwusiarczku i czterochlorku węgla. Dlatego też ostatnie rozpuszczalniki używane są do czyszczenia tkanin jedwabnych i wełnianych (p. str. 511). Dwa ostatnie rozpuszczalniki używa się do ekstrakcji olejów roślinnych.

*Oleomargaryna* jest sztucznym masłem. Wyrabia się ją w ten sposób, że stopiony lój filtruje się, a następnie zostawia w spokoju w 24°. Gdy dużo stearyny już wykrystalizuje, pozostałą ciecz wyciska się i poddaje zestaleniu, poczem miesza się ją z drobną ilością jakiegoś oleju w celu zmiękczenia i klóci z mlekiem dla nadania właściwego smaku i zapachu. Mimo nieobecności butyryny, produkt podobny jest do masła i tak samo pożywny i zdrowy.

**Hydroliza tłuszczów i olejów.** Charakterystyczną własnością chemiczną tłuszczów, olejów i wogóle wszystkich estrów jest, możliwość rozkładania ich, czyli hydrolizowania na alkohol i kwas, z których powstał. Jeśli np. będziemy gotować octan etylowy z wodą, rozłoży się on z wolna na alkohol etylowy i kwas octowy:









absorbowane bezpośrednio przez organizm. Jeśli jednak tłuszcze występują w postaci emulsji, ulegają hydrolizie od lipazy (enzym tłuszczów) soku żołądkowego i rozkładają się na kwas i glicerynę (str. 637). Większe ilości tłuszczów ulegają hydrolizie pod działaniem lipazy wątroby i wtedy kwas tłuszczowy (nierozpuszczalny w wodzie) rozpuszcza się. Potem kwas i gliceryna dyfundują przez ściany jelit, a w końcu łączą się w krwi znowu na tłuszcz. Część tego tłuszczu odkłada się w tkankach, część zaś utlenia się (dając energię mięśniową i ciepło). Gotowanie (stosowanie ciepła) nie odbija się szkodliwie na strawności tłuszczów. Jeśli jednak tłuszcz ogrzany zostanie zamocno, rozpoczyna się proces suchej destylacji i powstają związki nienasycone. Działają one w wysokim stopniu drażniąco na narządy trawiące — jak można wnosić chociażby z tego, że pary tych związków pobudzają do lez.

**Trawienie białek.** Substancje białkowe, zawarte w pokarmach, których typowym przykładem jest białko jaja kurzego (albumina), nie ulegają działaniu śliny, lecz zmieszane z sokiem żołądkowym, zamieniają się pod wpływem zawartego w nim kwasu solnego w *syntoniny*. Te znowu ulegają hydrolizie pod działaniem *pepsyny* (enzymu), obecnej również w soku żołądkowym na *peptony*, rozpuszczalne w wodzie. Przemiany te tylko częściowo odbywają się w żołądku, a dobiegają do końca w jelicie cienkim pod działaniem *trypsyny*, zawartej w soku dwunastnicy, a peptony (lub aminokwasy, na które peptony się rozszczepiają) przechodzą przez ściany jelit do narządów krążenia. Kazeina mleka, znajdująca się w koloidalnej zawieszynie, ulega całkowitej hydrolizie na peptony już w żołądku.

Przy ogrzewaniu, np. gotowaniu, białka zachowują się różnie. Jedne jak albuminy (np. białko jaja) ścinają się, są jednak prawdopodobnie w dalszym ciągu strawne. To samo odnosi się do białek krwi (hemoglobina i t. p.), zawartych w mięsie. Z drugiej strony tkanka łączna mięsa (głównie *kolagen*), nierozpuszczalna w wodzie zimnej, zamienia się w wodzie gorącej w koloidalną zawieszinę *żelatyny*. Mięso zatem przy rozważnym pieczeniu mięknie, pod warunkiem, że proces nie zostanie posunięty tak daleko, żeby przeważna część wody zawartej w mięsie wyparowała.

**Wartość kaloryczna pokarmu.** Tak, jak z jednej strony potrzebny jest pokarm w pierwszej linii do zastąpienia materiału, ciągle wydalanego z organizmu, tak znowu z drugiej strony organizm wymaga dowozu energii do podtrzymania automatycznych ruchów serca, jelit, płuc i innych narządów, oraz normalnego napięcia mięśniowego, a wreszcie ruchów mięśni podczas chodzenia i pracy. Jeśli ciepło, pochodzące z ruchów automatycznych, nie wystarczy do utrzymania stałej temperatury (37° C) ciała, wówczas dodatkowa ilość pokarmu zostaje w tym właśnie celu utleniona przez organizm (por. str. 232). Dogodnie jest przeto oceniać wartość pokarmów według ilości ciepła, jaką wytwarzają przy spalaniu, t. j. ich *wartości kalorycznych*.

Średnia wartość kaloryczna, otrzymana na zasadzie pomiarów kaloryme-

trycznych, po uwzględnieniu pewnych niezbędnych poprawek, wyrażona, w *kalorjach dużych*<sup>1)</sup> na gram, jest następująca: węglowodany 4 Kal., tłuszcze 9 Kal., białka 4 Kal.

**Normalne odżywianie się.** Istnieje jak dotąd wielka zgodność co do najlepszego wyboru pokarmów pod względem jakościowym i ilościowym. Wiemy jednak, że jeden rodzaj (powiedzmy cukier lub żelatyna) do życia nie wystarcza. Konieczny jest pokarm mieszany. Zdaje się, że naogół 100 g białek (dających  $4 \times 100$  Kal.) dziennie i dostateczna ilość innych pokarmów, by doprowadzić całkowitą wartość kaloryczną do 2200 Kal. dziennie, wystarcza dla osoby, prowadzącej siedzący tryb życia. Praca połączona z wysiłkiem fizycznym wymaga większych wartości, dochodzących do 3800 Kal. dziennie.

Z danych zamieszczonych w tablicy na str. 635 łatwo obliczyć wartość kaloryczną 100 g jakiegokolwiek pokarmu.

**Wartości kaloryczne, a ceny pokarmów.** Jeśli weźmiemy pod uwagę ceny bieżące, możemy także łatwo obliczyć wartość kaloryczną, jaką można otrzymać za daną sumę pieniędzy, użytą na zakupno pewnego pokarmu. Np. chude mięso wołowe zawiera 22,1% białka, czyli 0,221 kg białka na 1 kg mięsa. Wartość kaloryczna tej ilości białka wynosi  $0,221 \times 4000$  czyli 884 Kal na 1 kg mięsa.

	Cena <sup>2)</sup> w zł za 1 kg	Wartość kaloryczna na 1 kg				Kal za 1 zł
		Białka	Tłuszcze	Węglowodany	Całkowita	
Mięso (chude) . . . . .	3	884	262	.....	1146	384
Jaja . . . . .	3	592	945	.....	1537	512
Mąka pszenna . . . . .	0,90	532	135	2910	3577	4000
Fasola (sucha) . . . . .	1,40	900	162	2400	3462	2470
Ziemniaki . . . . .	0,1	88	9	736	833	8330
Cukier . . . . .	1,7	—	—	4000	4000	2350

**Witaminy.** Pożywienie bywa nieraz bardzo starannie dobrane, z uwzględnieniem węglowodanów, tłuszczów i białek, a jednak okazuje się wadliwe, wskutek braku witamin. Są to substancje, obecne w bardzo drobnych ilościach w większości świeżych i niesterylizowanych pokarmów, szczególnie w mleku i zielonych roślinach, bez pomocy których pewne części mechanizmu zwierzęcego albo przestają się rozwijać, albo też funkcje ich ulegają zawieszeniu. Trzy najlepiej znane typy witamin są następujące:

1. *Rozpuszczalna w tłuszczach witamina A*, występująca obficie w mleku, maśle, żółtkach jaj, tranie i liściach zielonych roślin, lecz nie spotykana w zbożu,

<sup>1)</sup> Duża kaloria (1 Kal.) równa się 1000 kaloryj małych (1000 kal.).

<sup>2)</sup> Ceny przybliżone, w Polsce w 1930 (przyp. tłum.).

cukrach, lub oczyszczonych tłuszczach roślinnych i olejach. Witamina <sup>1)</sup> ta potrzebna jest niezbędnie dzieciom do należytego rozwoju; brak jej wywołuje krzywicę i chorobę oczu, zwaną kseroftalmią.

2. *Rozpuszczalna w wodzie witamina B*, występuje obficie w zewnętrznej łusce ziarna zboża, w fasoli, zielonych liściach i owocach, oraz w drożdżach. Brak jej natomiast w łuszczonej ziarnie, np. ryżu polerowanym. Nieobecność tej witaminy w pożywieniu, wywołuje wyrzuty na skórze i wrzody, a w krańcowych stadiach chorobę beriberi.

3. *Rozpuszczalna w wodzie witamina C*, występuje obficie w cytrynach, pomidorach, kapuście, sałacie i innych świeżych owocach i roślinach. Witamina ta zapobiega występowaniu szkorbutu i leczy tę chorobę. Ulega ona łatwo zniszczeniu, z wyjątkiem pokarmów kwaśnych, przez ogrzewanie, suszenie i starzenie się. Ponieważ mleko jest obojętne, dzieci karmione wyłącznie mlekiem pasteryzowanym, zapadają niemal zawsze na szkorbut w łagodnej formie, o ile nie włączy się do ich pożywienia nieco soku pomarańczowego, lub jakiegos innego źródła rozpuszczalnej witaminy C. W przypadku pomidorów, to dzięki ich kwasowości, nawet produkt w konserwach obfituje w tę witaminę. Dowódca armii angielskiej w Mezopotamji i Palestynie, wyzyskał tę własność podczas wojny, gdy świeże owoce i rośliny były niedostępne.

**Produkty zwierzęce.** Życie zwierzęce dostarcza poza pokarmami wielu innych cennych produktów. Zastosowanie produktów zwierzęcych, jako nawozów sztucznych (fosforanu wapniowego z kości, związków azotowych z nawozu i t. d.) było już omawiane (Rozdz. XXXIX).

Gdy kości, lub wysuszoną krew podda się suchej destylacji (por. str. 628) pozostałość stanowi *węgiel zwierzęcy*. Węgiel z kości (*czern kostna*) zawiera 90% materji mineralnej, przeważnie fosforanu wapniowego, a tylko 10% węgla. Węgiel zwierzęcy, będący bardzo aktywnym adsorbentem (str. 629) używa się przy rafinacji cukru do odbarwiania. Gdy zdolność jego w tym kierunku ulegnie wyczerpaniu, *calcynuje* się go, to znaczy wypala się z niego całą materję palną. Otrzymany w ten sposób *popiół kostny*, zawierający około 83% fosforanu wapniowego, miał dawniej zastosowanie w fabrykacji fosforu, dziś jednak używa się do tego tańszego fosforanu wapniowego, pochodzenia kopalnego (str. 493).

Podstawowym składnikiem *welny* i wogóle włókien zwierzęcych jest białko, zwane *keratyną*. Włókno *jedwabiu* jest również pochodzenia zwierzęcego, różni się jednak znacznie od welny pod względem budowy i własności. Jako przędza gąsienicy jedwabnika, wytwarzana przy budowie kokonu, składa się z dwóch włókien białka, zwanego *fibroiną*, otoczonych i spojonych ze sobą kleistą substancją, zwaną *serycyną*, czyli gumą jedwabistą.

*Klej stolarski*, nieczysta odmiana żelatyny (str. 639) otrzymuje się ze skóry

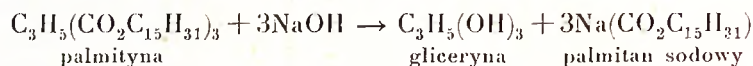
<sup>1)</sup> Poprawniej według wszelkiego prawdopodobieństwa, mieszanina witamin. Kilku badaczy doniosło w ostatnich czasach o wyodrębnieniu witaminy D.



i kości zwierzęcych przez ekstrakcję wodą pod ciśnieniem. *Skórę wyprawną* sporządza się ze skór surowych przez garbowanie (p. Rozdz. I).

*Kazeina*, substancja białkowa, zawarta w mleku i strącona stamtąd przy pomocy kwasów rozcieńczonych, znalazła w ostatnich czasach wiele ważnych i ciekawych zastosowań. Zmieszana z alkaljami daje kleje, cementy i kity. Używa się jej jako domieszki do farb i do klejenia papieru. Nieprzemakalne naczynia papierowe wyrabia się przez impregnowanie ich żelatyną i wystawienie na działanie formaliny (str. 529). Galalit jest to materiał plastyczny, twardszy od celuloidu (Rozdz. XLIV) i niepalny, otrzymywany analogiczną metodą, wyzyskującą stwardzające działanie formaliny na kazeinę.

**Mydło.** Jeśli poddajemy tłuszcze hydrolizie nie pod wpływem samej wody, lecz przez ogrzewanie z roztworem sody żrącej NaOH, otrzymuje się sole sodowe kwasów tłuszczowych. Sole te znane są jako *mydła*, a operacja powyższa zwie się *zmydleniem*. Szybkość, z jaką ona postępuje w przypadku estrów prostszych, może posłużyć jako dogodna miara aktywności różnych zasad.



Palmitan sodowy i inne mydła sodowe rozpuszczają się w wodzie. Gdy jednak doda się soli kuchennej, mydło ścina się i oddziela w postaci pływającej po wierzchu warstwy, zestalającej się po oziębieniu.

*Mydła miękkie* wyrabia się, stosując zamiast sody żrącej wodorotlenek potasowy. Złożone są one z soli potasowych kwasów organicznych.

**Wyrób mydła.** Mydło wyrabia się w wielkich żelaznych kotłach. Zawierają one zamknięte wężownice do ogrzewania parą wodną i rury, które dopuszczają parę wodną, gdy zachodzi potrzeba wymieszania zawartości kotła. Tłuszcz miesza się z roztworem sody żrącej, zawierającym zrazu tylko około ćwierci całkowitej ilości zasady, wymaganej przez podane wyżej równanie. Gdy po ogrzaniu i zmieszaniu utworzy się jednorodna mieszanina, dodaje się stopniowo reszty zasady i ogrzewa w dalszym ciągu, dopóki reakcja nie dobiegnie do końca. Wówczas dodaje się do mieszaniny soli kuchennej, która się rozpuszcza, a mydło wydziela się wówczas w postaci półciekłego twarogu. Twaróg mydlany wypływa na powierzchnię, a poniżej, w dolnej warstwie, zbiera się roztwór soli i gliceryny. Powyższa operacja zwie się *wysalaniem*.

Gdy wyrób mydła zatrzymany zostanie na tym punkcie, otrzymuje się po wyczerpaniu górnej warstwy, ochłodzeniu jej i zestaleniu, produkt, zwany mydłem ziarnistym. Większość mydeł »marsylskich« jest mydłem ziarnistym, otrzymywanym w powyższy sposób.

Mydła ziarniste zawierają sól, glicerynę, przylegający ług i inne zanieczyszczenia. W celu sporządzenia mydła czystszeo, ług mydlany, znajdujący się na spodzie kotła, spuszcza się, dolewa do mydła rozcieńczonej solanki, poczem dobrze się miesza. Gdy znowu nastąpi rozdzielenie, solankę spuszcza się





ciemny. Punkty świetlne są wytwarzane przez niezliczone cząstki zawieszzone, które choć niezmiernie małe, są jednak daleko większe od cząsteczki. Roztwory mydła, żelatyny, wielu barwników, surowicy krwi i niezliczonych innych cieczy, zawierają takie właśnie zawieszzone cząstki.

Cząstki koloidu (jak skrobi), oglądane w powyższy sposób, objawiają ciągle bezładny ruch, zygzakowaty (*ruch Brown'a*), który jest tem szybszy, im mniejsze są cząstki. Powstaje on naskutek potrąceń przez cząsteczki rozpuszczalnika.

Najprostszymi zawiesinami koloidalnymi, są zawiesiny metali np. złota i platyny. Otrzymać je można, wytwarzając luk elektryczny między końcami dwóch drutów z metalu badanego, zanurzonych w czystej wodzie, zaprawionej niezmiernie drobną ilością wodorotlenku sodowego. W ten sposób powstają roztwory o różnych barwach, zależnie od stopnia *dyspersji* (delikatne rozproszenie cząstek) metalu.

**Inne własności zawiesin koloidalnych.** Punkt krzepnięcia, wrzenia i prężność pary cieczy, zawierającej koloidalną zawiesinę, są praktycznie identyczne z temi, które posiada czysty rozpuszczalnik. Różni się to zasadniczo od tego, co widzieliśmy w przypadku prawdziwych roztworów (str. 185-190), i dowodzi, że ułamek »rozpuszczonych« cząstek jest praktycznie równy zeru. W istocie też pojedyncze cząstki zawieszzonego materiału są złożonymi skupieniami, tak dalece wielkością przewyższającymi ostateczne cząsteczki, na które substancje, tworzące prawdziwe roztwory, rozpadają się, że liczba ich w porównaniu z liczbą cząsteczek rozpuszczalnika jest znikomo mała.

Gdy »roztwór« koloidu umieszczony zostanie w pergaminowej »tutce dyfuzyjnej«, otoczonej czystą wodą, koloidy nie mogą przechodzić przez drobniutkie otwory tutki. Zwykle, niekoloidalnie rozpuszczone substancje przechodzą przez tutkę z większą lub mniejszą szybkością (sól szybko, cukier wolno p. str. 615). To też mieszaninę koloidu i niekoloidu (np. skrobi i soli) można rozdzielić, jeśli zmieniać będziemy co pewien czas wodę, otaczającą tutkę, póki niekoloid nie zostanie zupełnie usunięty. Ta metoda oddzielania nazywa się *dializą*.

Jeśli zanurzymy druty od baterji do cieczy, okaże się wówczas, że cząstki koloidu poruszają się zwolna albo w kierunku katody albo anody. Zjawisko to nazywa się *elektroforezą*. Widocznie cząstki koloidalne są agregatami cząsteczek substancji nierozpuszczalnej, zebranymi wokół jednego lub więcej jonów. Cząstki, mimo że są stosunkowo wielkie, poruszają się niemal tak szybko, jak przy wędrówce jonów (str. 287). Tem właśnie tłumaczy się fakt, że cząstki pozostają w zawieszeniu i nie osadzają się. Są one, bezwzględnie biorąc, tak małe, że mogą być utrzymywane w ruchu dzięki zderzeniom z cząsteczkami rozpuszczalnika. Gdyby mogły się łączyć w agregaty większe, jakimi są cząsteczki osadu, wydzieliłyby się, jak każda zwykła, nierozpuszczalna substancja. Lecz posiadając ładunki elektryczne, odpychają się nawzajem i w ten sposób pozostają oddzielone i w zawieszeniu.

Te koloidy, które posiadają wyraźne ładunki elektryczne, można skoagulować czyli wydzielić w postaci kłaczków, dodając roztworu substancji zjonizowanej. Np. koloidalne złoto i inne metale są ujemne, przyczem równoważna ilość dodatniego jonu  $H^+$ , jest oczywiście też obecna. Po dodaniu soli, dodatni jon soli przyłącza się do ujemnych cząstek koloidalnych metalu, tworząc cząstki elektrycznie obojętne, a równocześnie następuje wydzielenie. Dwuwartościowe jony działają skuteczniej, niż jednowartościowe (p. trójsiarczek arsenu). Naodwrot koloid dodatni, np. wodorotlenek żelazowy, ulega wydzieleniu przez jony ujemne soli i to tem łatwiej, im wyższa jest wartościowość jonu ujemnego. Jeden koloid może również strącać inny o przeciwnym ładunku. Kwas metafosforowy np. tworzy w roztworze koloid ujemny, natomiast kwasy orto- i pyrofosforowy nie są koloidami. Białko jaja, przygotowane w sposób zwykły, jest koloidem dodatnim. Dlatego też kwas metafosforowy i białko ścinają się nawzajem i strącają, gdy tymczasem dwa inne kwasy nie działają na białko.

Skrobia i żelatyna są koloidami obojętnymi i niełatwo można je wydzielić.

**Koloidalna materja w roztworach mydła. Wyjaśnienie wysalania.** Mydła, jako sole słabych kwasów, są cokolwiek zhydrolizowane w roztworze. Oznaczając przez R resztę węglowodorową w rodniku kwasowym, mamy:



Wolny kwas  $HCO_2R$  w ten sposób powstały, łączy się z pierwotną solą  $NaCO_2R$  na kwaśną sól  $NaH(CO_2R)_2$ . Sól ta istnieje w koloidalnej zawiesinie w roztworze mydła, w równowadze z jonami i cząsteczkami soli pierwotnej i z  $NaOH$ .

Zdolność do ścinania się i wytrącania, charakterystyczna dla materji koloidalnej, występuje u roztworów mydła nader wyraźnie. Większość soli sodowych ścina roztwór mydła i strąca mydło w postaci ziarnistego twarogu. Kwaśna sól  $NaH(CO_2R)_2$  *adsorbuje*, jak się zdaje i porywa z sobą większą część wodorotlenku sodowego. Skoro obie substancje po prawej stronie równania (powyżej) zaczynają się wydzielać, równowaga przesuwa się na stronę prawą i wydzielenie staje się całkowite. Wyjaśnia to nam proces »wysalania« (str. 642), odgrywający tak wielką rolę przy wyrobie mydła.

**Przyczyny czyszczącego działania mydła.** Roztwór mydła stosowany jest przede wszystkim do usuwania tłuszczu i brudu z przędzy, tkanin, ubiorów, oraz sprzętów drewnianych i przyborów kuchennych. Roztwór mydła posiada dwie, mniej lub więcej wyraźne własności. Jedną z nich, umożliwia mu usuwanie olejów lub tłuszczów (lepkich, nierozpuszczalnych ciecchy), drugą, usuwanie kurzu i brudu (bardzo drobne, stałe cząstki węgla-sadzy). Pierwsza, to zdolność tworzenia emulsji, druga pozostaje prawdopodobnie w związku z jego naturą, jako koloidalnej zawiesiny.



**Działanie emulgujące mydła.** W jaki sposób *mydło usuwa tłuste cząstki?* Gdy wyklócimy z wodą nierozpuszczalny olej, np. naftę lub olej smaru, rozdziela się on na drobne kropelki oddzielone od siebie wodą. Gdy jednak przestaniemy klócić, kropelki, poczynają się zlewać ze sobą i wkrótce woda i olej rozdzielają się ponownie na dwie warstwy przezroczystych cieczy. Jeśli jednak wyklócimy olej z bardzo rozcieńczonym roztworem mydła, kropelki nie zlewają się już potem ze sobą, lecz pozostają trwale w zawiesinie. Mieszanina jest mętna i w większym lub mniejszym stopniu lepka. Taką właśnie *trwałą mieszaninę dwóch nierozpuszczalnych cieczy, nazywamy emulsją* (por. str. 173).

Gdy zatłuszczoną lub powalaną olejem bieliznę naciera się roztworem mydła, tłuszcz emulguje, zamienia się w kropelki otaczające się roztworem mydła i oddzielające od tkaniny. W ten właśnie sposób mydło usuwa tłuszcz.

Przy przyrządzaniu majonezu, który jest gęstą, prawie stałą, trwałą emulsją, oliwę zamienia się w emulsję przez koloidalną materję żółtek jaj, ubitych z octem.

**Jak mydło usuwa brud.** Gdy wyklócimy roztwór zawierający substancje koloidalne, np. wiele barwników i organicznych materij barwiących, z delikatnie sproszkowanym węglem, koloidalna substancja przyczepia się do powierzchni proszku (zostaje *zaadsorbowana*), w następstwie czego ciecz się odbarwia (p. str. 629).

Gdy rozcieńczony roztwór mydła wyklócimy z ziemią okrzemkową i mieszaninę odfiltrujemy, stwierdzimy, że czysta ciecz została pozbawiona mydła. Mydło zostało widocznie wytracone (*zaadsorbowane*) na powierzchni cząstek stałych.

Rzecz jasna, że istnieje przyczepność koloidu w roztworze mydła do cząstek delikatnego proszku. Gdy mamy wiele proszku, a mało mydła w roztworze, proszek wyciąga mydło z roztworu. Gdy jest jednak dużo koloidu w postaci roztworu mydła, a mało ciała stałego, bardzo delikatnie rozdrobnionego, istnieje taka sama przyczepność, tylko w tym przypadku cząstki koloidu unoszą z sobą proszek. Wkrótce brud zostaje usunięty przez adsorbację do roztworu.

**Zarzuty przeciwko poprzedniemu wyjaśnieniu.** Dawniej sądzono, że roztwór mydła usuwa tłuszcz (i sadzę?) dzięki słabo alkalicznej reakcji, wynikającej z hydrolizy. To wyjaśnienie musi być porzucone, ponieważ: (1) silnie rozcieńczona zasada, występująca w równowadze z wolnym kwasem tłuszczowym, nie jest w stanie zmydlić estru, zawartego w tłustej plamie; (2) czysty roztwór alkaliczny o tem samym stężeniu (lub większem) posiada nie większą zdolność wytwarzania emulsji, niż sama woda. Taki alkaliczny roztwór będzie coprawda emulgował olej roślinny, lub zwierzęcy (tran, olej bawelniany, olej rącznikowy), lecz dzieje się to wskutek reakcji z wolnym kwasem tłuszczowym, stale w takich olejach obecnym (str. 637) i dzięki utworzeniu się w ten sposób mydła. Taki alkaliczny roztwór nie będzie emulgował nafty,



mydło zaś będzie. Czynnikiem emulgującym jest zawsze mydło; (3) bardzo rozcieńczone alkalia wywierają nie większe działanie na sadzę, niż woda — lecz roztwór mydła doprowadza czystą (wolną od tłuszczu) sadzę, natychmiast do stanu trwałej zawiesiny.

Zdolność tworzenia emulsji zależy teoretycznie od nie normalnie niskiego napięcia powierzchniowego, rozcieńczonego roztworu mydła. Bardzo rozcieńczony roztwór wodorotlenku alkalicznego posiada tak wysokie napięcie powierzchniowe jak czysta woda.

*Ćwiczenia.* 1. Ułożyć równania tworzenia się: (a) maltozy ze skrobi; (b) glikozy z maltozy.

2. Przedstawić stadję trawienia mleka.

3. Dlaczego mieszkańcy strefy zimnej spożywają znacznie więcej tłuszczów, niż mieszkańcy innych stref?

4. Podać w gramach ilości węglowodanów, białek i tłuszczów, któreby złożyły się na takie menu, by całkowita wartość pokarmowa wyniosła 3000 Kal, by zawierało ono 100 g białek, a pozostała wartość opałowa przypadła w równych częściach na węglowodany i tłuszcze.

5. Obliczyć wartość kaloryczną 1 kg (a) mąki pszennej; (b) mąki owsianej.

6. (a) W jakim stosunku ciężarowym należy użyć »sody« kwaśnej i kwaśnego winianu potasowego do wypieku ciasta; (b) co można zarzucić stosowaniu nadmiaru »sody« kwaśnej? (c) dlaczego proszek do pieczenia musi być trzymany w suchym i zimnym miejscu.

7. Dlaczego ocet wywiązuje dwutlenek węgla z »sody« kwaśnej? Zilustrować tę reakcję w równaniu.

8. Napisać równanie tworzenia się: (a) mrówczanu etylowego; (b) mrówczanu glicerylu; (c) stearanu etylu.

9. Napisać równanie działania przegrzanej pary wodnej na: (a) stearynę i (b) oleinę; następnie działania sody żrącej na: (c) stearynę; (d) octan etylowy.

10. Zestawić fakty z których wynika, że mydła są solami.

11. (a) napisać pełne równanie hydrolizy palmitanu sodowego; (b) jaką reakcję (kwaśną czy alkaliczną) powinien mieć roztwór mydła i dlaczego (str. 386)?

12. W jaki sposób, mając rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego, możnaby bezpośrednio odróżnić sztuczny tłuszcz, taki jak uwodorniony olej bawełniany (str. 638) od stałej parafiny (str. 526)? Podaną metodę omówić szczegółowo.

13. Napisać wzór strukturalny gliceryny (grupy wodorotlenowe należą do różnych węgli). Pod jakimi względami gliceryna przypomina zasadę. Dlaczego jednak nie uważamy tej substancji za prawdziwą zasadę.

14. Zestawić tabelarycznie przykłady katalitycznych reakcyj, z wyszczególnieniem katalizatorów, spotkanych w rozdziałach XXXVIII — XLI.

15. Jakie różnice istnieją między olejami roślinnymi (str. 637) i mineral-

## ROZDZIAŁ XLII.

### MAGNEZ I CYNK. RÓWNOWAGA JONOWA POD WZGLĘDEM ILOŚCIOWYM.

Możemy obecnie powrócić do dalszego omawiania metali, przerwano go na metalach ziem alkalicznych. Reszta pierwiastków z trzeciej grupy układu okresowego, mianowicie *beryl* (Be, c. at. 9,02), *magnez* (Mg, c. at. 24,32), *cynk* (Zn, c. at. 65,38), *kadm* (Cd, c. at. 112,41) i *rtęć* (Hg, c. at. 200,61), choć wszystkie są pierwiastkami *dwuwartościowymi*, nie tworzą zwartej rodziny. Beryl i magnez podobne są do cynku, a różnią się od wapniowców głównie tem, że siarczany ich są łatworozpuszczalne, wodorotlenki łatwo tracą wodę, a same metale wolniej utleniają się na powietrzu i trudniej, niż wapniowce, rugują wodór z wody. Z drugiej strony zbliżają się one do wapniowców i różnią od cynku i kadmu tem, że siarczki ich ulegają hydrolizie, tlenki nie ulegają redukcji przy ogrzewaniu z węglem, a same metale nie tworzą jonów zespolonych (str. 563). Beryl różni się pozatem od magnezu, a zbliża się do cynku, gdyż jego wodorotlenek jest zarówno kwaśny, jak zasadowy. Nie jest to czemś niespodzianem, gdyż beryl zajmuje w układzie okresowym miejsce między metalicznym litem, a niemetalicznym borem.

Rtęć jest jedynym członem tej grupy, tworzącym dwa szeregi związków. Wywodzą się one od tlenków  $HgO$  i  $Hg_2O$ . Rtęć zbliża się do metali szlachetnych pod względem łatwości, z jaką jej tlenek rozkłada się przy ogrzewaniu i pod względem położenia, jakie zajmuje jako wolny pierwiastek w szeregu napięciowym. Inne człony rozważanej tu grupy wyprzedzają o wiele wodór w szeregu napięciowym (p. str. 286) i wszystkie rugują wodór z rozcieńczonych kwasów. Ze względu na te odstępstwa, odłożymy omawianie rtęci do następnego rozdziału, gdzie zajmiemy się nią przy omawianiu miedzi, pierwiastka, który w swych stosunkach chemicznych jest do niej najbardziej podobny.

#### B E R Y L.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Beryl we wszystkich swych związkach jest metalem dwuwartościowym. Jego tlenek i wodorotlenek są zasadowe, a zarazem słabo kwaśne względem mocnych zasad (p. wodorotlenek cynku). Ze

względu na ten fakt i niezmierną łatwość, z jaką jego węglan oddaje dwutlenek węgla, beryl podobny jest do glinu tak, że uważano go zrazu za pierwiastek trójwartościowy. Stąd wynikałoby dla niego ciężar atomowy 13,55, gdyż ilość jego, łącząca się z jednostką chemiczną chloru wynosi 4,55. W układzie okresowym istniało jednak miejsce wolne dla pierwiastka dwuwartościowego o ciężarze atomowym 9,1 ( $= 2 \times 4,55$ ) między litem a borem, brak było natomiast miejsca dla pierwiastka trójwartościowego. Później (1884) Nilson i Petterson oznaczyli gęstość pary chlorku i pewnych organicznych związków berylu i znaleźli tylko 9,1 części berylu w ciężarach molowych jego związków. Pierwiastek ten zwano poprzednio glucynem z powodu słodkiego smaku jego soli (gr., γλυκύς = słodki).

**Metal i jego związki.** Beryl występuje w mineralu berylu, metakrzemianie berylu i glinu  $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ . Okazy berylu, zabarwione na zielono drobnymi ilościami krzemianu chromu, znane są jako szmaragdy. Metaliczny beryl otrzymać można przez elektrolizę łatwotopliwego, podwójnego fluorku  $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{KF}$ . W stanie sproszkowanym spala się, ogrzany w powietrzu. Ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów, a także z gorącego potażu żrącego:  $\text{Be} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2$ . Tlenek reaguje z kwasami i mocnymi zasadami. Sole nie zabarwiają płomienia bensenowskiego.

#### M A G N E Z Mg.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Magnez jest dwuwartościowy we wszystkich swych związkach. Tlenek i wodorotlenek są wyłącznie zasadowe. Pierwiastek nie tworzy zespolonych katjonów, ani anjonów.

**Występowanie.** Węglan magnezu występuje jedynie, jako *magnezyt*, i w postaci podwójnej soli z węglanem wapniowym  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , jako *dolomit*. Siarczan i chlorek występują jako wodziany i składniki soli podwójnych (str. 582, 620), w pokładach stasfurskich. Pospolite są także krzemiany. *Oliwin* jest ortokrzemianem  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . *Serpentyu* jest uwodnionym dwukrzemianem  $[\text{Mg}, \text{Fe}]_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , jakim jest także pianka morska. *Azbest* jest bezwodnym krzemianem. *Łojek* jest  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ . Pierwiastek wywodzi swą nazwę od Magnezji, miasta w Azji Mniejszej.

**Metal.** Magnez otrzymujemy dziś najczęściej przez elektrolizę tlenku magnezu  $\text{MgO}$ , rozpuszczonego w stopionym fluorku (szczegóły p. glin. Inna pospolita metoda otrzymywania metalu, polega na elektrolizie stopionej mieszaniny chlorków magnezu, potasu i sodu. Sztaba węglowa tworzy anodę, a tygiel żelazny katodę, na której zbiera się metal w kulkach. Masę metaliczną po oziębieniu łamie się i odlewa w bloki. Metal jest srebrzystobiały i ogrzany, daje się ciągnąć na drut i walcować na wstęgę (p. top. 651° p. wrz. 1100°). Techniczny magnez zawiera często cynk.

Magnez jest metalem chemicznie mniej aktywnym, niż metale ziem alkalicznych. Pokrywa się powoli warstewką zasadowego węglanu, który nie jest

spoisty i nie chroni metalu od zupełnego utlenienia. Z gotującej się wody ruguje zwolna wodór, szybko z zimnych rozcieńczonych kwasów. Magnez pali się w powietrzu światłem białym, bogatym w promienie o krótkiej fali, działające silnie na płytę fotograficzną. Popiół zawiera obok tlenku także a z o t e k  $Mg_3N_2$ . Przy ogrzewaniu z tlenkami boru, krzemu i wielu metali, łączy się z tlenem i uwalnia pierwiastek z tlenku.

Produkcja magnezu w Stanach Zjednoczonych wynosiła w 1924 r. 58.000 kg. Główne zastosowanie posiada magnez jako środek odtleniający, przy wytwarzaniu innych metali (por. zastosowanie glinu przy fabrykacji stali, Rozdz. XII. Opilki magnezu zmieszane z chlorkiem potasowym, dają po zapaleniu *światło błyskawiczne*. Do otrzymania światel sygnałowych stosuje się szelak, azotan baru i proszek magnezowy.

**Tlenek MgO i wodorotlenek  $Mg(OH)_2$ .** Tlenek wyrabia się przez ogrzewanie węglanu magnezowego i nazywa się *paloną magnezją*. Jako nader trudno topliwy (ogniotrwały) służy do wykładania wnętrz pieców elektrycznych. Jako zły przewodnik ciepła ma on także rozległe zastosowanie do izolacji rur i kotłów i w ten sposób do zmniejszenia strat ciepła (85%). Łączy się wolno z wodą na *wodorotlenek*  $Mg(OH)_2$ , który, wymieszany z wodą, daje zaprawę, twardniejącą pod działaniem dwutlenku węgla w powietrzu (str. 602-3). Tlenek jest z a s a d o w y i z kwasami tworzy sole.

*Wodorotlenek magnezu  $Mg(OH)_2$* , nirozpuszczalny, strąca się łatwo po dodaniu wodorotlenku sodowego do roztworu soli magnezowej. Po zwilżeniu i zmieszaniu z drobną ilością chlorku magnezowego, twardnieje, dając zasadowy chlorek o zmiennym składzie. Mieszanina powyższa, uzupełniana niekiedy trocinami, służy do wyrobu ozdób architektonicznych.

Wodorotlenek magnezu *nie* strąca się po dodaniu wodorotlenku amonowego do roztworu soli magnezowych, jeśli w roztworze znajduje się pewna ilość soli amonowych. Przyczynę tego wyjaśnimy nieco dalej.

**Sole magnezu.** *Węglan magnezu  $MgCO_3$* , występuje w przyrodzie. Przy strącaniu wydzielają się tylko uwodnione zasadowe węglany, których skład zmienia się zależnie od warunków. Węglan wyrabiany w wielkich ilościach i sprzedawany jako *magnezja biała*, określa się w przybliżeniu wzorem  $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ . Wechodzi on w skład proszków do czyszczenia zębów, używany jest również do czyszczenia srebra. Węglany magnezu nie strącają się w obecności soli amonowych i reagują z temi solami tak samo, jak wodorotlenek (p. wyżej).

*Siarczan magnezu  $MgSO_4$*  spotyka się w handlu zwykle w postaci siedmiodmowej soli  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , t. zw. soli gorzkiej. Występuje on w pokładach solnych i wielu wodach mineralnych, przeczyszczających. *Woda Hunyadiego* np. zawiera około 47 g soli gorzkiej, 52 g siarczanu sodowego ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) i 1 g kwaśnego węglanu sodowego w 1 litrze. Siarczan magnezu używany jest do obciążania tkanin bawełnianych i w medycynie jako środek rozwalniający.



*Chlorek magnezowy*  $MgCl_2$  znajduje się w wodzie morskiej i niektórych wodach naturalnych. Występuje w pokładach stassfureckich samoistnie i jako *karnalit*  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ , który jest najważniejszym źródłem chlorku potasowego (str. 620), przyczem odrzuca się prawie wszystek, związany z chlorem potasowym, chlorek magnezowy. Chlorek magnezowy jest bardzo higroskopijny (str. 620). W zanieczyszczonej soli kuchennej, wywołuje zbijanie się jej w grudki, oraz wilgotnienie podczas słoty. Wadę tę usuwa się przez dodatek drobnej ilości kwaśnego węgla sodowego. Chlorek magnezowy jest jednym z najprzykrzejszych składników wody twardej, gdyż gorąca woda hydrolizuje go i uwalnia kwas solny, który atakuje i niszczy żelazo kotłów i rur. Dlatego też wody morskiej nie można używać do kotłów okrętowych.

Jedynym ważnym *fosforanem*, jest *ortofosforan magnezowo-amonowy*  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , który występuje jako krystaliczny osad, gdy zmiesza się fosforan sodowy i wodorotlenek amonowy (i chlorek amonowy, przeciwieństwo do wodorotlenku magnezowego, wyżej) z roztworem soli magnezowej. Związek ten jest nierozpuszczalny w wodzie, zawierającej wodorotlenek amonowy i służy w analizie ilościowej do oznaczania zarówno magnezu, jak i kwasu fosforowego. Przed zważeniem osad wyżarza się, zamieniając go w ten sposób w bezwodny pyrofosforan magnezowy  $Mg_2P_2O_7$ . Podobne własności posiada sól  $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$ , służąca do oznaczania kwasu arsenowego.

**Reakcje analityczne związków magnezowych.** Jon magnezowy jest bezbarwny i dwuwartościowy. Rozpuszczalne węglany strącają węglany zasadowe magnezu, tylko w nieobecności soli amonowych. Dzięki temu ostatniemu ograniczeniu, odróżnić można związki magnezu od związków rodziny wapnia. Wodorotlenek sodowy strąca wodorotlenek magnezowy o ile niema równocześnie soli amonowych. Najmniej rozpuszczalną solą, jest mieszany fosforan magnezowo-amonowy, w obecności wodorotlenku amonowego.

#### C Y N K Zn.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Cynk jest dwuwartościowy we wszystkich swych związkach. Są ich dwa szeregi, — jeden liczniejszy i ważniejszy, w którym cynk jest rodnikiem dodatnim ( $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$  i t. d.), drugi mniej liczny, cynkany, w którym cynk zawarty jest w rodniku ujemnym ( $ZnO_2 \cdot Na_2$  i t. p.). Cynk jest pierwszym z metali dotąd szczegółowo omawianych, tworzącym związki tego ostatniego typu. Znajdziemy jednak w dalszych rozdziałach wiele innych metali, które zachowują się podobnie. Oba szeregi soli ulegają hydrolizie, gdyż wodorotlenek jest słaby zarówno jako kwas, jak i zasada. Wszystkie sole cynku są *trujące*.

**Występowanie i otrzymywanie.** Cynk występuje w przyrodzie głównie jako *blenda cynkowa*  $ZnS$  i *galman*  $ZnCO_3$ . Innymi rudami cynku są *galman krzemianowy*  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ , *franklinit*  $Zn(FeO_2)_2$  i *cynkit*  $ZnO$ . Czerwoną barwę tego ostatniego wywołuje obecność manganu.

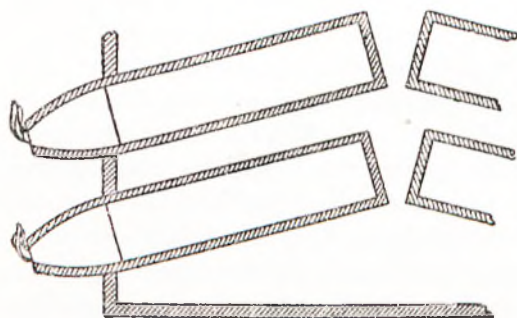
W przypadku galmanu wytwarza się najprzód przez ogrzewanie tlenek ZnO. Gdy ruda zawiera blendę cynkową ZnS, kruszy się ją, proszkuje, wzbogaca przez flotację (p. Rozdz. XLV), a potem praży, by usunąć siarkę i zamienić na tlenek:



Rudę wsypuje się od góry do wielkiego pieca w kształcie skrzyni (ryc. 213, schematycznie), przez który przepływają płomień i ogrzane gazy, powstałe z palącego się przy nadmiarze powietrza gazu opałowego. Rudę przewraca się i przesuwa grabiami naprzód, dopóki nie spadnie na najbliższą półkę. Tutaj zgrabia się ją w stronę przeciwną, dopóki nie spadnie na trzecią półkę. Ruda całkowicie utleniona, gromadzi się na dnie pieca, a dwutlenek siarki, uchodzący z gazami, przerabia się na kwas siarkowy. Tlenek otrzymany z jakiegokolwiek rudy, redukuje się przez ogrzewanie ze sproszkowanym węglem:



Ten sposób przeróbki rud cynkowych należy dobrze rozważyć. Ponieważ rudy większości metali składają się z węglanu, siarczku lub tlenku metalu, opisane stąd są wspólne większości procesów hutniczych. W przypadku innych metali, zmieniają się tylko kształty pieca i inne szczegóły.



Ryc. 214. Wyrób surowego cynku.

W przypadku cynku, ogrzewanie mieszaniny tlenku z węglem, odbywa się z powodu lotności cynku w retortach, z których metal uchodzi jako para. Mieszaninę umieszcza się w cylindrach z ogniotrwałej gliny (1,2—1,5 m długich, ułożonych w kilku kondygnacjach w długim piecu, ogrzanym gazem (ryc. 214). Odbieralnik z ogniotrwałej gliny przymocowany jest do retorty gliną. U wylotu każdego odbieralnika pali się tlenek węgla niebieskim płomieniem, a równocześnie wewnątrz skrapla się cynk na ciecz. Od czasu do czasu wygarnia się płynny metal do podjeżdżającego zbiornika żelaznego, z którego wylewa się go następnie do form. Metal, otrzymany w tej postaci, stanowi *cynk surowy*. Zawiera on drobne ilości ołowiu, arsenu, żelaza i kadmu.

Światowa produkcja cynku w 1924 wyniosła prawie 1.000.000 ton. W 1916 była ona pod wpływem potrzeb wojennych jeszcze wyższa. Polska, zajmująca trzecie miejsce wśród producentów świata, w 1928 wytworzyła 162.000 ton.

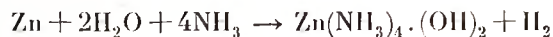
**Własności i zastosowanie metalu.** Cynk jest metalem niebieskobiałym, krystalicznym. W niskiej temperaturze jest kruchy, lecz w 120°—150° daje się



Ryc. 213. Piec do prażenia rud żelaznych.

walcować na blachy zapomocą ogrzanych walców, a giętkość zachowuje potem nawet po ostygnięciu. W  $200^{\circ}$ — $300^{\circ}$  staje się ponownie kruchy, w  $419,4^{\circ}$  topi się, a w  $907^{\circ}$  wrze. Gęstość pary w  $1740^{\circ}$  wynosi 2,38 (powietrze = 1), a zatem ciężar cząsteczkowy równa się  $2,38 \times 28,955$  (str. 155) czyli 68,9. Wynika stąd, że para cynku jest gazem jednoatomowym.

Cynk pali się w powietrzu płomieniem niebieskawym, dając tlenek cynku. W zimnym suchym powietrzu nie zmienia się, w wilgotnym natomiast utlenia się i pokrywa mocno przylegającą, nieporowatą warstwą zasadowego węglanu, która go chroni przed dalszemi wpływami. Metal ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów. Przy użyciu czystych próbek, reakcja przebiega nadzwyczaj wolno wskutek tworzenia się na powierzchni metalu warstwy wodoru, odcinającej dostęp kwasu. Zetknięcie z metalem, mniej elektrododatnim, jak ołów, żelazo, miedź lub platyna umożliwia dalszy przebieg reakcji, gdyż wodór wywiązuje się wówczas na powierzchni tego drugiego metalu (p. elektrochemja). Cynk surowy, zawierający ołów i żelazo, jest więc bardziej aktywny, niż cynk czysty. Cynk reaguje też z wrzącemi alkalkjami, dając rozpuszczalne cynkany (p. str. 656):  $2\text{KOH} + \text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2$ . Działanie na wodorotlenek amonowy jest powolniejsze i odmiennie natury i przebiega:



z utworzeniem zespolonego kationu.

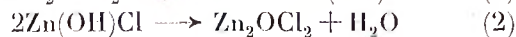
Blachy cynkowej, jako stosunkowo lekkiej (gęstość 7), używa się chętniej, niż ołowianej (g. 11,5) na dachy, rynny i gzymsy. Żelazo powleka się cynkiem (*galwanizuje*) w ten sposób, że po oczyszczeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym lub dmuchawą piaskową, zanurza się je do stopionego cynku, albo też osadza się cynk zapomocą galwanizacji (p. Rozdz. XLVI). Szerardyzowane żelazo wyrabia się, pokrywając przedmiot pyłem cynkowym i wypalając potem. Cynk chroni żelazo, ponieważ odcina powietrze od jego powierzchni i utrudnia jego utlenianie, gdyż — jako metal bardziej aktywny od żelaza — sam się naprzód utlenia, gdy np. powłoka ulegnie pęknięciu. Cynku używa się także do ekstrakcji srebra z surowego ołowiu, jako metalu aktywnego do bateryj i do różnych stopów (np. babil, str. 573, mosiądz i argentan). Mieszka się on we wszystkich stosunkach z cyną, miedzią i antymonem, lecz stop jego z ołowiem lub z bizmutem dzieli się na dwie warstwy, przyczem każdy z obu metali rozpuszcza tylko nieco drugiego. Te dwa różne sposoby zachowania się, przypominają z jednej strony alkohol i wodę (str. 175), z drugiej zaś eter i wodę (176).

W pracowni stosuje się cynk najczęściej w postaci *cynku granulowanego*, otrzymywanego przez wlewanie stopionego metalu cienkim strumieniem do wody i w postaci *pyłu cynkowego* (nieczystego, zawierającego tlenek cynku).

**Chlorek cynku  $\text{ZnCl}_2$ .** Sól tę wyrabia się zazwyczaj przez traktowanie cynku nadmiarowo kwasu solnego, odparowanie dosucha i stopienie pozostałości. W obecności kwasu solnego, otrzymuje się chlorek cynku w postaci białego,



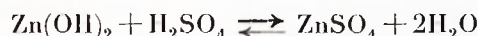
rozpływającego się ciała stałego. Odparowanie czystego wodnego roztworu, który posiada reakcję kwaśną, pociąga za sobą znaczną hydrolizę i utworzenie się znacznej ilości zasadowego chlorku  $Zn_2OCl_2$ :



Soli używa się w stałej postaci, jako środka żrącego. Wodny roztwór żelatynuje błonnik i rozpuszcza go (str. 616), wobec czego używa się go do wyrobu papieru pergaminowego i do impregnowania drzewa (np. podkładów kolejowych), by uchronić je przed butwieniem. Roztwór wodny, kwaśny wskutek hydrolizy, służy także do oczyszczania powierzchni metali przed *lutowaniem*. Lut (p. Rozdz. XLVII) «chwytka» powierzchnię gorącego mosiądzu, miedzi i ołowiu, jeśli tylko powierzchnia ta jest czysta, i mocno się jej trzyma po oziębieniu. Nie rozpuszcza on jednak, ani nie topi tlenków, a przeto w razie choćby najcieńszej powłoki niemetalicznej, nie może dostać się do powierzchni metalu, ani do niej przyłączyć.

**Tlenek cynku, wodorotlenek i cynkany.** Tlenek cynku  $ZnO$  otrzymuje się, jako biały proszek przez spalenie cynku, lub ogrzewanie strąconego węglanu zasadowego. Zmienia on podczas ogrzewania białą barwę na żółtą, podobnie do tlenku rtęciowego, który po ogrzaniu nabiera barwy brunatnej, a po oziębieniu staje się jasnoczerwony. Tlenku cynku używa się (ryc. 215) do wyrobu farby — bieli cynkowej — która nie ciemnieje od siarkowodoru. Służy także, jako napelnicznik do kauczuku na koła samochodowe. Do plombowania zębów używają dentyści niekiedy pasty, sporządzonej z tlenku zmieszanego ze stężonym roztworem chlorku cynkowego. Pasta ta szybko twardnieje, zamieniając się na tlenochlorek cynku.

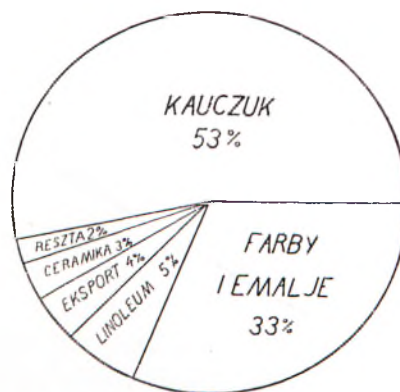
Wodorotlenek cynku  $Zn(OH)_2$ , wydziela się jako biały, kłaczkowaty osad po dodaniu alkaliów do roztworów soli cynkowych. Reaguje on jako zasadowy wodorotlenek, dając z kwasami sole cynku:



Reaguje on także z nadmiarem alkaliów, użytych do wytrącenia, dając rozpuszczalny cynkan, np. cynkan potasu  $K_2ZnO_2$ :



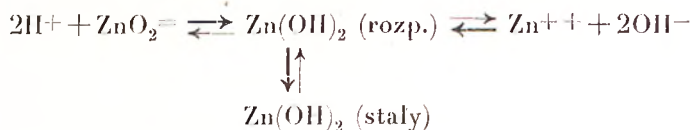
Obie reakcje są odwracalne, druga jednak wymaga znacznego nadmiaru alkaliów do ukończenia, gdyż pewna część wodorotlenku cynkowego jest jak się zdaje, w postaci poprostu koloidalnej zawiesiny. Wodorotlenek



Ryc. 215. Rozdział cynku w przemyśle.



cynku w roztworze jest oczywiście zjonizowany zarówno jako kwas, jak i zasada:

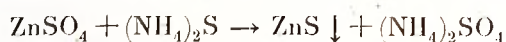


Substancje, które są równocześnie kwasami i zasadami, nazywamy *amfoterycznymi*. Jonizacja wodorotlenku cynkowego, jako kwasu, jest mniejsza niż jako zasady, lecz w obu kierunkach mała. Gdy przez dodanie kwasu np. siarkowego wprowadza się jony wodorowe, jony wodorotlenowe łączą się z jonami wodorowymi na wodę i równowaga przesunęła się na prawo. Z drugiej strony dodanie zasady wywołuje usuwanie jonu-wodorowego, a zarazem cofnięcie jonizacji zasadowej tak, że równowaga przesunęła się nalewo.

Wodorotlenek cynkowy reaguje z wodorotlenkiem amonowym, dając rozpuszczalny *wodorotlenek amonowo-cynkowy*  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2$ . W roztworze tej substancji, cynk występuje prawie całkowicie, jako część zespolonego dodatniego jonu  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ . Rozważenie tego punktu odkładamy do rozdziału XLV, gdzie zajmujemy się tem, przy omówieniu podobnie zespolonych jonów miedzi.

**Inne związki.** *Siarczan cynkowy*  $\text{ZnSO}_4$  tworzy się przez utlenienie podczas prażenia blendy cynkowej. Daje po przekrystalizowaniu z wody, romboidalne kryształy wodorzianu  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Ta sól i odpowiednie związki magnezu  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , żelaza  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i kilku innych dwuwartościowych metali, są związkami izomorficznymi, znanymi jako *witryjole*. Sól cynkowa jest *białym witryjolem*. Służy ona do konserwowania skór, jako zaprawa w drukarstwie kretonów (p. barwienie Rozdz. XLIV) i w medycynie, jako środek leczniczy w chorobach oczu, pod postacią kropli ( $\frac{1}{\%}$  roztwór).

*Siarczek cynku*  $\text{ZnS}$  (biały) strąca się praktycznie zupełnie, po dodaniu roztworu siarczku amonowego  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  do soli cynku:



Gdy zamiast tego zastosujemy siarkowodor:



mała tylko część cynku się strąci. Przyczynę tej różnicy przedyskutujemy w jednym z następnych ustępów (str. 671). O użyciu siarczku cynkowego jako składnika farby (*litopone*), (zobacz str. 609).

*Normalny węglan cynku*  $\text{ZnCO}_3$  może być strącony kwaśnym węglanem sodowym:



Normalny węglan sodowy daje *węglany zasadowe*, np.  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , które posiadają podobnie jak w przypadku magnezu zmienny skład, zależnie od warunków.

*Analityczne reakcje soli cynkowych.* Siarczek cynku strąca się po dodaniu siarczku amonowego do roztworów soli cynkowych i cynkanów. Wodorotlenek

sodowy daje nierozpuszczalny wodorotlenek, który reaguje jednak z nadmiarem zasady, dając rozpuszczalny cynkan sodowy. Związki cynku ogrzewane na węglu drzewnym z azotanem kobaltu, dają cynkan kobaltu, zielen Rinmann'a  $\text{CoZnO}_2$ .

#### K A D M.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Kadm we wszystkich swych związkach jest dwuwartościowy. Tlenek i wodorotlenek jego są wyłącznie zasadowe, a sole nie ulegają hydrolizie pod wpływem wody. Wchodzi on w związki zespolone o jonach  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{=}$ , i  $\text{CdJ}_4^{=}$ .

**Metale.** Poza rzadkim minerałem *grenokitem*  $\text{CdS}$ , kadm występuje tylko w drobnych ilościach (około 0,50%), jako węglan i siarczek w odpowiednich rudach cynku. Podczas redukcji rud cynkowych, kadm jako lotniejszy od cynku, destyluje pierwszy (p. wrz.  $767^\circ$ ). Metal jest barwy białej, znacznie łatwiej kowalny, niż cynk. Topi się w  $321^\circ$ .

Ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów, a sam rugowany jest z roztworów swych soli przez cynk, który jest bardziej elektrododatni. Służy do wyrobu łatwotopliwych stopów.

**Związki kadmu.** *Chlorek*  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wietrzeje. Odwodniany, czy w roztworze, nie ulega on hydrolizie (w przeciwieństwie do cynku str. 654). Związki chlorowcowe kadmu są mniej zjonizowane, niż odpowiednie związki większości innych metali. W szczególności, jodek  $\text{CdJ}_2$  istnieje, jak się zdaje, w roztworze jako  $\text{Cd} \cdot \text{CdJ}_4$ , a zespolony anjon daje odrobinę kadmu jonowego. Dlatego też w roztworze jodku niepodobna strącić całkowicie nawet siarczku. Naodwrot kwas jodowodorowy rozpuszcza siarczek kadmowy znacznie łatwiej, niż inne kwasy (p. niżej).

Biały *wodorotlenek* otrzymuje się przez strącanie. Reaguje on jako zasadowy wodorotlenek z kwasami, lecz nie jest amfoteryczny, wobec czego nie reaguje wogóle z mocnymi zasadami. Rozpuszcza się on jednak w wodorotlenku amonowym, tworząc  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2$ . *Tlenek*  $\text{CdO}$  jest brunatnym proszkiem, otrzymywanym przez ogrzewanie wodorotlenku, węglanu lub azotanu, albo przez spalanie metalicznego kadmu.

*Siarczan* krystalizuje jako  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  i nie jest izomorficzny z siarczanami cynku i magnezu. Rozpuszczalne węglany strącają *normalny węglan*  $\text{CdCO}_3$ , a nie węglany zasadowe.

Siarkowodór strąca żółty *siarczek*  $\text{CdS}$  nawet z kwaśnych roztworów soli kadmu. Siarczku kadmu używa się jako farby. Jest on jednak w mniejszym stopniu nierozpuszczalny w wodzie, niż siarczki miedzi i rtęci i nie może być strącony z roztworu mocno kwaśnego (np.  $\text{HCl} > 0,3\text{N}$ ).

**Rozpuszczalność siarczków metali.** Czytelnik znacznie łatwiej zapamięta sobie następstwo rozpuszczalności siarczków, jeśli weźmie pod uwagę, że następstwo to jest praktycznie takie samo, jak następstwo aktywności metali wolnych

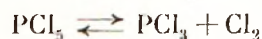
(str. 117). I tak, siarczki metali wdół aż do glinu, rozpuszczają się w wodzie ( $K_2S$  i  $Na_2S$ ), albo ulegają w wodzie rozkładowi ( $BaS$ ,  $SrS$ ,  $CaS$ ,  $MgS$ ,  $Al_2S_3$ ). Tworzące się przytem wodorotlenki są dobrze rozpuszczalne (wyjątek  $Al(OH)_3$ ), wobec czego przy hydrolizie siarczków otrzymuje się roztwory czyste, z wyjątkiem przypadku  $Al_2S_3$ . Siarczek żelazawy jest w wodzie nierozpuszczalny, lecz dostatecznie rozpuszczalny, by reagować (i rozpuszczać się) w pewnym stopniu z rozcieńczonymi kwasami, a nawet z tak słabym kwasem, jakim jest kwas octowy. Siarczek cynku wymaga rozcieńzonego, lecz mocnego, kwasu; siarczek kadmu wymaga wyższego stężenia mocnego kwasu, tak samo  $CoS$  i  $NiS$ ; siarczek miedziowy wymaga kwasu utleniającego, jakim jest gorący kwas azotowy; a siarczek rtęciowy opiera się działaniu nawet tego ostatniego kwasu.

**Reakcje analityczne związków kadmu.** Jon kadmowy  $Cd^{++}$  jest dwuwartościowy i bezbarwny. Siarkowodór strąca nawet z kwaśnych roztworów soli, żółty siarczek kadmowy. Wydzielenie siarczku zachodzi także z roztworów, zawierających jon zespolony  $Cd(NH_3)_4^{++}$  i jon zespolony  $Cd(CN)_4^-$ , np. z roztworów otrzymanych po dodaniu nadmiaru cyjanku potasowego do roztworu chlorku kadmowego ( $K_2 \cdot Cd(CN)_4$ ). Ta ostatnia własność umożliwia oddzielenie kadmu od miedzi (Rozdz. XLV). Pod wpływem wodorotlenku sodowego wydziela się biały wodorotlenek, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Nie wydziela się on z roztworów, zawierających jony  $Co(NH_3)_4^{++}$  i  $Cd(CN)_4^-$ , a z wodorotlenkiem amonowym tworzy rozpuszczalny  $Cd(NH_3)_4(OH)_2$ . Wymienione wyżej reakcje nie przebiegają całkowicie w razie użycia jodku kadmowego  $Cd \cdot CdJ_4$ .

#### RÓWNOWAGA JONOWA, ROZPATRYWANA ILOŚCIOWO.

Ze względu na bardzo częste występowanie w chemii metali reakcyj jonowych, oraz decydujący wpływ równowag jonowych na wiele reakcyj, jest rzeczą wielkiej wagi, byśmy byli w przyszłości przygotowani do bardziej ściślejszego niż dotąd badania tych zjawisk. Podstawy takiego badania zostały już wyłożone tak, że potrzebne są już tylko przykłady zastosowania podanych zasad. Podstawy, o których mowa, należy obecnie ponownie przestudjować, (por. ogólną dyskusję równowagi chemicznej str. 245-56). Jeden ważny punkt można tu powtórzyć pokrótce, by pomóc czytelnikowi.

**Równowaga w reakcjach odwracalnych.** Widzieliśmy (str. 249), że stan równowagi przy dysocjacji pięciochlorku fosforu:



zależy od stężeń cząsteczkowych substancyj reagujących i może być przedstawiony w równaniu:

$$\frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = K$$

W równaniu tem wielkości, zawarte w klamrach, ilustrują stężenia odnośnych substancyj w stanie równowagi, K stałą równowagi reakcji odwracalnej. W jakikolwiek sposób zmienić będziemy stężenie cząsteczkowe jednej z substancyj w pewnej ustalonej temperaturze (np. przez dodanie nadmiaru  $\text{Cl}_2$  do mieszaniny gazowej), jedynym skutkiem będzie takie przystosowanie się stanu równowagi, by ostateczny iloraz  $[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]/[\text{PCl}_5]$  pozostał niezmienny. Innymi słowy, stała równowagi K jest *wielkością niezmienną*.

**Zastosowanie do jonizacji.** Ściśle te same zasady mogą być zastosowane do dysocjacji jonowej elektrolitów. Jako ilustrację weźmiemy zachowanie się kwasu octowego, który jest kwasem słabym, mało zjonizowanym. Gdy kwas octowy ropuścimy w wodzie, ulegnie on jonizacji w następujący sposób:



Według prawa stężeń cząsteczkowych (str. 289)

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K, \quad (\text{i})$$

a wartość liczbowa tego ułamka czyli K nie ulegnie zmianie bez względu na stopień stężenia roztworu. Jeśli np. roztwór zostanie rozcieńczony,  $[\text{H}^+]$  i  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  zmniejszą się w stosunkowo mniejszym stopniu niż  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ , by wartość całego wyrażenia mogła pozostać ta sama. Stanie się to dzięki jonizacji pewnej części materiału, którego stężenie wynosi  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$  i przejście jego w postać jonową, przyczem stężenia jonów wynoszą  $[\text{H}^+]$  wzgl.  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  (str. 291).

Przykład liczbowy najlepiej wykaże, że prawo stężeń wyraża fakty ze znaczną dokładnością. Dane odnoszą się do kwasu octowego w  $18^\circ$  i są następujące (str. 303):

Kwas octowy	I Stężenie molarne	II Zjonizowany ułamek całego materiału	III $[\text{H}^+] \text{ i } [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ (I × II)	IV $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ (I — III)
Jedno-molowy . .	1,0	0,004	0,004	1,0 — 0,004
Dziesiętno-molowy	0,1	0,013	0,0013	0,1 — 0,0013
Setno molowy . .	0,01	0,0407	0,000407	0,01 — 0,000407

$[\text{H}^+] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ , gdyż jony te wytwarzane są w równych ilościach. Liczby, które mają być odjęte w kolumnie IV, są stosunkowo tak małe, że do naszych celów można przyjąć bez znaczniejszego błędu, że wartości 1, 0,1, 0,01 wyrażają stale  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$ . Stąd, podstawiając dane w równaniu (1) powyżej, otrzymamy:

$$\frac{(0,004)^2}{1} = 0,04160. \quad \frac{(0,0013)^2}{0,1} = 0,04169. \quad \frac{(0,000407)^2}{0,01} = 0,04165.$$

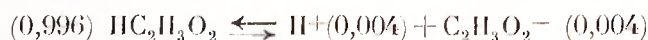


Innymi słowy, choć ostatni roztwór jest 100 razy bardziej rozcieńczony, niż pierwszy, a stopień jonizacji wzrósł dziesięciokrotnie, całe wyrażenie trzyma się blisko wartości 0,04165 i jest zasadniczo stałe w granicach błędów doświadczalnych i arytmetycznych.

Jeśli dane przewodnictwa, jak powyższe, zastosujemy w ten sam sposób do przypadków silniej zjonizowanych substancyj, wartości  $K$  nie będą już stałe. Przekonano się, że dla tej grupy substancyj, pomiary stopnia jonizacji na zasadzie przewodnictwa, są niedokładne. Przyczynę tej rozbieżności już pokrótce dyskutowaliśmy (p. str. 289). Jednakże, jak to okażemy w późniejszym ustępie (str. 663-5), fakt powyższy nie ma wpływu na wnioski, wynikające z najbardziej ogólnych zastosowań tych danych.

**Nadmiar jednego jonu.** W przypadku bromku miedziowego (str. 304) wykazaliśmy, że wzrost stężenia jonu-bromowego przesuną równowagę, sprzyjając łączeniu się jonów w cząsteczkową postać bromku miedziowego:  $2\text{Br}^- + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{CuBr}_2$ . Nazywamy to *cofnięciem dysocjacji* bromku miedziowego. Jeśli substancja jest nieznacznie zjonizowana, np. słaby kwas lub słaba zasada, cofnięcie jonizacji przez utworzenie się cząsteczek, może usunąć tak wiele jonu, nieobecnego w nadmiarze ( $\text{Cu}^{++}$  w poprzednim przykładzie), że mieszanina przestanie dawać reakcje na ów usunięty jon. Jest to przypadek ważny i bardzo rozpowszechniony.

Normalny roztwór (60 g w 1 litrze) kwasu octowego, jest, jak wyżej widzieliśmy, zjonizowany w ilości tylko 0,004, a zatem oznaczając w równaniu stanu równowagi, stężenia liczbami w nawiasach, otrzymamy:



Gdyby wszystek kwas (60 g) uległ jonizacji, powstałby 1 g jonu-wodorowego w litrze. Jednak nawet przy znacznie mniejszym stężeniu, jakie istotnie mamy (0,004), kwaśny smak  $\text{H}^+$  i jego działanie na wskaźniki można wyraźnie stwierdzić. Jeśli teraz rozpuścimy w roztworze stały octan sodowy, ciecz nie daje już kwaśnej reakcji z jednym z mniej czułych wskaźników np. oranżem metylowym (p. str. 316). Łatwo wyjaśnić to zjawisko. Octan sodowy jest silnie zjonizowany. Wytwarza on przeto wysokie stężenie jonu-octanowego w cieczy, która poprzednio zawierała bardzo mało tego jonu. Wywołuje to wzmożone łączenie się jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ , przyczem pierwszy, będąc już na początku w niewielkiej ilości, znika niemal zupełnie, a roztwór staje się do większości celów obojętny. Zawiera on kwasu octowego tyle co poprzednio, lecz stężenie jonu wodorowego jest teraz o wiele mniejsze.

**Sformułowanie i ilościowe traktowanie w przypadku nadmiaru jonu.** Jeśli  $[\text{H}^+]$  i  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  przedstawiają stężenia cząsteczkowe jonu-wodorowego i jonu-octanowego, a  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]$  stężenie cząsteczek kwasu octowego w stanie równowagi, wówczas

$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = K$$

Wartość stałej jonizacji jest niezmienna, bez względu na to, czy stężenie kwasu octowego jest wielkie, czy małe i nawet, gdy obecna jest inna substancja, o wspólnym jonie (str. 659). W tym ostatnim przypadku  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  i  $[\text{H}^+]$  przedstawiają całkowite stężenia każdej z tych jonowych substancji z obydwu źródeł.

W normalnym kwasie octowym  $[\text{H}^+] = 0,004$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0,004$  (gdyż liczba każdego gatunku jonów jest taka sama), a  $[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0,996$ , praktycznie 1. Podstawiając w równaniu:

$$\frac{0,004 \times 0,004}{1} = K (= 0,0416)$$

Gdy jednak rozpuścimy w cieczy octan sodowy, żeby uzyskać roztwór normalny tej substancji, zjonizowanej w roztworze normalnym w stopniu 0,528, wejdzie w rachubę następująca dodatkowa równowaga:



Stężenie jonu octanowego z ostatniego źródła wynosi 0,528 tak, że w mieszaninie soli i kwasu, gdyby nie zaszły żadne zmiany, całkowite stężenie jonu octanowego  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$  wynosiłoby  $0,528 + 0,004 = 0,532$  czyli 133 razy więcej, niż w samym kwasie. Lecz stała jonizacja  $K$  kwasu octowego musi odzyskać swą pierwotną wartość, wobec czego  $[\text{H}^+]$  musi się zmniejszyć do okragło  $1/133$  pierwotnej wartości. To znaczy  $[\text{H}^+]$  stanie się równe mniej więcej 0,00003

$$\frac{0,00003 \times 0,532}{1} = K (= 0,0416)$$

przyczem reszta jonu wodorowego połączy się z odpowiednią ilością jonu octanowego na cząsteczkę kwasu octowego. Stężenie tego ostatniego wzrośnie tylko z 0,996 na 0,99997; innymi słowy, tak go jest już wiele, że stężenie pozostaje praktycznie niezmiennione. Głównym rezultatem, wynikającym z dodania równoważnej ilości octanu sodowego jest więc, jak widzimy, zmniejszenie stężenia jonu wodorowego poniżej wartości, jaką można wykryć przy użyciu takich wskaźników, jak oranż metylowy.

Skutek ten jest naturalnie wzajemny, to znaczy, że także jonizacja octanu sodowego ulegnie zmniejszeniu. Lecz ilość jonu-octanowego, wytworzonego przez kwas octowy jest stosunkowo tak mała, że wpływ jego na jonizację soli jest niedostrzegalny i przybliżony wynik, osiągnięty w powyższym uproszczonym rachunku, jest w istocie poprawny.

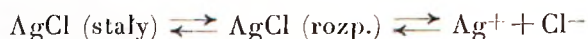
Aczkolwiek jon-octanowy i jon-wodorowy muszą zniknąć w ilościach równoważnych, gdyż łączą się z sobą, tak wiele jednak jest jonu pierwszego, że strata, jaką ponosi, przechodzi niespostrzeżenie, gdy tymczasem tego drugiego jonu jest tak mało, że niemal nic go już nie pozostaje. W przypadku substancji,

o takim samym w przybliżeniu stopniu jonizacji, oba efekty są stosunkowo niewidoczne. Nie można, np. zmniejszyć stężenia jonu-wodorowego, wytwarzanego przez mocny kwas, jakim jest kwas solny, przez dodanie soli zawierającej wspólny jon, np. chlorku sodowego, poniżej granicy, oddziaływującej jeszcze na wskaźniki, gdyż niema sposobu wytworzenia niezmiernie wielkiego stężenia drugiego jonu, czego właśnie wymaga teoria.

Przy użyciu jednak innych środków obserwacji, niż te, jakie dają wskaźniki, efekty podobne do ostatniego mogą być uwidocznione. Przypadek taki ilustruje roztwór bromku miedziowego, do którego dodano bromku potasowego (str. 305). Niebieska barwa jonu miedziowego znika, choć jest jeszcze wiele jonu miedziowego, gdyż zakrywa go całkowicie brunatna barwa cząsteczkowego bromku miedziowego. Inną wymowną ilustrację podano na str. 247.

**Szczególny przypadek roztworów nasyconych.** Najczęstsze, a zarazem najważniejsze zastosowanie omówionych wyżej pojęć, spotykamy w związku z nasyconymi roztworami tych zwłaszcza substancyj, które się stosunkowo mało rozpuszczają.

Była już mowa (str. 191) o stosunkach, panujących w układzie, złożonym z roztworu nasyconego i nadmiaru substancji, znajdującej się w roztworze. W przypadku np. chlorku srebrowego mamy następujący schemat równowagi:



Jeśli do obu odwracalnych reakcyj, przedstawionych w powyższym schemacie, zastosujemy zasady wyżej rozwinięte, otrzymamy takie dwa równania:

$$\frac{[\text{AgCl (rozp.)}]}{[\text{AgCl (stały)}]} = K_1 \quad (1)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl (rozp.)}]} = K_2 \quad (2)$$

w których  $K_1$  i  $K_2$  są stałymi równowagi jednej i drugiej reakcji. Mnożąc równanie (1) przez równanie (2), otrzymamy trzecią zależność

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl (stały)}]} = K_1 \cdot K_2 \quad (3)$$

Lecz  $[\text{AgCl (stały)}]$  t. zn. stężenie AgCl w stanie stałym jest niezmiennie w stałej temperaturze. Wobec tego równanie (3) redukuje się do postaci

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_1 K_2 \cdot [\text{AgCl (stały)}] = \text{wielkości stałej} \quad (4)$$

Innymi słowy *w roztworze nasyconym, iloczyn stężeń molowych jonów jest stały*. Iloczyn ten nazywa się *iloczynem rozpuszczalności* substancji. *Prawo stałości iloczynu jonowego* w roztworze nasyconym, jest jedną z najużyteczniejszych zasad chemii. Umożliwia nam ono, jak niżej zobaczymy, wyjaśnienie w sposób jednolity wszystkich różnorodnych zjawisk strącania i rozpuszczania osadów.

Na słuszności prawa stałości iloczynu rozpuszczalności opiera się cały nasz system analizy ilościowej. Ważnym jest przeto nadmienić, że jakkolwiek, jak to z badań doświadczalnych wynikało, zarówno równanie (1), jak równanie (2), stanowiące źródło prawa, są w przypadku wszystkich mocnych elektrolitów niezupełnie słuszne (ani  $K_1$  ani  $K_2$  nie zachowują stałości przy zmianie warunków), to jednak dla trudnorozpuszczalnych substancyj, o ile nie zachodzą jakieś reakcje uboczne (p. str. 667), równanie (4), a więc samo prawo, zbliża się do rzeczywistości.

Nasuwa się odrazu pytanie: W jaki sposób z dwóch fałszów może powstać prawda. Oczywiście tylko przez ścisłe skompensowanie jednego fałszu drugim. Musimy zatem przypuścić, że zarówno równanie (1) jak i równanie (2), zawierają coś, czego nie powinny zawierać, a przez skombinowanie obu równań, eliminuje się ten zakłócający czynnik i otrzymuje coś poprawnego.

Co wyeliminowaliśmy? Jaki czynnik, nieobecny w równaniu (4), zawiera równanie (1) i (2)? Oczywiście czynnik  $[AgCl]$  (niezdysocjowany w roztworze)]. A zatem niedysocjowana część elektrolitu wywołuje odstępstwa od prawa Arrheniusa w przypadku mocnych elektrolitów. Musimy przeto zbadać ten niezdisocjowany ułamek gruntownie, jeśli pragniemy wyjaśnić wyżej wspomnianą anomalję.

Elis Parker Butler napisał krótką bajeczkę, o murzynku imieniem Mose, który dowiedział się z bardzo dobrego źródła bo od króla duchów, generała duchów, kapitana duchów, pod słowem honoru, że »Niema wcale duchów«! Ostateczne wyniki naszych badań nad niedysocjowaną cząsteczką można streścić podobnie w twierdzeniu: »Niema wcale niezdisocjowanych cząsteczek«! Jak zobaczymy później, jest w tem nieco przesady, lecz dla mocnych elektrolitów w wodnym roztworze jest to tak bliskie prawdy, że nie potrzebujemy się martwić o ten nieskończenie mały ułamek substancji, który istotnie i naprawdę jest niezdisocjowany.

Profesor A. A. Noyes już w r. 1908 wskazał na możliwość, że tak zwana niezdisocjowana cząsteczka soli w roztworze, powiedzmy  $NaCl$  może istnieć w stanie potencjalnie zjonizowanym  $[Na+Cl^-]$ , przyczem atomy są przeciwnie naładowane, lecz trzymają się razem dzięki wzajemnemu przyciąganiu (j o n y z w i ą z a n e, p. str. 324). Późniejsze prace Braggów nad strukturą kryształów wykazały, że w soli stałej niema cząsteczek  $NaCl$ , a kryształ zbudowany jest z naprzemian idących jonów chloru i sodu, ułożonych w sieć sześcianną (p. str. 55). Oczywiście rozszerzenie tej idei na roztwory, uległo nieco opóźnieniu, lecz w ostatnich czasach Debye i Hückel postawili logicznie opracowaną *teorię zupełnej jonizacji*. Prace tych badaczy komplikuje wielka *gruntowność* matematycznego ich traktowania, lecz dowód opiera się na dwu prostych założeniach, a mianowicie 1), że mocne elektrolity w rozcieńczonych wodnych roztworach są praktycznie całkowicie zdysocjowane i 2) że wszelkie odstępstwa od prawa dla roztworów idealnych, wywołane są wyłącznie siłami elektrycznymi między jonami. Aktywność każdego pojedynczego jonu zależy od gęstości jego »jonowej atmosfery«, przyczem łatwo można obliczyć zmiany tej aktywności, wywołane zmianą całkowitego stężenia jonowego. Prace Brønsted'a i La-Mer'a nad rozpuszczalnością, dostarczyły bardzo przekonujących dowodów słuszności owych obliczeń, tak, że wnioski Debye'a i Hückel'a można uważać za niewątpliwie poprawne, o ile chodzi o bardzo rozcieńczone roztwory (poniżej 0,01 N).

Gdy przejdziemy do roztworów o większym stężeniu, zaczynają występować odstępstwa. Wydaje się rzeczą pewną, że odstępstwa te należy przypisać dwom głównie czynnikom: (1) objętości zajmowanej przez rozpatrywane jony, i (2) reakjom między jonami i rozpuszczalnikiem. Czynniki te nie znalazły dotąd zupełnego wyjaśnienia ze stanowiska teorii Debye-Hückla, lecz ważność drugiego czynnika można tu uwydatnić z zupełnie odmiennego punktu widzenia.



Powróćmy na chwilę do jednego z naszych dawniejszych przykładów—roztworu chlorowodoru w wodzie (p. str. 320). Jest to, jak wszystkim wiadomo, wyśmienity przewodnik, choć składniki jego w stanie czystym praktycznie nie przewodzą. Dalej—każdy ze składników posiada w stanie ciekłym te same ogólne własności—z których można tu wymienić wysoką stałą dielektryczną i wyraźną asocjację. Nasuwa się pytanie: Możemy przypisywać przewodnictwo roztworu wyłącznie dysocjacji chlorowodoru na  $H^+$  i  $Cl^-$ , nie uwzględniając całkiem wody? Czy istnieje powód tego wyróżnienia?

Werner przejął się tak silnie tem pytaniem, że wybrał drugą ostateczność, uznając wodę jako j e d y n i e j o n i z u j ą c ą s i ę s u b s t a n c j ę w roztworach ostatniego typu! Według teorii kwasów i zasad Wernera, kwas jest substancją, która wiąże jon-wodorotlenowy, zasada zaś—jon-wodorowy. Równowaga dysocjacji wody:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , przesunięta zazwyczaj silnie na stronę cząsteczek niezdisocjowanych, ulega zakłóceniu przez utworzenie się trwałych jonów zespolonych, takich jak  $[HCl(OH^-)]$  i  $[NaOH(H^+)]$  i powstaje dobrze przewodzący roztwór. Teoria Wernera na pierwsze wejście wydaje się naciągana tym, którzy przyzwyczajeni są do ortodoksyjnego stanowiska, lecz w istocie prowadzi ona do tych samych wyników. Wszyscy zgadzamy się na to, że jony, jak jon-chlorowy i jon-sodowy, są w roztworach wodnych uwodnione i oczywiście niema zasadniczej różnicy między uwodnionym jonem-chlorowym  $[Cl^-(H_2O)]$  a »solwatowanym« jonem-wodorotlenowym  $[HCl(OH^-)]$ , lub między uwodnionym jonem-sodowym  $[Na^+(H_2O)]$ , a »solwatowanym« jonem-wodorowym  $[NaOH(H^+)]$ . Lecz logiczniej jest oczywiście brać pod uwagę obydwa składniki przewodzącego roztworu, niż kłaść nacisk na jeden tylko, a drugi całkowicie pomijać.

Jak wynika z obserwacji zarówno roztworów niewodnych, jak i wodnych, jonizacja idzie stale w parze z tworzeniem się związków między rozpuszczalnikiem i ciałem rozpuszczonym. W istocie, paralelizm ustalony między rozmiarem, w jakim powstają owe związki, a stopniem jonizacji w układach różnorodnych typów, prowadzi do wniosku, że te dwa zjawiska są ściśle ze sobą związane. Przytoczyć tu można kilka przykładów z roztworów wodnych. Silne kwasy, które dają dobrze przewodzące roztwory, tworzą stale trwałe wodziany np.  $HCl \cdot H_2O$ ;  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ;  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ; dające się wyodrębnić bezpośrednio z roztworów wodnych przez wymrożenie. Z drugiej strony między tysiącami słabych kwasów, zawartych w słowniku Beilsteina, niema ani jednego, któryby dawał trwałe wodzian. Zasady zachowują się podobnie, chociaż dane nie są tu tak rozległe. W przypadku soli (str. 569), powstawanie wodzianów wydaje się na pierwsze wejście całkiem nieprawidłowe, jednak jest bardzo znamienym faktem, że w dziedzinie soli rtęciowych (jeden szereg, w którym jonizacja zmienia się znacznie), w s z y s t k i e silnie zjonizowane sole dają wodziany (np.  $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ;  $HgF_2 \cdot 2H_2O$ ), podczas gdy w s z y s t k i e sole słabo zjonizowane (np.  $HgCl_2$ ,  $Hg(CN)_2$ ) nie są uwodnione. Brak miejsca nie pozwala tu na długie rozważania teoretyczne, lecz wyciągnąć można wniosek (por. str. 321), że j o n i z a c j ę poprzedza łączenie się rozpuszczalnika z ciałem rozpuszczonym i że jest ona następstwem takiego połączenia.

Zanim wrócimy do zasady iloczynu rozpuszczalności, omówimy pokrótce losy przyjaciela, któregośmy utracili z oczu—niezdisocjowanej cząsteczki. Mały murzynek Mose, o którym poprzednio wspomnieliśmy, przestał być niepokojony przez »duchy, które są«, gdyż wszystkie one zwierzyły mu się z wielkiej tajemnicy, że niema ich wcale, lecz murzynek przyznał się, że straszą go jeszcze »duchy, których niema«. Właśnie tak samo zwolennicy jonizacji, choć zapewne nie potrzebują się kłopotać o jakieś 16% niezjonizowanej substancji, których obecność przyjmowano poprzednio w 0,1N roztworze wodnym chlorku sodowego (ponieważ jej niema), są jeszcze niepewni, co zrobić z tym niezmiernie małym ułamkiem niezjonizowanym, który utrzymuje się nadal.

Najlepiej wyjaśni to przykład. Gdy ogrzeje się chlorek sodowy do zamiany w parę, a następnie zmierzy się gęstość pary, otrzymana wartość jest praktycznie identyczna z tą, która odpowiada niezdisocjowanemu NaCl. Stała dielektryczna tej pary wynosi zasadniczo jedność tak, że wszelkie przeciwnie naładowane cząstki, istniejące w parze przyciągają się

będą nawzajem tak silnie, że jonowa aktywność będzie znikomo mała. Gdy zwiększać będziemy stałą dielektryczną ośrodka, w którym sól jest rozproszona (co możemy skutecznie przez rozpuszczenie jej w szeregu rozpuszczalników o stopniowo wzrastającej »polarności«) siły przyciągające ulegną zmniejszeniu i roztwór stanie się zrazu słabym, potem miernym, a wreszcie dobrym przewodnikiem elektryczności. Lecz przejście będzie stopniowe i ciągle nawet wówczas, gdy posuniemy się w naszym szeregu rozpuszczalników aż do wody. Nie możemy zatrzymać się w pewnym jakimś punkcie i powiedzieć: »Po jednej stronie istnieje cząsteczka niezdysocjowana, po drugiej nie istnieje«. Musimy się zgodzić, że nawet wodny roztwór zawiera drobny ułamek niezdysocjowanego cząsteczkowego NaCl, albo też zaprzeczyć istnieniu cząsteczkowego NaCl w ogóle, rozumując, że w stanie pary mamy wyłącznie jony związane ( $\text{Na}^+\cdot\text{Cl}^-$ ).

Entuzjastyczni zwolennicy teorii oktowej niezbyt będą zapewne zasmuceni wyborem drugiej alternatywy, uważającej NaCl za typowy związek polarny, w którym przejście elektronu z jednego atomu do drugiego stanowi wszystko, co zachodzi podczas procesu łączenia się. Spróbujmy jednak jeszcze raz zmienić tym razem naturę rozważanego związku, wychodząc z chlorku sodowego i postępując przez chlorek magnezu i glinu do czterochlorku węgla (typowego związku niepolarnego). Okaże się znowu, że niemożliwą jest rzeczą zatrzymanie się w jakimś jednym punkcie i powiedzenie, że po jednej stronie mamy tylko jony związane (gdzie dokonało się przejście elektronu), po drugiej zaś tylko niezdysocjowane cząsteczki (gdzie pary elektronów są wspólne). Różnica między substancjami polarnymi, a niepolarnymi nie jest różnicą zasadniczą, lecz tylko różnicą stopnia (por. str. 441, 480).

Tu właśnie musimy poczekać na dalszy rozwój teorii Bohra, zanim będzie można posunąć się naprzód. Aczkolwiek można użytkować teorię kwantów do poparcia przypuszczenia, że istnieje zasadnicza różnica między jonami związanymi, a niezdysocjowaną cząsteczką, polegająca na określonym skoku orbitowym elektronu, wszelka próba kontynuowania dyskusji na tej podstawie, byłaby w obecnej chwili czysto spekulatywna.

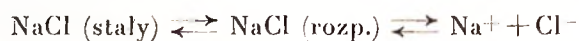
Powracając w końcu do prawa iloczynu rozpuszczalności, musimy zwrócić uwagę na jeden rzeczywiście istotny punkt, że dla każdej soli RX, która jest tak mało rozpuszczalna, że współczynnik aktywności (str. 253) jej jonów może być przyjęty za równy jedności, teoria zupełnej jonizacji, która wymaga bezpośredniej równowagi  $\text{R}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{RX}$  (stały), wiedzie oczywiście do tego samego warunku dla nasycenia  $[\text{R}^+]\cdot[\text{X}^-] = K_{\text{ir}}$  (stała iloczynu rozpuszczalności), jaki wyprowadzono na podstawie starszej hipotezy Arrheniusa. Wobec tego, zaprzestając dalszego rozwijania teorii Debye-Hückel'a, możemy bez wahania stosować w dalszej części tego rozdziału bardziej znaną hipotezę Arrheniusa, gdyż usunięcie niezdysocjowanego ułamka z końcowego równania, eliminuje z niego, jak wyżej wykazaliśmy, główny czynnik zakłócający.

**Ilustracja zasady stałości iloczynu rozpuszczalności.** Gdy do *nasyconego* roztworu jednej z mniej rozpuszczalnych soli, doda się stężonego roztworu soli, bardzo łatworozpuszczalnej, posiadającej *jeden jon wspólny* z pierwszą solą, nastąpi częściowe strącenie się pierwszej soli. Występuje to np. w przypadku nasyconego roztworu chloranu potasowego, który jest niezbyt łatworozpuszczalny (molowa rozp. 0,52, p. tablica). Stężenia  $[\text{K}^+]$  i  $[\text{ClO}_3^-]$ . Ponieważ stężenia  $[\text{K}^+]$  i  $[\text{ClO}_3^-]$  są małe, łatwo można powiększyć wartość jednego np.  $[\text{ClO}_3^-]$  pięciokrotnie, przez dodanie takiego chloranu, który jest dostatecznie rozpuszczalny. By mogła się utrzymać wartość iloczynu  $[\text{K}^+]\times[\text{ClO}_3^-]$ , wartość  $[\text{K}^+]$  musi zmaleć odrazu w przybliżeniu do jednej piątej wartości pierwotnej. Nastąpić to może tylko przez połączenie się jonowego

$K^+$  z równoważną ilością  $ClO_3^-$ . Powstały w ten sposób materiał cząsteczkowy, usiłuje wywołać zrazu zwiększenie wartości  $[KClO_3]$ . Ponieważ jednak wartość  $[KClO_3]$  nie może być zwiększona, gdyż roztwór jest już nasycony względem  $KClO_3$ , przeto powstający nadmiar musi stracić się dla utrzymania równowagi. Widzimy więc, że można zmniejszyć część jonową rozpuszczonej substancji, odwrócić równowagę (str. 662) i istotnie część materiału rozpuszczonego wydzielić, bez wprowadzania substancji, która by reagowała z tym materiałem w zwykłym znaczeniu.

Istotnie, gdy do nasyconego roztworu chloranu potasowego doda się nasyconego roztworu chlorku potasowego  $KCl$  (molowa rozp. 3,9), lub chloranu sodowego  $NaClO_3$  (molowa rozpuszczalność 6,4), chloran potasowy straci się w dużych ilościach.

**Inne ilustracje.** Strącanie się chlorku sodowego z nasyconego roztworu przez wprowadzenie gazowego chlorowodoru (str. 589), tłumaczy się, jakościowo przynajmniej (p. niżej) w ten sam sposób. Równowagi:



ulegają przesunięciu nalewo przez wprowadzenie dodatkowego  $Cl^+$  w postaci rozpuszczalnego i silnie zjonizowanego  $HCl$ .

Tworzenie się wodorotlenku potasowego ustaje (str. 578), gdy zostanie osiągnięte pewne określone stężenie. Tłumaczy się to tem, że stężenie  $OH^-$ , które szybko wzrasta, jest czynnikiem iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku wapniowego,  $[Ca^{++}] \times [OH^-]^2$ . Przy wielkiem  $[OH^-]$ , mało trzeba  $Ca^{++}$ , by utworzyć stałą liczbową wartość iloczynu. Gdy stężenie  $[Ca^{++}]$  z wodorotlenku stanie się równie małe, jak stężenie  $[Ca^{++}]$  z węglanu, niema powodu do dalszej reakcji. Zasada ta jest równie ważna przy operacjach przemysłowych, jak przy doświadczeniach analitycznych lub jakiegokolwiek innych, wykonywanych w pracowni.

Należy pamiętać, że powyższe ilustracje mają służyć studentowi jako praktyczne i proste przykłady zastosowania zasady iloczynu rozpuszczalności, objaśniające w sposób jaknajbardziej oczywisty jej znaczenie i doniosłość. Ścisłość wymaga jednak nadmienienia, że w żadnym, z cytowanych przypadków, nie stosuje się prawo iloczynu rozpuszczalności ilościowo, i z pewnych ważnych powodów, zgodność nie może być doskonała, z wyjątkiem przypadków z substancjami bardzo mało rozpuszczalnymi.

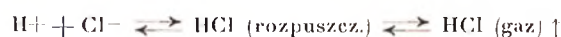
Już wyżej zwróciliśmy uwagę (np. str. 253, 289) na to, że proste prawo stężeń cząsteczkowych jest tylko przypadkiem granicznym, że siły przyciągające między cząsteczkami mogą wywołać znaczne odchylenia od tego prawa i że siły te zaznaczać się będą szczególnie w roztworach, zawierających jony elektrycznie naładowane. O ile więc stężenia jonów nie są istotnie bardzo małe, aktywności nie mogą być wprost proporcjonalne do stężeń, a prawo iloczynu rozpuszczalności musi być zmodyfikowane przez wprowadzenie odpowiednich współczynników aktywności (str. 253). Odnośne poprawki, znaczne są szczególnie w przypadku elektrolitów, zawierających jony wielowartościowe.

Wymieniony czynnik zakłócający ma charakter ogólny i przy użyciu teorii Debye-Hückla wyprowadzić można odpowiednie równania dla każdego typu elektrolitów (jednowartościowych, jedno-dwuwartościowych, jedno-trójwartościowych, dwuwartościowych),



zbyt zawile, by je tu można przedstawić, wyrażające jednak istotne równowagi rozpuszczalności w przypadkach normalnych, w granicach błędów doświadczalnych. W pewnych jednak układach, wpływy uboczne komplikują sprawę jeszcze bardziej. Dwa takie czynniki przedyskutujemy tu bardzo krótko.

Pierwszy z nich, ważny zwłaszcza w roztworach bardziej stężonych, zwany bywa często efektem wysalającym. Ze względu na używanie tego wyrażenia w zupełnie innym związku w chemii koloidów (p. str. 645), właściwiej będzie nazwać go tutaj czynnikiem odwadniającym. Gdy np. wkraplamy stężony kwas siarkowy do nasyconego roztworu chlorowodoru, stosując przyrząd podobny do przedstawionego na ryc. 98 (str. 200) wywiązuje się silny strumień chlorowodoru. Jest to jeden z najdogodniejszych sposobów otrzymywania gazowego chlorowodoru w pracowni. Błędem byłoby jednak przypuszczenie, że wywiązywanie się gazu zachodzi dzięki cofnięciu jonizacji chlorowodoru pod działaniem kwasu siarkowego:



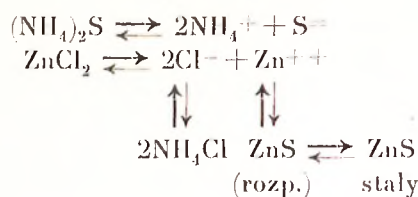
Znacznie ważniejszym czynnikiem jest tu *usuwanie rozpuszczalnika (wody)* przez kwas siarkowy, dzięki tworzeniu się wodzianów. To usuwanie rozpuszczalnika zamienia automatycznie nasycony roztwór HCl w roztwór przesycony, a zatem wywiązuje się gaz, póki nąnowo nie ustali się równowaga. Ponieważ także HCl łączy się w roztworze z wodą na wodziany, ten sam przeto czynnik odwadniający odgrywa rolę przy strącaniu chlorku sodowego z jego nasyconego roztworu, przez wprowadzanie gazowego chlorowodoru (p. niżej).

Drugim czynnikiem jest tworzenie się określonych związków między nierozpuszczalną solą, a dodanym elektrolitem. Tak np. gdy dodamy chlorku sodowego do nasyconego roztworu chlorku srebra w wodzie, rozpuszczalność chlorku srebrowego nie zmniejszy się, choć stężenie jonu chlorowego zwiększa się wiele tysięcy razy. Chlorek srebrowy jest znacznie łatwiej rozpuszczalny w stężonym roztworze chlorku sodowego, niż w czystej wodzie (Rozdz. XLVI). Podobnie siarczan barowy jest znacznie łatwiej rozpuszczalny w bardzo stężonym roztworze kwasu siarkowego, niż w czystej wodzie (p. str. 609). Wyjaśnienie podobne jest do podanego w jednym z poprzednich rozdziałów dla wzrostu rozpuszczalności jodu w wodzie po dodaniu jodku potasowego (str. 334). Dodana substancja usuwa prostą sól, względem której roztwór był pierwotnie nasycony. Usunięta sól, występuje przeto później jako część związku cząsteczkowego lub jonu zespolonego. Jak dalece wielkość tego drugiego efektu zależy od trwałości tego rodzaju kompleksów, rozważymy szczegółowo w rozdziale dalszym (Rozdz. XLV).

**Strącanie w reakcji podwójnej wymiany.** Mechanizm tego typu reakcji roztrząsaliśmy już dość szczegółowo w jednym z poprzednich rozdziałów (str. 308), do którego czytelnika obecnie odsyłamy. Prawo o iloczynie rozpuszczalności rzuca jednak wiele dodatkowego światła na ten przedmiot i pozwala nam przepowiedzieć, kiedy w danych warunkach strącenie zajdzie całkowicie.

Przedewszystkiem należy tu pamiętać, że osad, którego wydzielanie obserwujemy, nie zawiera nigdy chociażby materiał był najtrudniej rozpuszczalny, całej ilości substancji, lecz tylko nadmiar, wykraczający poza ilość, potrzebną do nasyceńia wody. *Ciecz otaczająca osad, jest zawsze nasyconym roztworem substancji strącanej.* Gdyby tak nie było, pewna ilość osadu rozpuszczałaby się, aż roztwór stalby się nasyconym. I tak np., jeśli dodamy roztworu siarczku amonowego do roztworu chlorku cynku (str. 656):





ciecz powstająca jest nasyconym roztworem siarczku cynkowego z nadmiarem tej soli, zawieszonym w niej jako osad.

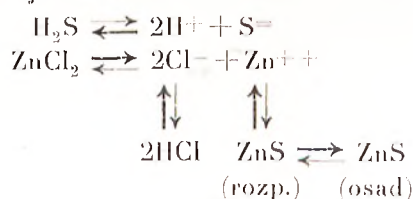
Patrząc na sprawę z takiego punktu widzenia, dostrzegamy możliwość zastosowania prawa o stałości iloczynu rozpuszczalności. W *nasyconym* roztworze iloczyn stężeń jonowych  $[\text{Zn}^{++}] \times [\text{S}^{=}]$ , jest stały. Gdyby pierwotne roztwory były tak silnie rozcieńczone, żeby po ich zmieszaniu iloczyn ze stężeń owych dwóch jonów nie mógł być osiągnięty, osad nie wydzielałby się zupełnie. W rzeczywistości jednak, pierwotne sole są tak mocno w roztworze zjonizowane, a iloczyn rozpuszczalności siarczku cynkowego jest tak mały, że we wszystkich zwykłych mieszaninach iloczyn  $[\text{Zn}^{++}] \times [\text{S}^{=}]$  znacznie przewyższa potrzebną wartość, a sól strąca się, dopóki ilości pozostałe nie dadzą wreszcie właściwej wartości. *Reguła strącania* jest zatem następująca: *ilekroć iloczyn ze stężeń dwóch jonów w mieszaninie, przewyższa wartość iloczynu jonowego w nasyconym roztworze związku, utworzonego z połączenia się owych jonów, związek ten będzie wydzielal się*. Oczywiście substancjami, powstającymi przez strącenie będą najczęściej substancje o malej rozpuszczalności, a zatem niskich wartościach stałych iloczynu rozpuszczalności.

W przypadku szczawianu wapniowego (str. 607), molowa rozpuszczalność w 18° (p. tablicę na okładce) wynosi 0,043. W tak rozcieńczonym roztworze substancja, która jest solą (str. 294) musi być praktycznie całkowicie zjonizowana. Każda cząsteczka daje po jednym jonie obydwóch rodzajów. Molowe stężenie tych jonowych substancyj,  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$  w roztworze, w którym substancja obecna jest także w stanie stałym, musi wynosić zatem (praktycznie) dla każdej 0,043. Wobec tego iloczyn  $[\text{Ca}^{++}] \times [\text{C}_2\text{O}_4^{=}]$  równy jest  $0,043 \times 0,043$  czyli 0,00185. Jeśli przy zmieszaniu roztworów, wytwarzających szczawian wapniowy (np. chlorku wapniowego i szczawianu amonowego) nie użyto ilości ściśle równoważnych, wartości obu czynników nie będą równe, lecz iloczyn ich w *każdym przypadku* będzie posiadać wyższą wartość.

**Całkowite strącanie.** W przypadku siarczku cynkowego można strącić sól z roztworu, praktycznie całkowicie, przez dodanie nadmiaru siarczku amonowego. Substancja ta, jak wszystkie sole, jest silnie zjonizowana w roztworze, a więc roztwór, który zawiera ją w nadmiarze, posiada tem samem duże stężenie jonu  $\text{S}^{=}$ . Ilość jonu cynkowego  $\text{Zn}^{++}$ , która może istnieć równocześnie w takim roztworze jest znikomo mała, gdyż inaczej iloczyn rozpuszczalności siarczku cynkowego zostałby przekroczony. Cynk więc strąca się ilościowo z roztworu każdej soli cynkowej jako siarczek cynkowy po dodaniu nadmiaru siarczku amonowego. Fakt ten został wyzyskany w analizie ilościowej.

Gdybyśmy usiłowali jednak strącić siarczek cynkowy siarkowodorem zamiast siarczkiem amonowym, okazałoby się, że strącenie zajdzie tylko częściowo.

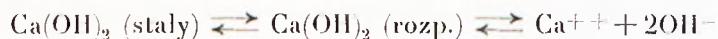
wo (str. 656). Jakikolwiek nadmiar  $\text{H}_2\text{S}$  byłby dodany, strącenie będzie niecałkowite. Powód tego stanie się bezpośrednio widoczny, gdy się przestudjuje pełne równania jonowe



Siarkowodor jest tak nieznacznie zjonizowany w roztworze, że wytwarzane przezeń stężenie jonu  $\text{S}^-$  jest niezmiernie małe. Wielka przeto ilość jonu cynkowego  $\text{Zn}^{++}$ , może pozostać w roztworze bez przekroczenia iloczynu rozpuszczalności.

**Reguła rozpuszczania substancyj.** *Reguła określająca rozpuszczanie się jakiegoś elektrolitu, wynika odrazu z poprzednich rozważań i może być sformułowana przez zmianę kilku słów w regule poprzednio podanej: *ilekroć iloczyn stężeń dwóch jonów w mieszaninie jest mniejszy, niż wartość iloczynu jonowego w nasyconym roztworze związku, utworzonego z połączenia tych jonów, tylekroć związek ten, obecny w stałej postaci, będzie się rozpuszczał.* W zastosowaniu do najprostszego przypadku reguła ta oznacza, że substancja będzie się rozpuszczała w cieczy, nienasyconej jeszcze tą substancją, nie ulegnie natomiast zmianom w cieczy, już nasyconej tym samym materiałem. Główna jednak wartość reguły leży w zastosowaniu jej do przypadków, jakkolwiek pospolitych, lecz mniej prostych, gdy nierozpuszczalne ciało rozpuszcza się dzięki reakcji z innym elektrolitem.*

**Zastosowanie reguły. Rozpuszczanie substancyj nierozpuszczalnych.** Dopóki substancja znajduje się w czystej wodzie, rozpuszczalność jej jest ustalona. I tak np. w przypadku wodorotlenku wapniowego układ osiągnie równowagę w  $18^\circ$ , gdy 0,17 g na  $100 \text{ cm}^3$  wody (0,02 mola na litr) przejdzie do roztworu:

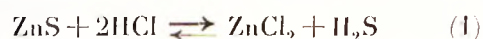


Jeśli jednak doda się odczynnika, łączącego się z którymś z jonów, stężenie tego jonu stanie się odrazu mniejsze, a rzeczywista wartość iloczynu jonowego zacznie się zmniejszać. Aby więc uzyskać pierwotną jego wartość, musi nastąpić dalsze rozpuszczanie. Jeśli np. doda się do roztworu wodorotlenku wapniowego nieco kwasu (dającego  $\text{H}^+$ ), łączenie się  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  na wodę usunie prawie wszystkich  $\text{OH}^-$  (p. str. 312) i zajdzie rozpuszczanie się wodorotlenku, póki kwas nie zostanie zużyty. Istnieje teraz więcej  $\text{Ca}^{++}$  niż  $\text{OH}^-$ , lecz iloczyn jonowy osiąga tę samą wartość, co poprzednio, a reakcja zatrzymuje się. Jeśli doda się nowych ilości kwasu, usuwanie  $\text{OH}^-$  z utworzeniem  $\text{H}_2\text{O}$  zacznie się nanowo. A więc przy użyciu nadmiaru kwasu, wodorotlenek wapniowy rozpuści się wkońcu całkowicie.

Wynik bardziej szczegółowy otrzymamy, jeśli przyjmiemy, że w tak rozcieńczonej roztworze, jakim jest nasycony roztwór wodorotlenku wapniowego, wodorotlenek jest zdysocjowany całkowicie (co jest bliskie prawdy), przyczem każda cząsteczka daje jeden jon ( $\text{Ca}^{++}$ ) i dwa jony  $\text{OH}^-$ . To znaczy, że każdy mol  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  daje jeden mol  $\text{Ca}^{++}$  i dwa mole  $\text{OH}^-$ . Skoro roztwór nasycony zawiera 0,02 mole zasady, molowe stężenie (przyjmując zupełną dysocjację) wynosi dla  $[\text{Ca}^{++}]$  0,02, a dla  $[\text{OH}^-]$  0,04. Iloczyn jonowy jest iloczynem ze stężeń wszystkich jonów t. zn.  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{OH}^-$ . Wartość iloczynu jonowego przedstawia przeto wyrażenie  $[\text{Ca}^{++}] \times [\text{OH}^-] \times [\text{OH}^-]$  czyli  $[\text{Ca}^{++}] [\text{OH}^-]^2$ . Odpowiada to  $0,02 \times 0,04^2 = 0,0432$ . Zwracamy uwagę, że jeśli cząsteczka wytwarza dwa (lub trzy) jony tego samego rodzaju, bierze się wówczas całkowite stężenie tego jonu i podnosi je do drugiej (wzgl. trzeciej) potęgi.

Omówiony przykład przedstawia zobojętnienie nierozpuszczalnej zasady. Wszystkie inne rodzaje reakcji, przy których nierozpuszczalne elektrolity przechodzą do roztworu, są do siebie bardzo podobne i różnią się tylko w szczegółach. Ogólne wytyczne wyjaśnienia są w każdym przypadku takie same. Przystępujemy teraz do wyjaśnienia pospolitego zjawiska rozpuszczania nierozpuszczalnej soli w kwasie.

**Reakcja nierozpuszczalnej soli z kwasami, prowadząca do rozpuszczenia soli.** Siarczek cynku w zetknięciu z kwasami, zwłaszcza mocnymi, przechodzi do roztworu. Tak np. z kwasem solnym powstaje chlorek cynku i siarkowodór, związki rozpuszczalne:



Działanie kwasów na nierozpuszczalne sole występuje w chemii tak często i jest tak ważnym czynnikiem w operacjach analitycznych, że domaga się szczegółowego omówienia. Przykład przytoczony powyżej jest typowy i może być użyty jako ilustracja.

Według wyjaśnionych już (str. 668-9) reguł, siarczek cynku (lub jakaś inna sól) strąca się, gdy wartość liczbowa ze stężeń jonów  $[\text{Zn}^{++}] \times [\text{S}^{=}]$  przekroczy wartość iloczynu jonowego dla nasyconego roztworu siarczku cynkowego w czystej wodzie. Gdy natomiast iloczyn ze stężeń obydwu jonów spadnie poniżej wartości granicznej, warunek, który może wyniknąć z usunięcia w pewien sposób jonów  $\text{Zn}^{++}$  albo jonów  $\text{S}^{=}$ , substancja stała będzie się rozpuszczać, aby ubytki jonów wyrównać, dopóki nie zostaną osiągnięte stężenia, potrzebne do utrzymania równowagi z cząsteczkami, albo dopóki cała obecna w stanie stałym substancja nie zostanie zużyta. Tutaj jon siarczkowy z siarczku cynkowego łączy się z jonem wodorowym kwasu (zwykle mocnego), który został dodany, wytwarzając cząsteczkowy  $\text{H}_2\text{S}$ :



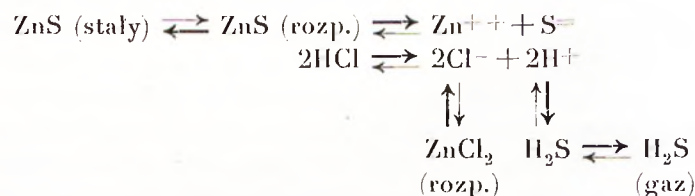
Widzimy, że usuwanie jonów tą metodą może doprowadzić do wydawniejszego rozpuszczania soli, tylko w tym przypadku, gdy powstający kwas jest mało zjonizowany. Tu w szczególności, stężenie  $\text{S}^{=}$  w równowadze z kwasem siarko-



wodorowym (2) musi być mniejsze, niż stężenie tego samego jonu w nasyconym roztworze siarczku cynkowego. Kwas siarkowodorowy należy do grupy kwasów słabych i czysty jego roztwór zawiera niezmiernie małe stężenie  $S^{=}$  (str. 383). Jest jednak jeszcze inny czynnik, którego nie brano dotąd w rachubę. Kwas solny, którego użyliśmy do rozpuszczenia osadu jest bardzo mocno zjonizowanym kwasem i daje znacznie większe stężenie jonów wodorowych, niż kwas siarkowodorowy. Dlatego też jon-wodorowy jest w olbrzymim nadmiarze w równaniu (2), a warunek równowagi

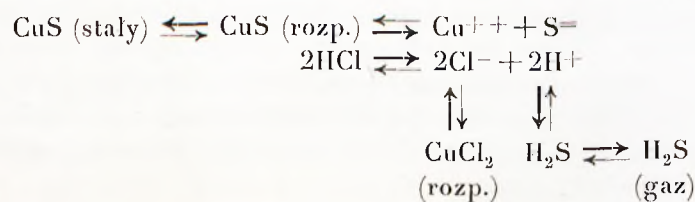
$$\frac{[H^+]^2 \times [S^{=}]}{[H_2S]} = K$$

będzie spełniony obecnie przy odpowiednio wielokrotnie mniejszym stężeniu  $S^{=}$ . W tym więc szczególnym przypadku,  $[S^{=}]$  kwasu siarkowodorowego jest daleko mniejsze, niż stężenie wytwarzane przez siareczek cynkowy. Przebieg reakcji zależy zaś oczywiście, nie tylko od obecności jonu wodorowego, lecz i od cofnięcia jonizacji kwasu siarkowodorowego pod wpływem dużego nadmiaru jonu-wodorowego, wytwarzanego przez użyty tu mocny kwas. Cały schemat równowag jest następujący:



Z rozważań tych wynika uogólnienie: nierozpuszczalna sól danego kwasu będzie naogół rozpuszczać się w roztworze, zawierającym inny kwas, o ile kwas ten jest bardziej zjonizowany (mocniejszy), od pierwszego kwasu.

*Osady nierozpuszczalne w kwasach.* Ale nawet mocne kwasy często zawiodą, gdy chodzi o rozpuszczenie soli słabych kwasów, jeśli sole te są jeszcze mniej rozpuszczalne, niż sole tego typu, co siareczek cynkowy. Tak np. nawet kwas solny (normalny) nie rozpuszcza dostrzegalnie siarczku miedziowego. Iloczyn rozpuszczalności  $[Cu^{++}] \times [S^{=}]$  jest dla tej soli tak mały, że po rozpuszczeniu się nieskończenie małej ilości tej soli, stężenia jonu siarczkuowego, mimo cofającej jonizację, dużego stężenia jonu-wodorowego, pochodzącego z HCl, wystarcza, by doprowadzić iloczyn  $[Cu^{++}] \times [S^{=}]$  do jego maksymalnej możliwej wartości. W tym przypadku pierwsze ogniwo łańcucha równowag:





przesunięte jest tak silnie na lewo, że tylko użycie bardzo stężonego kwasu może powiększyć stężenie  $[H^+]$  do tego stopnia, żeby reakcja mogła wyraźnie się odbyć. Musimy zatem do ostatniej reguły dodać: *pod warunkiem, że sól nie jest niezmiernie trudnorozpuszczalna.*

Istnieje mnóstwo ilustracyj zastosowania powyższych uogólnień. Kwas węglowy wyrabia się z marmuru (str. 513), siarkowodór z siarczku żelazawego (str. 387), nadtlenek wodoru z nadtlenku sodowego (str. 347), a kwas fosforowy z fosforanu wapniowego (str. 502). W każdym z tych przypadków, kwas zastosowany do rozkładu tych soli, jest mocniejszy, niż kwas, który ma być uwolniony. Z drugiej strony fosforan wapniowy nierozpuszczalny jest w kwasie octowym, ponieważ jest to kwas słabszy od kwasu fosforowego. Należy zatem zbadać listę kwasów, przedstawiającą ich stopień dysocjacji (str. 293), chcąc przewidzieć, które sole nierozpuszczalne w wodzie, będą się rozpuszczały w kwasach i które naogół kwasy będą do tego celu w każdym przypadku dostatecznie mocne. W analizie chemicznej rozróżniamy sole rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w kwasie octowym (nierozpuszczalne w wodzie węglany i niektóre siarczki, np.  $FeS$  i  $MnS$ ), następnie sole, które wymagają do rozpuszczenia mocnych kwasów mineralnych (np. fosforan wapniowy, siarczki cynku i trudniej rozpuszczalne siarczki) i wreszcie te, które się nie rozpuszczają wogóle w kwasach (siarczan barowy i inne nierozpuszczalne sole mocnych kwasów).

Różne stopnie rozpuszczalności wykazują nietylko siarczki, lecz także np. siarczany. Tak np. siarczan barowy nie rozpuszcza się dostrzegalnie nawet w najmocniejszych kwasach (str. 611), jako sól dość silnie zjonizowanego kwasu, przytem sama bardzo trudno rozpuszczalna. Siarczan wapniowy jednak, aczkolwiek dość trudno rozpuszczalny (str. 596), rozpuszcza się w tych samych kwasach w znacznym stopniu.

**Strącanie nierozpuszczalnych soli w obecności kwasów.** Proces odwrotny do rozpuszczania, mianowicie strącanie, zależy oczywiście od ściśle tych samych warunków: *nierozpuszczalna sól, która się w danym kwasie rozpuszcza, nie może w obecności tego kwasu utworzyć się przez strącanie.* Np. fosforan wapniowy lub siareczek jakiś, może być strącony w obecności kwasu octowego, lecz nie w obecności mocnych kwasów mineralnych o zwykłym stężeniu. Siareczek miedziowy lub siarczan barowy może być strącony w obecności każdego kwasu, lecz siareczek żelazawy i węglan wapniowy tylko w nieobecności kwasów.

Nie wynika z tego, by siareczek cynkowy np. nie mógł być strącony, skoro się raz dodało do mieszaniny jakiegoś mocnego kwasu. Aby umożliwić strącenie, wystarczy usunąć nadmiar jonu-wodorowego, który cofa jonizację kwasu siarkowodorowego. Można to zrobić przez dodanie zasady, dodanie siarczku amonowego, a nawet dodanie nadmiaru octanu sodowego. Jon octanowy  $C_2H_3O_2^-$  usuwa praktycznie wszystkich  $H^+$ , gdyż tworzy z nim słabo zdysocjowany kwas octowy (por. str. 661), dzięki czemu  $[S=]$  wzrasta do wartości, przy której siareczek cynkowy może się strącić.

*Ćwiczenia.* 1. (a). Czemu się różnią elektrolityczne metody otrzymywania wapnia i magnezu? (b) Dlaczego nie elektrolizuje się wodnego roztworu chlorku magnezu przy otrzymywaniu magnezu? (c) Dlaczego przy otrzymywaniu magnezu używa się chlorku potasowego i sodowego? (d) Dlaczego uwalnia się magnez, a nie potas lub sód?

2. Dlaczego ani magnez, ani cynk nie występują w przyrodzie w stanie wolnym?

3. Dlaczego magnez ulega utlenieniu (z czasem) całkowicie, natomiast cynk nie?

4. Ułożyć równania: (a) reakcji magnezu z kwasem solnym; (b) spalania magnezu w powietrzu; (c) rozkładu węglanu magnezowego przez ogrzewanie; (d) strącania wodorotlenku magnezowego z siarczanu; (e) hydrolizy chlorku magnezowego.

5. Dlaczego sól, zawierająca chlorek magnezowy, traci higroskopijność po zmieszaniu jej z kwaśnym węglanem sodowym?

6. Ułożyć równania: (a) działania siarkowodoru na tlenek cynkowy; (b) strącania wodorotlenku cynkowego; (c) działania wodorotlenku sodowego na wodorotlenek cynkowy.

7. Jaki wpływ wywrze dodanie stężonego roztworu azotanu srebrowego do nasyconego roztworu siarczanu srebrowego (p. tablicę rozpuszczalności)?

8. Napisać pełne jonowe równania reakcji wymienionych na str. 679.

9. Wykazać przy pomocy równań jonowych, dlaczego zapobiegamy strąceniu się wodorotlenku magnezowego, jeśli przed dodaniem wodorotlenku amonowego do rozpuszczalnej soli magnezowej, dodamy chlorku amonowego. (Por. str. 669-70).

10. Dlaczego w ten sam sposób nie można zapobiec strąceniu wodorotlenku magnezowego wodorotlenkiem sodowym, dodanym do rozpuszczalnej soli magnezowej, w obecnym chlorku sodowego?

11. Wodorotlenek magnezowy rozpuszcza się zaledwie w ilości 0.001 g w 100 cm<sup>3</sup> wody w 18°. Dlaczego dodanie niewielu cm<sup>3</sup> rozcieńczonego kwasu solnego do strąconego wodorotlenku magnezowego rozpuszcza go praktycznie natychmiast? Sformułować jonowo.

12. Czy na zasadzie danych rozpuszczalności szczawianów, zamieszczonych na okładce, można wnioskować, że strąceniu szczawianu magnezowego MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> po dodaniu szczawianu amonowego do rozpuszczalnej soli magnezowej zapobiegnie uprzednie dodanie nadmiaru chlorku amonowego?

13. Dlaczego metaliczny cynk reaguje z roztworem wodorotlenku sodowego, wytwarzając wodór (str. 662)? Napisać równanie jonowe tej reakcji.

14. Jaki byłby wynik zmieszania równoważnych ilości roztworów chlorku cynkowego i cynkanu sodowego? Sprawdzić wniosek doświadczalnie i sformułować reakcje jonowe.

15. Wyjaśnić szczegółowo, dlaczego szczawian wapniowy rozpuszcza się w kwasie solnym, a nie rozpuszcza w kwasie octowym.

16. Jakiego odczynnika należałoby użyć do ilościowego strącenia siarczku kadmowego z roztworu chlorku kadmowego? Uzasadnić wybór.

17. Czy na podstawie tablicy rozpuszczalności siarczanów, zamieszczonej na okładce, można wnioskować, że osad siarczanu strontowego, utworzony przez dodanie nasyconego roztworu siarczanu wapniowego do roztworu chloru strontowego, rozpuści się w stężonym kwasie solnym? Sprawdzić wniosek doświadczalnie.

18. Zmieszano w 18° nasycone roztwory wodorotlenku barowego i siarczanu wapniowego. Z czego będzie składał się osad? Jak należałoby postąpić, by otrzymany tu wniosek potwierdzić.

19. Następujące dane ilustrują zmiany stopnia jonizacji kwasu octowego w zależności od stężenia w 25°. Stężenia wyrażone są w równow. gram. na litr:

Całkowite stężenie kwasu	0,0632	0,0316	0,0158	0,0079
Ułamek kwasu zjonizowany	0,0170	0,0239	0,0336	0,0472

Z tych danych obliczyć dla każdego z roztworów i wyrazić w równow. gram. na litr: (a) stężenie jonu-wodorowego  $H^+$  i jonu-octanowego  $CH_3COO^-$ , i (b) stężenie niedysocjowanego kwasu  $CH_3COOH$ .

20. Obliczyć wartość wyrażenia: (stęż.  $H^+$ ) (stęż.  $CH_3COO^-$ ) (stęż.  $CH_3COOH$ ) dla każdego roztworu w éwicz. 19. Czy równowaga jonizacji kwasu octowego zmienia się zgodnie z prawem stężeń cząsteczkowych (str. 289)?

## ROZDZIAŁ XLIII.

### GLIN I METALE ZIEM RZADKICH.

Rodzina trójwartościowych pierwiastków, do których należy metaliczny glin, obejmuje niemetaliczny bor (str. 550) i pewną liczbę metali rzadkich. Po prawej stronie czwartej kolumny układu okresowego mamy *glin* (Al, c. at. 26·97), *gal* (Ga, c. at. 69·72), *ind* (In, c. at. 114·8) i *tal* (Tl, c. at. 204). Po lewej stronie widzimy *skand* (Sc, c. at. 45·1), *ytr* (Yt, c. at. 88·9) i *lantan* (La, c. at. 138·9). Bezpośrednio po lantanie następują w układzie okresowym pozostałe 14 *metali ziem rzadkich*. Podobieństwo tych metali pod względem własności chemicznych, było już omawiane ze stanowiska budowy atomowej na str. 447.

**Rzadkie pierwiastki tej rodziny.** *Gal* i *ind* występują niekiedy w blendzie cynkowej; odkryto je przy pomocy spektroskopu. Nazwa pierwszego pochodzi od kraju (Francji), w którym został on odkryty, drugi zaś nazwany tak został od dwóch niebieskich linii występujących w jego widmie. Ind daje kompletną serję związków, w których jest trójwartościowy, pozaczem znane są także chlorki  $\text{In Cl}$  i  $\text{In Cl}_2$ .

*Tal* znajduje się w niektórych próbkach pirytu i blendy. Odkryty został przez Crookes'a zapomocą spektroskopu w osadach, zawierających selen, wytwarzanych w kanałach pieców pirytowych. Otrzymał on nazwę od wybitnej zielonej linii występującej w jego widmie (gr.,  $\vartheta\alpha\lambda\lambda\acute{o}\varsigma$  = zielona gałązka). Tal daje dwa pełne szeregi związków. W związkach, w których występuje jako pierwiastek trójwartościowy, podobny jest do glinu. Jednowartościowy tal przypomina po części sól, po części srebro. Wodorotlenek talawy  $\text{TlOH}$ , rozpuszczalny, daje roztwór silnie alkaliczny, chlorek natomiast nierozpuszcza się w zimnej wodzie. Roztwory soli talowych są obojętne. Cynk ruguje tal z jego soli.

Z pierwiastków po lewej stronie kolumny najlepiej znany jest skand, którego istnienie i własności przepowiedział Mendelejew (str. 422). Metale *ziem rzadkich*, z których jednym jest lantan, występują w takich mineralach jak euksenit, gadolinit, ortyt i monacyt. Minerale te znajdują się w Szwecji, Gren-



landji i Stanach Zjednoczonych. *Cer* (Ce, c. at. 140·25, p. także Rozdz. XLVII), *prazeodym* (Pr, c. at. 140·9) i *neodym* (Nd, c. at. 144·3) występują obok *lantanu* w cerycie, krzemianie ostatnich czterech pierwiastków.

Pierwiastki ziem rzadkich odznaczają się niezwykle podobieństwem własności chemicznych i większości własności fizycznych, co niezmiernie utrudnia ich rozdzielanie. Korzystać trzeba w praktyce z drobnych różnic w rozpuszczalności, wykrytych w odpowiednich solach i rozdzielać mieszaninę na jej składniki zapomocą całego szeregu cząstkowych krystalizacji i strącań, liczącego setki a nawet tysiące operacyj, zależnie od rodzaju pierwiastków obecnych i stopnia pożądanej czystości. Operacje te są żmudne i pochłaniają tak wiele czasu, że chemicznie czyste próbki związków poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich są praktycznie nieznanne poza temi, które znajdują się z posiadaniu kilku zręcznych badaczy ciężarów atomowych. »Rzadkość« ziem rzadkich wywołana jest nie tyle małą obfitością ich rud w przyrodzie, ile raczej brakiem prostych metod, umożliwiających ich rozdzielanie.

Okazało się później, że znacznie szybsze rozdzielanie pewnych mieszanin można uzyskać, wykorzystując fakt, że ruchliwości jonowe (str. 284-5) różnych trójwartościowych katjonów metalicznych nie są jednakowe. Gdy pod wpływem prądu elektrycznego różne jony roztworu, umieszczonego w rurze (por. ryc. 122 str. 284) przebiegają dużą przestrzeń, szybszy jon nagromadzi się na przodzie, podążającego w pewnym kierunku zespołu jonów, a jon wolniejszy w tyle. Nawet sąsiadujące z sobą człony grupy, jak prazeodym i neodym (str. 447) można rozdzielić tą metodą.

Warto zauważyć, że doniedawna istniało puste miejsce w rodzinie ziem rzadkich, gdyż pierwiastek o liczbie at. 61 nie był chemikom znany. Na wiosnę w 1926 profesor Hopkins z uniwersytetu w Illinois wykrył linje widma röntgenowskiego tego pierwiastka w końcowych frakcjach pozostałych po neodymie i samarze. Nowy pierwiastek nazwany został przez swego odkrywcę *ilinem* z symbolem Il.

#### G L I N A l

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Glin jest wyłącznie trójwartościowy. Wodorotlenek jego podobnie jak wodorotlenek cynku jest *amfoteryczny* (str. 664), to znaczy słabo kwaśny, a nadto zasadowy, dlatego też metal tworzy dwa szeregi związków typu  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Sole obu szeregów ulegają hydrolizie, pierwsze bardzo silnie. Warto zauważyć, że wszystkie wodorotlenki trójwartościowych metali, oraz metali w stopniu trójwartościowych jak  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  są wyraźnie mniej zasadowe, niż metali w stopniu dwuwartościowych jak  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Z faktu tego *korzysta się w analizie* (p. także Rozdz. LII) w celu rozdzielania obydwu szeregów. Gdy roztwór chlorków klócić będziemy ze świeżo strąconym węglanem barowym, wolny kwas z mocniej zhydrolizowanych soli  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$  i  $\text{Fe}^{+++}$  reagować będzie z węglanem, dzięki czemu hydroliza postępować będzie naprzód:



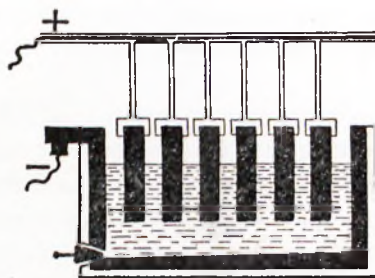
i ewentualnie obecne wodorotlenki  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zostaną całkowicie stracone. Chlorki metali dwuwartościowych pozostaną w roztworze.

Glin nie tworzy ani zespolonych anionów, ani kationów. Pod tym względem różni się od cynku, a zbliża do magnezu. Jest zasłabo zasadowy, by dawać takie sole jak węgiel lub siarczek, i hydroliza powoduje stracenie wodorotlenku (str. 563).

**Występowanie.** Glin jest bardzo rozpowszechniony w połączeniach, zajmując pod tym względem trzecie miejsce po tlenie i krzemie. Najpospolitszymi minerałami, zawierającymi glin są *skalenie* (jak  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), *miki* (jak  $\text{KAlSiO}_4$ ) i *kaolin*  $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ponieważ gleba powstała głównie przez zwiertwienie minerałów, jak skażeń, znaczną jej część stanowi glina i inne produkty rozkładu takich minerałów. *Granaty*, znajdujące się w skałach metamorficznych, są przeważnie ortokrzemianami wapnia i glinu  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . *Turkus* jest uwodnionym fosforanem  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a kryolit podwójnym fluorkiem  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ . Spotyka się też różne postaci tlenku i wodorotlenku. *Boksyt*  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jest cennym uwodnionym tlenkiem.

**Wytwarzanie i własności fizyczne.** Otrzymywanie glinu na wielką skalę rozpoczęto zostało odkryciem C. M. Halla (1886), że tlenek glinu można elektrolizować w roztworze stopionego kryolitu. Żelazne kadzie (ryc. 216) wyłożone są sprasowaną mieszaniną koksu i smoly, którą się potem wypala. Powstała w ten sposób warstwa węgla tworzy katodę, anoda zaś składa się w szeregu sztab węglowych średnicy około 8 cm, ujętych w kłaniry miedziane. Naprzód poddaje się kryolit stopieniu ( $1000^\circ$ ) w lukach elektrycznych, które powstają po włączeniu prądu między sztabami węgla, a wyściółką kadzi. Potem podnosi się anody, dodaje tlenku glinowego i nieco węgla (który pływa), by pokryć powierzchnię i zasłonić przed oślepiającym blaskiem, powstającym podczas uwalniania się tlenu na anodach węglowych. Od czasu do czasu dodaje się tlenku, a stopiony metal spuszcza na zewnątrz przez otwór tuż przy dnie kadzi. Tlenek musi być sporządzony ze starannie oczyszczonego boksytu, gdyż sam metal nie może być technicznie oczyszczany. W 1866 cena glinu wynosiła od 2000 do 7000 zł za 1 kg, dziś zaś około 4 — 5 zł. Czterdzieści lat temu cała światowa produkcja wynosiła 300 ton rocznie. W 1924 same Stany Zjednoczone zużyły 93000 ton, a światowa produkcja wynosiła w przybliżeniu dwa razy tyle.

Metal topi się w  $660^\circ$ , lecz jest zamało ruchliwy, by można go było odlewać. Jest on bardzo lekki (c. wł. 2,6), a pod względem wytrzymałości na ciągnięcie przewyższa inne metale, z wyjątkiem żelaza i miedzi. Jest kowalny, a folja glinowa może być użyta zamiast folji cynowej do owijania produktów

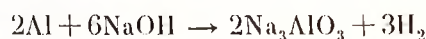


Ryc. 216. Wytwarzanie glinu.

spożywczych. Posiada srebrzysty połysk, traci go bardzo wolno. Powstaje silnie przylegająca cienka powłoka tlenku, która ochrania jego powierzchnię przed dalszymi zmianami. Przy równych przekrojach nie jest tak dobrym przewodnikiem jak miedź, lecz ten sam ciężar glinu przewodzi lepiej. Trudno go toczyć lub polerować, gdyż obiera się na narzędziach i przylega do nich, lecz jego stop z magnezem (około 2%) zwany *magnalem*, nadaje się do obróbki mechanicznej.

**Bronz glinowy.** (5—12% glinu obok miedzi), jest łatwotopliwy, posiada piękny złocisty połysk, prócz tego zaś tak pod względem wytrzymałości mechanicznej, jak i odporności chemicznej, przewyższa inne bronzы. Glinu i jego stopów używa się do wyrobu aparatów fotograficznych, lornetek, naczyń kuchennych, części składowych samochodów, samolotów i innych przedmiotów, wymagających lekkości i wytrzymałości, a wreszcie także na przewodniki elektryczności. Sproszkowany metal zmieszany z olejem, służy do wyrobu farby srebrnej.

**Własności chemiczne.** Glin ruguje wodór z kwasu solnego bardzo łatwo. W kwasie siarkowym i azotowym jednak pokrywa się wodorotlenkiem, powstałym z hydrolizy soli, skutkiem czego reakcja z pierwszym kwasem jest powolna, a z drugim prawie nie zachodzi. Glin ruguje wodór także z wrzących roztworów alkaliów, tworząc gliniany:



Dzięki bardzo wielkiemu powinowactwu do tlenu, glin ruguje z tlenków metale, następujące po nim w szeregu napięciowym. Tak np., gdy umieści się w tyglu mieszaninę sproszkowanego glinu i tlenku żelazowego (*termit*) i zapali zapomocą kawałka wstążki magnezowej, powstaje tlenek glinu i żelazo:



Przy tej reakcji osiąga się temperaturę 3000—3500°, stopione żelazo (p. top. około 1500°) zbiera się na dnie, a niemieszający się stopiony tlenek glinowy (p. top. 2050°) pływa po wierzchu. Ta nader prosta metoda otrzymywania czystych próbek metali, jak chrom, uran i mangan, których tlenki trudno w inny sposób zredukować, została nazwana przez swego wynalazcę Goldschmidta *aluminotermją*. Po podgrzaniu końców szyn stalowych dmuchawką benzynową, następnie zapaleniu masy termitowej w tyglu nad miejscem spojenia, wylewamy żelazo do miejsca spojenia i uzyskujemy doskonałe połączenie. W ten sam sposób można naprawiać pęknięcia wielkich odlewów, np. walów, śmig. Glin redukuje gwałtownie również siarczki, np. piryt.

**Chlorek glinowy  $\text{AlCl}_3$ .** Jeśli metal lub wodorotlenek traktować będziemy kwasem solnym i roztwór odparujemy, otrzymamy kryształy  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Podczas ogrzewania chlorek ten ulega zupełnej hydrolizie, chlorowódz ulatnia



się, a pozostaje tylko tlenek. *Bezwodnego chlorku* używa się często przy syntezach w chemii organicznej, jako czynnika katalitycznego. Otrzymuje się go przez przepuszczenie suchego chloru nad glinem.

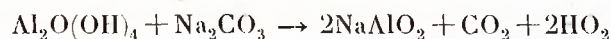
Chlorek glinowy daje prężność pary 760 mm w 183° i sublimuje jako białe ciało krystaliczne, nie topiące się. Pod ciśnieniem topi się w 193°. Przy opisanym więc sposobie otrzymywania, chlorek glinowy paruje i kondensuje się w zimniejszej części rury. W zetknięciu z powietrzem wilgotnym dymi, z powodu powstawania w drodze hydrolizy chlorowodoru i tylko z nadmiarem kwasu solnego daje klarowny roztwór, wolny od soli zasadowych.

**Wodorotlenek glinowy  $Al(OH)_3$ .** Po dodaniu wodorotlenku amonowego lub innego wodorotlenku alkalicznego do roztworu soli glinowej strąca się galaretowaty wodorotlenek glinowy:

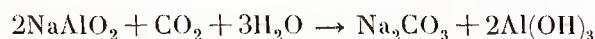


Przy ogrzewaniu, wodorotlenek glinowy traci stopniowo wodę, nie tworząc wodorotlenków przejściowych (por. str. 546), aż wreszcie zostaje tylko  $Al_2O_3$ . Naturalnymi postaciami tej substancji są *hydrargilit*  $Al(OH)_3$  ( $= Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), *boksyt*  $Al_2O(OH)_4$  ( $= Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ), zanieczyszczony zawsze tlenkiem żelazowym i *diaspor*  $AlO(OH)$  ( $= Al_2O_3 \cdot H_2O$ ).

Technicznie wyrabia się wodorotlenek przez ogrzewanie boksytu z suchym węglanem sodowym, lub stężonym roztworem wodorotlenku sodowego w 150°—170°. Tlenek żelazowy, który nie ma tendencji do tworzenia węglanu, lub do reagowania z zasadami, pozostaje niezmienny. Powstający metaglinian ługuje się wodą:



Następnie strąca się wodorotlenek, przepuszczając przez roztwór dwutlenek węgla:



Wodorotlenek glinowy odznacza się skłonnością do tworzenia koloidalnej zawiesiny (str. 173), daje biały galaretowaty osad. Posiada własności słabej zasady i słabego kwasu. W kwasach rozpuszcza się, tworząc sole glinowe np. chlorek glinowy  $AlCl_3$  lub siarczan  $Al_2(SO_4)_3$ . Roztwory tych soli w wodzie dają kwaśną reakcję, wynikającą z hydrolizy (str. 563).

Wodorotlenek glinowy, jako słaby kwas, reaguje tylko nieznacznie z wodorotlenkiem amonowym, gdyż substancja ta jest zbyt słabo zasadowa, łatwo jednak rozpuszcza się w mocnych alkaljach; z roztworów tych otrzymać można w stanie stałym *gliniany*, np.  $Na_3AlO_3$  i *metagliniany*, jak  $NaAlO_2$ . Gliniany ulegają w wodzie daleko posuniętej hydrolizie, a roztwory ich posiadają reakcję alkaliczną:

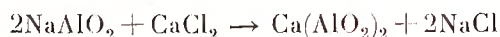


Do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku glinowego w drodze reakcji odwrotnej, potrzebny jest nadmiar wodorotlenku sodowego. Glinian sodowy ma

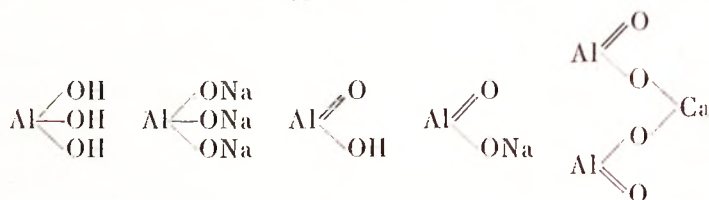


zastosowanie, jako zaprawa przy barwieniu (p. Rozdz. XLIV), dzięki łatwości, z jaką roztwór wytwarza wodorotlenek glinowy, gdy obecny jest jakiś materiał, który może absorbować wolne ilości wodorotlenku i w ten sposób wywoływać przesunięcie powyższej równowagi naprawo.

Po dodaniu chlorku wapniowego do roztworu metaglinianu sodowego strąca się nierozpuszczalny *metaglinian wapniowy*:



Stosunek wzajemny tych substancyj ilustrują następujące wzory (por. str. 502):



Pewne nierozpuszczalne metagliniany znajdują się w przyrodzie. Krystalizują one w układzie regularnym i nazywają się *spinelami*. Zawierają one zamiast wapnia w ostatnio wymienionym związku inne dwuwartościowe metale. Mamy więc właściwy *spinel*  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$  i ganit  $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$ . Odpowiednimi izomorficznymi pochodnymi wodorotlenku chromowego i żelazowego są chromit  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  i magnetyt  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ .

Wodorotlenek glinowy otrącony z siarczanu, służy do oczyszczania wody (str. 615). Używa się go również do *klejenia* tańszego *papieru*, operacji, mającej na celu zapobieganie absorpcji i wywołanego przez nią rozlewania się atramentu. Do wyrobu papieru do pisania używa się roztworu żelatyny. Przy wyrobie papieru do drukowania, miesza się z miazgą papierniczą mydło żywiczne (wyrabiane przez rozpuszczanie żywicy w sodzie żrącej) i dodaje siarczanu glinowego. Żywica i wodorotlenek glinowy tracą się w miazdze, poczem podczas prasowania między gorącymi walcami żywica topi się i wytwarza gładką powierzchnię papieru.

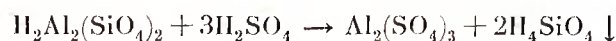
Delikatnym tkaninom nadaje się nieprzemakalność, nasycając je roztworem octanu glinowego i poddając działaniu gorącej pary wodnej, aby przyspieszyć hydrolizę. W przewodach włoskowatych bawełny lub lnu osadza się wówczas wodorotlenek glinowy, zapobiegający absorpcji wody:



**Tlenek glinowy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Tlenek glinowy wytwarza się przez ogrzewanie czystego wodorotlenku, otrzymanego z boksytu (p. wyżej). W przyrodzie występuje w stanie czystym jako *korund*. Mineral ten jest tylko o jeden stopień miększy od djamentu. Pospolita odmianą korundu jest *szmergiel*, zanieczyszczony tlenkiem żelazowym. Używany dawniej powszechnie jako materiał szlifierski, został dziś wyrugowany przez karborund. Szafir jest czystym tlenkiem glinowym, zabarwionym śladami związków chromu, rubin znów zabarwiony jest na czerwono glinianami żelaza i tytanu. Wprowadzając sproszkowane

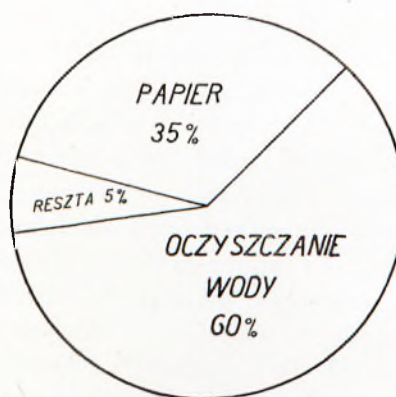
tlenki do płomienia dmuchawki tlenowowodorowej i umieszczając obok w płomieniu krążek w celu chwytania stopionych cząstek, wytwarza się dziś sześć milionów karatów »syntetycznych« szafirów i dziesięć milionów karatów syntetycznych rubinów. Sztuczne kamienie są chemicznie identyczne z naturalnymi i można je odróżnić tylko w ten sposób, że są one pozbawione mikroskopijnych baniek i tym podobnych skaz. *Alund*, sztuczny środek szlifierski, używany także jako materiał ogniotrwały na tygle i mufle, wyrabia się przez stapianie tlenku glinowego w piecu elektrycznym. Tlenek glinowy, otrzymany z wodorotlenku przez słabe ogrzewanie, reaguje łatwo z kwasami, jeśli jednak był mocno żarzony, ulega działaniu kwasów bardzo wolno, podobnie do naturalnego tlenku. Minerale, zawierające nierozpuszczalne związki glinu, ulegają zaatakowaniu podczas mocnego żarzenia z kwaśnym siarczanem potasowym (por. str. 582), dając siarczan glinowy.

**Siarczan glinowy.** *Siarczan glinowy*  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  otrzymuje się przez działanie kwasem siarkowym na boksyt lub czystą glinę (kaolin). W tym drugim przypadku usuwa się nierozpuszczalną pozostałość kwasu krzemowego, przez odsączenie:



Roztwór siarczanu ma reakcję kwaśną. Sól krystalizuje w listkach o odcieniu żółtym, wywołanym obecnością żelaza jako zanieczyszczenia. Soli tej używa się (p. ryc. 217) jako materiału wyjściowego do otrzymywania świeżego wodorotlenku glinowego, mającego zastosowanie do wyrobu papieru, oczyszczania wody i barwienia.

**Aluny.** Roztwór, zawierający w równocząsteczkowych ilościach siarczan glinowy i siarczan potasowy, wydziela przezroczyste ośmiościenne (ryc. 20, str. 49) kryształy uwodnionego siarczanu glinowopotasowego  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Siarczan glinowopotasowy jest solą podwójną i należy do wielkiej grupy, znanej pod nazwą *alunów*. Aluny posiadają ogólny wzór  $\text{M}_2^I\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  i mogą być otrzymane jak wyżej przez użycie siarczanu jednowartościowego metalu oraz siarczanu metalu trójwartościowego. Jako  $\text{M}^I$  możemy użyć K,  $\text{NH}_4$ , Rb, Cs i  $\text{Tl}^I$ , a jako  $\text{M}^{\text{III}}$ , Al, Fe<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup> i  $\text{Tl}^{\text{III}}$ . Możemy nawet zastosować seleniany, jak  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . Wszystkie powstające tu sole podwójne są izomorficzne i kryształ jednej z nich rósć będzie dalej w roztworze drugiej, otrzymując naturalnie zewnętrzną powłokę o odmiennym składzie, lecz o tej samej krystalograficznej budowie.

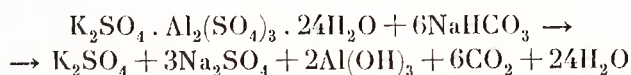


Ryc. 217. Rozdział siarczanu glinowego w przemyśle.

Siarczanu glinowo-potasowy otrzymuje się także przez ogrzewanie *alunitu*, zasadowego alunu, znajdującego się pod Rzymem i na Węgrzech, i ługowanie produktu gorącą wodą. Alunit, posiadający skład  $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ , pozostawia przy ługowaniu nierozpuszczalną pozostałość wodorotlenku, zmieszanego z tlenkiem żelazowym, występującym jako zanieczyszczenie:



Nasycony roztwór alunu zawiera w 10<sup>o</sup>, 9 części bezwodnej soli w 100 częściach wody, a w 100<sup>o</sup> 422 części w 100 wody. Uwodniona sól topi się w 85<sup>o</sup>. Wodnego roztworu tej soli lub fosforanu sodowego (str. 503) używa się do wyrobu niepalnych tkanin, ponieważ kryształy osadzone na tkaninie topią się z łatwością, a stopiona sól zabezpiecza tkaninę przed dostępem tlenu. Przy mocniejszym ogrzewaniu, alun traci swą wodę hydratacji, wraz z pewną ilością trójtlenku siarki i pozostaje słabo zasadowa, bezwodna sól, zwana *alunem palonym*. Roztwór alunu rozpuszcza znaczne ilości wodorotlenku glinowego, dając »alun obojętny«, sól zasadową  $K_2SO_4 \cdot Al_2(OH)_6(SO_4)_3$ , używaną jako zaprawa (p. str. 696). Substancję tę wytwarza się zazwyczaj, przez dodawanie węglanu sodowego do roztworu alunu, dopóki powstający wodorotlenek glinowy, nie przestanie się rozpuszczać. Alun potasowy i amonowy można znacznie łatwiej, niż siarczan glinowy uwolnić od zanieczyszczeń (np. związków żelaza) przez krystalizację. Dlatego też używa się alunów zamiast siarczanu glinowego w medycynie, także przy barwieniu na delikatne odcienie i zamiast kwaśnego winianu potasowego przy pieczeniu (str. 644). W ostatnim przypadku reakcja:



uwalnia dwutlenek węgla wskutek hydrolizy węglanu glinowego (str. 563).

Obok *alunu potasowego* najlepiej znane są: *alun sodowy*  $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , *alun amonowy*  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  i *alun chromowy*  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ . Pierwszych dwóch używa się jako źródła otrzymywania wodorotlenku glinowego, ostatniego zaś do kąpielii utrwalającej, aby wywołać stwardnienie żelatyny na filmach fotograficznych i kliszach.

Siarczanu glinowego i alunu używa się też do *gaśnic pianowych*. Większość takich gaśnic przypomina z wyglądu gaśnicę typu soda-kwas (p. str. 516). Zewnętrzne naczynie zawiera roztwór dwuwęglanu sodowego, lecz zamiast flaszki z kwasem, umieszczonej pod pokrywką, znajduje się długi cylinder, napełniony roztworem siarczanu glinowego, lub alunu. Do roztworu kwaśnego węglanu sodowego dodaje się substancji, dającej gęstą pianę. Zazwyczaj używa się ekstraktu lukrecji. Po odwróceniu gaśnicy do góry dnem, reakcja między kwaśnym węglanem sodowym i alunem wytwarza dwutlenek węgla, który miesza się z wyciągiem lukrecji i wychodzi przez otwór rurki wylotowej, jako gęsta piana, złożona z baniek, okrytych tęgą błoną, wypełnionych powietrzem. Piana ta przyczepia się mocno do każdego palącego się przedmiotu i szybko gasi płomień. Ten typ gaśnic nadaje się w szczególności do gaszenia palących się olejów.



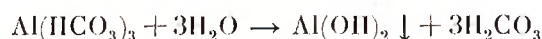
**Oczyszczanie wody: proces koagulacyjny.** Materję zawieszoną w wodzie, przeznaczonej do użytku domowego, można skupić (skoagulować) w większe cząstki, wprowadzając małe ilości galaretowatego wodorotlenku glinowego. Większe cząstki, pochłaniające dużo bakteryj, osadzają się szybko, wobec czego proces ten pozwala na użycie stosunkowo małych zbiorników oczyszczających. Do wody dodaje się siarczanu glinowego, otrzymanego z suszonego boksytu i wapna:



Woda, mająca wielką twardość przemijającą, nie wymaga do powyższego procesu wapna:



Węglan glinu jako sól bardzo słabego kwasu i bardzo słabej zasady, jest bardzo silnie zhydrolizowany (str. 563):



wobec czego strąca się wodorotlenek glinowy. Często zamiast siarczanu glinowego używany bywa w wielu miejscowościach tańszy, surowy siarczan żelazawy  $\text{FeSO}_4$ . Wapno strąca wodorotlenek żelazawy  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , który utlenia się szybko na czerwony wodorotlenek żelazowy  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a ten ścina (koaguluje) zawieszoną w wodzie materję.

**Glina i ceramika.** Pod działaniem wody i dwutlenku węgla na granit i inne skały, zawierające skałen  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , potas zostaje zwolna wyrugowany i skałen zamienia się w przeważającej części na uwodniony ortokrzemian  $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . W stanie czystym tworzy on kaolin, czyli glinę porcelanową, materiał pulchny barwy białej. Przy wymyciu wodami płynącymi i powtórnem osadzeniu, kaolin ulega zanieczyszczeniu związkami żelaza, węglanami wapnia i magnezu, oraz piaskiem (krzemionka) i staje się zwykłą gliną. Ochra, umbra i sjena są to gliny, zabarwione tlenkami żelaza i manganu.

Plastyczność gliny, własność związana z koloidalną naturą kaolinu, umożliwia dowolne kształtowanie gliny. Wyżarzona kureczy się i zamienia w twardą masę, porowatą i bardzo trudnotopliwą. Dzięki tym własnościom glina służy do wyrobu cegieł, garnków i porcelany. Obecność związków wapnia i magnezu sprawia, że glina staje się łatwiej topliwa, gdyż podczas ogrzewania tworzą się łatwotopliwe krzemiany tych metali. Cegły, dachówki i dreny wyrabia się ze zwykłej gliny. Barwę czerwoną po wypaleniu zawdzięczają one obecności tlenku żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wypalanie odbywa się w piecach, opalanych najczęściej paliwem gazowym. W celu otrzymania polewy (glazury) na kaffach i niektórych ceglach, a także garnkach, wrzuca się do pieców sól kuchenną. Para wodna hydrolizuje w czerwonym żarze sól, chlorowódor uwalnia się, a wodorotlenek sodowy daje z gliną topliwą krzemian glinowo-sodowy, wypełniający pory powierzchni.

Porcelanę wyrabia się z czystej glinki (kaolinu), wolnej od żelaza, do któ-



rej dodano drobne ilości łatwiej topliwego skalenia. Produkt z pierwszego wypalenia jest porowaty i musi otrzymać polewę, zapewniającą mu nieprzemakalność. W tym celu powleka się go na powierzchni cienką warstwą papki, złożonej z delikatnie sproszkowanego skalenia i krzemionki, zawierającej ponadto niekiedy tlenek ołowiu i wypala go ponownie w wyższej temperaturze. Skaleń topi się i wypełnia pory tak, że powstaje wytwór o budowie ciągłej, przeświecający. Barwne wzory i ozdoby wytwarza się przy pomocy odpowiednich materiałów, najczęściej tlenków metali, dających zabarwione krzemiany. Przy trzecim wypaleniu tlenki te reagują ze szklivem i stapiają się z niem. Porcelana, wyrobiona z odpowiedniej gliny, jest bardzo trudnotopliwa.

Proces Schwerin'a, prowadzący do oddzielenia tlenku żelazowego  $Fe_2O_3$  od kaolinu, dzięki czemu otrzymuje się porcelanę białą, używany jest dziś na wielką skalę. Znajduje tu zastosowanie własność zawiesin koloidalnych (str. 652). Gdy nieczystą glinę zawiesi się w wodzie, cząstki tlenku żelazowego ładują się dodatnio, a cząstki gliny ujemnie. Przez zanurzenie do kadzi z zawieszoną, płyt połączonych z dynamo-maszyną, wywołamy ruch cząstek gliny w stronę anody, oraz ruch tlenku żelazowego w stronę katody tak, że na biegunie dodatnim otrzymamy po wyjaśnieniu się cieczy, osad czystej gliny.

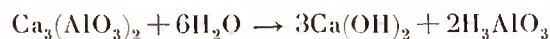
Przy wyrobie cegieł korzysta się niekiedy z faktu, że koloidy ujemne, np. glina, stają się w jeszcze wyższym stopniu ujemne w obecności śladów wolnych alkaliów. Po dodaniu do gliny śladów wodorotlenku sodowego, cząsteczki gliny odpychają się silniej, spójność, która wywołuje plastyczność, zmniejsza się, a glina staje się płynna i można ją wlewać do form. Dzięki temu unika się rozcieńczania gliny wodą, którą i tak później musiałoby się wypędzić podczas wypalania, kosztem wielkiej straty materiału opałowego.

**Ultramaryna.** Artyści malarze używali dawniej jako farby, sproszkowanego *lapis lazuli*, rzadkiego minerału o pięknie niebieskiej barwie. Gmelin (1828), opracował metodę otrzymywania tej farby w sposób sztuczny. Mieszaninę kaolinu, węglanu sodowego, siarki i węgla drzewnego ogrzewa się, dopóki nie powstanie masa barwy zielonej. Proszkuje się ją wówczas i ogrzewa z większą ilością siarki. Wytwór barwy niebieskiej, zwany ultramaryną, używany jest jako farbka do prania i przy wyrobie papieru o niebieskim odcieniu. Ultramaryna, zmieszana z olejem, służy do wyrobu farby. Dodaje się jej w drobnych ilościach, aby pokryć naturalny żółty odcień lnu, skrobi, cukru (str. 618), oraz miazgi papierniczej. Zmieniając sposób ogrzewania, można bez zmiany składu otrzymywać produkty o różnym odcieniu od zielonego do czerwono-fioletowego. Nie można z nich jednak wyciągnąć żadnej substancji zabarwionej. Różnice w barwie wywołane są różnym stopniem koloidalnego rozdrobnienia pewnej substancji, zawieszanej w ciele stałym (por. str. 697).

**Cement.** Cement portlandzki wyrabia się przez ogrzewanie sproszkowanej mieszaniny materiału, bogatego w wapno, np. kamienia wapiennego  $CaCO_3$ , z takim, którego głównymi składnikami są krzemionka, tlenek żelazowy i gli-

nowy, a więc np. zwykłą gliną. Niektóre skały zawierają wszystkie potrzebne pierwiastki we właściwym stosunku. Delikatnie sproszkowany materiał wypala się naprzód, t. zn. ogrzewa do temperatury 1400—1600°, w której topi się on częściowo, tworząc bryły, zwane klinkrami. W praktyce fabrycznej proces ten przekształcono w następujący sposób na ciągły. Wilgotny proszek ładuje się zwolna na górnym końcu nieco ukośnie ułożonego, obracającego się cylindra żelaznego (20—45 m × 2 m). Ciągły ruch powoduje przewracanie się cienkiej warstwy i wystawienie każdej cząstki na działanie gorących gazów, powstających przy spalaniu pyłu węglowego, wyrzucanego przez dmuchawę powietrzną w dolnej części cylindra. Wytwór, wysypujący się nieustannie z dolnego końca cylindra, miesza się po oziębieniu z 2—3% gipsu i jeszcze raz sproszkuje. Ostateczny produkt stanowi *cement* portlandzki. Produkcja cementu w samych tylko Stanach Zjednoczonych przekracza dziś 25000000 ton rocznie.

Cement portlandzki jest mieszaniną krzemianu wapniowego i glinianu wapniowego z nadmiarem wapna. Krzemian wapniowy jest prosto napełniaczem. Glinian wapniowy ulega po dodaniu wody hydrolizie według równania:



Powstający w ten sposób wodorotlenek wapniowy zwolna krystalizuje, wiążąc cząstki krzemianu wapniowego. Wodorotlenek glinowy wypełnia pory, nadając całości zwartość i nieprzenikliwość.

Przez dodanie drobnych ilości gipsu reguluje się czas wiązania cementu. Tlenek żelazowy jest potrzebny, gdyż ułatwia wypalenie i obniża temperaturę, w której mieszanina zaczyna się topić. Jeśli mamy zbyt duży nadmiar wapna, cement będzie przy wysychaniu pękać. Zmalał nadmiar wapna daje cement, który wiąże za szybko i odznacza się brakiem wytrzymałości.

*Beton* jest mieszaniną cementu ze żwirem i piaskiem. Mieszaninę tą urabia się z wodą na pastę. Krzepnie ona na stałą masę, nadającą się na chodniki, oraz na fundamenty, ściany i podłogi budynków. Beton została się również pod wodą (cement hydrauliczny), ponieważ jego proces twardnienia nie wymaga dwutlenku węgla z powietrza (przeciwieństwo do str. 603). Dlatego też beton ma zastosowanie do budowli wodnych, jak groble, śluzy i fundamenty mostów. Żelazobeton zawiera pograżone w masie betonowej wiązki prętów żelaznych i oddaje wielkie usługi w budownictwie.

Okazało się, że szlaka z wielkich pieców po sproszkowaniu i wypaleniu z wapniem daje doskonały gatunek cementu, dzięki czemu produkt, którego użytkowanie nastroczało dawniej trudności, znalazł ważne zastosowanie.

**Analityczne reakcje związków glinu.** Alkalja i roztwory alkaliczne, np. roztwór siarczku amonowego, strącają biały wodorotlenek. Produkt ten rozpuszcza się w nadmiarze mocnych alkaliów. Rozpuszczalne węglany strącają także wodorotlenek glinowy. Związki glinu ogrzewane mocno z solami kobaltowymi, dają niebieski glinian kobaltu  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

*Ćwiczenia.* 1. Jakie są różnice między cynkiem i glinem i odpowiednimi ich związkami?

2. Ułożyć równania, ilustrujące (a) hydrolizę siarczynu glinowego, (b) reakcję siarczynu glinowego z azotanem kobaltu w płomieniu bunsenowskim.

3. Sformułować jonizację wodorotlenku glinowego (por. str. 664).

4. Dlaczego wodorotlenek cynkowy, choć jest bardzo słabym kwasem, rozpuszcza się w wodorotlenku amonowym, podczas gdy wodorotlenek glinowy nie rozpuszcza się (p. str. 664)?

5. Ułożyć równania następujących działań chemicznych: (a) glinu na kwas solny; (b) glinu na chlorek rtęciowy  $\text{HgCl}_2$ ; (c) rugowania manganu z dwutlenku manganu pod działaniem glinu.

6. Dlaczego przy matowieniu glinu powstaje powłoka tlenku, a nie węglanu (jak u Zn i Mg)? Jakie własności powłoki umożliwiają ochronę metalu przed dalszym utlenieniem (str. 686)?

7. Ułożyć równania, ilustrujące działanie kwaśnego węglanu sodowego na siarczyn glinowy (proszek alunowy do pieczenia) przy ogrzewaniu. Wyjaśnić przyczyny rośnięcia ciasta.

8. Dlaczego siarczek amonowy strąca wodorotlenek, a nie siarczek glinowy z roztworów rozpuszczalnych soli glinowych?

9. Zestawić podobieństwa i różnice stosunków rozpuszczalności soli talaowych i srebrnych (użyć tablicy na okładce).

10. Obliczyć ciężar atomowy skandu z następujących danych: 2,5988 g bromku skandowego  $\text{ScBr}_3$  zawiera ilość bromu równoważną 2,9527 g srebra.

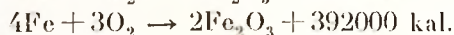
11. Obliczyć ciężar atomowy dysprozu z następujących danych: zauważono, że 2,2513 g chlorku dysprozu  $\text{DyCl}_3$  zawiera ilość chloru równoważną 2,7099 g srebra.

12. Napisać jonowe równanie reakcji wodorotlenku sodowego z glinem. Jaką objętość wodoru w 15° i 750 mm otrzyma się przy reakcji nadmiaru NaOH ze 100 g metalu?

13. Co nastąpi podczas gotowania sody w naczyniu z glinu? Dlaczego?

14. Zmieszano w równoważnych ilościach roztwory chlorku i glinianu sodowego. Co zauważymy. Sformułować jonowo.

15. Z termochemicznych równań



obliczyć, ile ciepła uwolni się, gdy gram — atom glinu w proszku, zostanie spalony w celu zredukowania równoważnej ilości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



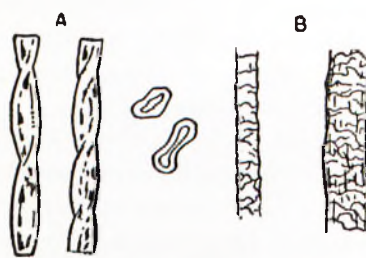
## ROZDZIAŁ XLIV.

### WYTWORY SYNTEZY ORGANICZNEJ.

W rozdziale poprzednim wspominaliśmy kilkakrotnie o zastosowaniach soli glinowych w *farbiarstwie*. Wszystko jednak, co możemy tu omówić z zakresu chemii barwników i materiałów farbiarskich, ograniczyć musimy do krótkiego streszczenia. Jeszcze krócej nadmienimy o kilku innych ważnych wytworach syntezy organicznej. Wytwory te podzielić można dla dogodności na, w ogólnym tego słowa znaczeniu, konstrukcyjne: *pachnidła, środki lecznicze i materiały plastyczne* (łącznie z kauczukiem) i *destrukcyjne* (niszczące), jak np. *materiały wybuchowe i gazy trujące*.

Niektóre barwniki, pachnidła i środki lecznicze są i dziś jeszcze otrzymywane ze źródeł naturalnych, syntetyczny kauczuk nieprędko wyprze zapewne kauczuk naturalny. Działalność chemika w dziedzinie tu omawianej ogranicza się niemal wyłącznie do działań *syntetycznych*, zmierzających do podwojenia produktów naturalnych przy użyciu metod laboratoryjnych i do odkrycia nowych produktów o jeszcze większym znaczeniu dla ludzkości, niż produkty naturalne.

**Barwienie.** Zadanie farbiarza polega na tem, by nadać pożądaną barwę wyrobom fabrycznym, zazwyczaj bawełnianym, lnianym, wełnianym i jedwabnym. Wymaga się przytem, by barwnik był *wytrzymały* nie tylko na działanie mechaniczne np. tarcie, lecz i na światło, a często także na pranie przy użyciu mydła. Aby zrozumieć, w jaki sposób farbiarz cel swój może osiągnąć, musimy zaznajomić się pokrótce z budową poszczególnych włókien. Otóż bawełna i len składają się z gładkich, wydrążonych wewnątrz włókien (A, ryc. 218) błonnika. Wełna (B) zbudowana jest z włókien wewnątrz pustych, o powierzchni łuskowatej, jedwab wreszcie z włókien pełnych. W dwu ostatnich wypadkach składnikami chemicznymi



Ryc. 218.

Włókna bawełny i wełny.



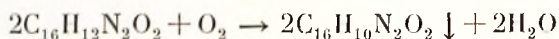
włókien są substancje białkowe (str. 649), które są chemicznie aktywniejsze, niż błonnik, a także — jako materiały koloidalne — posiadają prawdopodobnie znacznie większą zdolność absorbowania innych substancyj (por. str. 654), niż błonnik. Dlatego przypadkowe plamy na wełnie lub jedwabiu są znacznie trudniejsze do usunięcia, niż plamy na bawelnie, a gdy próbki tych trzech materiałów zanurzymy do roztworu barwnika, dwa pierwsze zabarwiają się trwale, podczas gdy z ostatniego większość barwników usunąć można całkowicie wodą.

Są trzy sposoby barwienia:

1. *Barwniki nierozpuszczalne.* Jeśli ciało barwiące może być wytworzone przez strącenie, po wypełnieniu roztworem przewodu włoskowego i ścian każdego włókna tkaniny, wówczas o ile tylko barwnik jest dostatecznie nierozpuszczalny, zostaje on mechanicznie uwięziony w każdym włóknie i nie może być już wymyty. Ta zasada może być zastosowana do każdego rodzaju tkaniny. Jeśli np. bawełnę, jedwab lub wełnę zagotuje się naprzód w roztworze octanu ołowianego, a następnie zamoczy w gotującym roztworze chromianu potasowego  $K_2CrO_4$ , zabarwiają się one pięknie i trwale na żółto. Ciałem barwiącym jest tu chromian ołowiu:



Część strącona nazewnątrz tkaniny może być wymyta przy pocieraniu wodą, cząstki wewnątrz włókien mogą być usunięte tylko po rozpuszczeniu, a one właśnie nierozpuszczają się w wodzie. Do tej kategorii barwników należy indygo  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , używane w większych ilościach, niż jakikolwiek inny barwnik. Dawniej otrzymywano indygo z kilku krajów europejskich i z Egiptu, gdzie był znany pod nazwą urzetu, później sprowadzano go z Indyj, gdzie uprawa rośliny indygowej była równie ważną gałęzią gospodarstwa krajowego, jak np. obecnie uprawa bawełny w południowych Stanach, dziś natomiast wytwarza się go prawie wyłącznie syntetycznie. Tkaninę nasycy się alkalicznym roztworem bieli indygowej  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , substancji rozpuszczalnej, słabokwaśnej, a potem tlen powietrza utlenia biel indygową i osadza we włóknach nierozpuszczalny błękit indygowy:



2. *Barwniki zaprawowe czyli adjektywne.* Ponieważ bawełna jest chemicznie bierna i ma małą tendencję do absorbowania barwników, trzeba przeto zazwyczaj wprowadzać do włókien bawełny jakąś koloidalną substancję o większej zdolności adsorbacyjnej. Substancjami takimi są dla barwników zasadowych kwasy garbnikowe (Rozdz. LI), a dla obojętnych (łącznie z kwaśnymi) barwników, galaretowate koloidalne wodorotlenki np. glinu, cyny, żelaza i chromu. Substancje te nazywają się *zaprawami*. Jeśli np. wlejemy do trzech słoików bardzo rozcieńczone roztwory siarczynu glinowego, chlorku żelazowego  $FeCl_3$  i octanu chromowego  $Cr(CO_2CH_3)_2$ , potem do każdego z nich dodamy kilka kropli roztworu barwnika, a wkońcu wprowadzimy drobne ilości zasady (np. wodorotlenku sodowego), aby strącić wodorotlenek metalu, wówczas zaadsorbuje on barwnik i opadnie z nim razem w postaci osadu. Taki osad barwnika

i zaprawy zwie się *laką barwnikową*. Z tym samym barwnikiem otrzymamy trzy laki, różnie zabarwione. Np. jeśli w wymienionem wyżej doświadczeniu użyjemy jako barwnika *alizaryny*  $C_{14}H_8O_4$ , odpowiednie barwy będą czerwona (czerwień turecka), fioletowa i czerwono-brunatna. Wywołuje to prawdopodobnie różny stopień rozdrobnienia (dyspersji) trzech tych koloidalnych materiałów. Jeśli ma być użyty wodorotlenek glinowy, wydziela się go we włóknach tkaniny, nasycając ją naprzód gorącym roztworem octanu glinowego (str. 688) lub traktując siarczanem glinowym, a następnie w obu przypadkach wodorotlenkiem amonowym. Gdy barwi się potem tkaninę, substancja barwiąca ulega adsorpcji na zaprawie i tworzy z tą ostatnią nierozpuszczalną lakę wewnątrz włókien. *Koszenila*, otrzymywana z bezskrzydłych samicek pewnego gatunku mszyc, żyjących na kaktusach, zawiera kwas karminowy  $C_{11}H_{12}O_2$  i daje czerwoną lakę z wodorotlenkiem glinowym. Zasadowe barwniki, jak *zieleń malachitowa* i *blekit metylenowy*, zachowują się podobnie przy użyciu jako zaprawy kwasów garbnikowych (taniny), lub soli tych kwasów. Jak widzimy, proces barwienia barwnikami zaprawowemi jest, jak dalece chodzi o stosunek do tkaniny, czysto mechaniczny i niezależny od chemicznej natury tkaniny.

3. *Barwniki bezpośrednie czyli substancyjne*. Większość barwników barwi jedwab lub wełnę bezpośrednio i nie wymaga przy tych materiałach zaprawy. Działania te zdają się być niekiedy chemiczne, lecz częściej są to przypadki adsorpcji barwników przez jedwab lub wełnę (oba koloidy). Nieliczne barwniki są również trwale na bawełnie. *Czerwień kongo* barwi trwale zarówno bawełnę, jak i wełnę, lecz nie używa się jej obecnie. Chryzofenina jest obecnie jednym z najpospolitszych barwników tej grupy. Te barwniki, będące solami sodowemi złożonych kwasów organicznych, są koloidami podobnie jak mydło (str. 653) i ulegają wysoleniu we włóknach tkanin po dodaniu siarczanu sodowego, który je ścina i ułatwia ich adsorpcję poprzez bawełnę. Raz w ten sposób zaadsorbowane, nie ulegają one już więcej wymyciu, czem różnią się od mydła.

**Materiały farbiarskie.** Naturalne materiały farbiarskie zostały dziś niemal całkowicie wyrugowane przez produkty syntetyczne, które mogą być otrzymywane taniej i stoją jakościowo wyżej. Jedyne ważne wyjątki stanowią *drzewo kampszowe*, dziś jeszcze używane jako czarna zaprawa jedwabiu. Całkowita wartość barwników naturalnych, importowanych do Stanów Zjednoczonych w 1925, wynosiła mniej więcej milion dolarów, podczas gdy wartość barwników sztucznych wyprodukowanych tam w tym samym roku przeszło 40 milionów dolarów.

Olbrzymią większość barwników syntetycznych wyrabia się z węglowodorów cyklowych (str. 533) i ich pochodnych, wydobytych z mazi węglowej (str. 638). Przez podstawienie odpowiednich grup w cząsteczkach prostszych, b e z b a r w n y c h związków, dochodzi się do pochodnych bardziej złożonych, odznaczających się świetnością barwy. Np. *indygo*, barwnik dawniej powszechnie

nie używany, wyrabia się obecnie najłatwiej z aniliny (str. 534), jako substancji wyjściowej. *Alizarynę* (czerwień turecka), dawniej otrzymywaną z korzeni marzanny farbiarskiej, wyrabia się dziś z antracenu.

Zmieniając położenie podstawionych w cząsteczce grup, można wywoływać najdelikatniejsze odcienie barwy. Najcenniejszym ze wszystkich barwników była w starożytności purpura tyryjska, otrzymywana z pewnego gatunku ślimaków morskich (*Murex*). Tajemnica wytwarzania tej substancji zaginęła przed wiekami, dopiero w 1909 r. Friedlaender zebrał 12000 mięczaków, poczem udało mu się uzyskać 1,5 g materiału barwiącego do analizy. Wykazał on, że jest to pochodna indyga, zawierająca dwa atomy bromu zamiast dwóch atomów wodoru. Identyczną substancję otrzymano syntetycznie na pięć lat przedtem, lecz stwierdzono, że jest ona gorsza od innego barwnika, zawierającego atomy bromu w odmiennem położeniu.

**Pachnidła.** Wiele spotykanych w przyrodzie pachnidel i zapachów owocowych można również wytwarzać syntetycznie. Podstawę większości tych materiałów stanowią *estry* (str. 530). Miły zapach dojrzałych jabłek pochodzi od drobniotkich ilości estrów amyłowych kwasu mrówkowego, octowego i kapronowego. Charakterystycznym estrem bananaów jest octan amyłowy, winogron — antranilan metylu. Zapach migdałów pochodzi od aldehydu benzoosowego  $C_6H_5CHO$ ; zapach geranium od eteru dwufenilowego  $(C_6H_5)_2O$ . Głównym składnikiem olejku różanego jest geraniol; wanilji wanilina, zapachu świeżego siana kumaryna; są to wszystko złożone pochodne węglowodorów, wytwarzane dziś technicznie. Niektóre z syntetycznych pachnidel, spotykanych na rynku są identyczne z substancjami, które nadają woń kwiatom i owocom, inne zaś są mniej lub więcej udatnemi imitacjami. Np. naturalny olejek t. zw. wintergrinowy jest zasadniczo tem samem, co syntetyczny salicylan metylu. Z drugiej strony walerjanian amyłu, sprzedawany jako esencja jabłkowa, nie występuje w jabłkach, choć ma podobny zapach. Większość nowoczesnych pachnidel, nie wyłączając najdroższych, stanowi mieszaniny wytworów naturalnych i syntetycznych.

**Środki lecznicze.** Wiele środków leczniczych, otrzymywanych dawniej ze źródeł naturalnych, wyrabia się obecnie w pracowni i otrzymano przytem szereg nowych związków, które posiadają równie wartościowe własności, jak leki występujące w przyrodzie. Pierwszy etap tej pracy polegał na oznaczeniu aktywnych składników produktów roślinnych. Chininę wyodrębniono z kory chinowej, morfinę z torebek maku usypiającego, strychninę z nasion *nux vomica*. Te oraz inne substancje o podobnym charakterze, grupuje się obecnie razem jako *alkaloidy*, zawile związki azotowe, o własnościach zasadowych. Strukturę wielu alkaloidów wyjaśniono dziś całkowicie. Niepotrzeba jednak budować całej zawilej cząsteczki, jeśli te same skutki osiągnąć można prostszemi substancjami, jak to już w wielu przypadkach wykazano.

Aspiryna jest kwasem acetylosalicylowym  $C_6H_4 \cdot O(CH_3CO) \cdot COOH$ ; a ce-



to anilid jest pochodną aniliny  $C_6H_5.NH_2$ . Acetofenon (hypnon)  $C_6H_5COCH_3$  używany jest jako środek nasenny.

Nowokaina, otrzymywana z dwuetyloaniliny, praktycznie wyrugowała naturalny alkaloid, kokainę w dentystyce. Sacharynę otrzymuje się z toluenu; roztwór jej w wodzie posiada smak intensywnie słodki, używano jej powszechnie w czasie wojny, jako surogatu cukru. Stosuje się ją stale przy cukrzycy. Nie posiada jednak wartości odżywczej, nie może przeto zastąpić cukru w pożywieniu.

**Materiały plastyczne.** Są to substancje, które podobnie, jak celulozoid, mogą być w sposób dowolny kształtowane. Z naturalnych materiałów plastycznych można tu wymienić żywice, gumy i kauczuk (str. 588).

Sok kauczukowy, zebrany z drzewa, odwadnia się naprzód przez ogrzewanie. Pozostały materiał jest lepki i miękki nagorąco, a twardy i kruchy na zimno. Aby doprowadzić go do stanu użyteczności, poddaje się wulkanizacji. Ten proces wynaleziony przez Goodyear'a w 1839, polega na ogrzewaniu kauczuku z małą domieszką siarki do  $140^\circ$ , dopóki nie osiągnie się pożądaných własności. Podczas tego procesu zachodzi reakcja chemiczna między siarką i kauczukiem, która nie jest jeszcze zupełnie wyjaśniona. Czas potrzebny do wulkanizacji można wydatnie skrócić przez wprowadzenie do mieszaniny *przyspieszacza* — śladów zasady organicznej o stosownej mocy, która działa jako katalizator. Inne domieszki (np. biel ołowiana, tlenek cynku, siarczki antymonu, sadza), dodawane do kauczuku w różnych stadjach jego fabrykacji, pełnią rolę napelnaczy lub farb. Dobór ich, oraz ilość, zależy od własności wymaganych od końcowego produktu. Brak dotąd jeszcze syntetycznego kauczuku (p. str. 588), któryby dorównywał naturalnemu pod względem trwałości i taniości, lecz posiadamy wiele innych materiałów plastycznych o znacznej wartości przemysłowej.

Niektóre materiały plastyczne, wytwarzane z błonnika (celulozy), opisaliśmy wyżej (str. 616). Błonnik chemicznie zachowuje się podobnie do alkoholu, tworzy więc np. estry z kwasami (p. str. 530). Gdy działa się na bawełnę kwasem octowym (w postaci bezwodnika octowego  $(CH_3CO)_2O$  p. str. 635), otrzymuje się *octan błonnika*. Kleista ciecz schnie na mocną błonę. Ze względu na nieprzemakalność, niepalność i nieprzewodzenie elektryczności używa się tej substancji do powlekania skrzydeł samolotów, wytwarzania filmów kinowych i izolacji drutów elektrycznych. Z octanu błonnika wyrabia się także sztuczny włosień (np. do wyrobu kapeluszy damskich) i szczecinę do szczotek.

Przez działanie kwasem azotowym na błonnik można otrzymywać różne azotany błonnika, zależnie od ilości grup OH zastąpionych przez  $NO_2$  (p. bawełna strzelnicza str. 701). Materiały plastyczne, zawierające te azotany, nazywają się ogólnie *pyroksylinami*. Ester azotanowy niezupełny, ugnieciony między wałcami z kamforą<sup>1)</sup> i małą ilością alkoholu tworzy lepki roztwór.

<sup>1)</sup> Biała substancja stała o wzorze  $C_{10}H_{16}O$ , otrzymywana technicznie podczas destylacji drzewa kamforowego, z parą wodną, w ostatnich czasach wytwarzana również syntetycznie.



Gdy alkohol wyparuje pozostaje przezroczysta, bezbarwna masa stała, *celuloid*. Filmy fotograficzne wyrabia się walcując masę celuloidową na cienkie płatki. Do masy tej można dodawać napelniaczy i barwników, i następnie prasować w różne postaci. W ten sposób można wyrabiać materiał, imitujący kość słoniową, czarne grzebienie i oprawy do szczotek, nieprzezroczyste białe oprawy do scyzoryków, artykuły ze »sztucznego bursztynu« i inne.

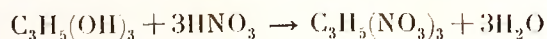
Ten sam gatunek bawełny nitrowanej rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu i eteru, dając roztwór zwany *kolodjum*, używany w fotografii i medycynie. Przy lakierach do samochodów, używa się do otrzymywania cienkiej powłoki azotanu błonnika na metalu lub drzewie, mieszaniny wysoko i niskowrzących rozpuszczalników organicznych, łącznie z innymi substancjami, które zwiększają plastyczność lakieru i jego trwałość, oraz działają barwiąco. Produktem pyroksylinowym jest także sztuczna skóra, używana masowo na poduszki, dachy do samochodów i okładki książek.

Przeciskając kolodjum pod wysokim ciśnieniem, przez wąskie otwory w stalowej płycie, otrzymuje się włókna, które sehną szybko przy wychodzeniu z otworów i które można nawijać na szpule. Wytwór traktuje się wodorotlenkiem alkalicznym, który rozkłada ester, pozostawiając materiał o składzie pierwotnej bawełny. W ten sposób powstaje nowy gatunek *sztucznego jedwabiu* (str. 616).

Innym materiałem plastycznym, chemicznie niespokrewnionym z poprzednim jest *bakelit*, otrzymywany z formaliny  $\text{CH}_2\text{O}$  i fenolu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (kwasu karbolowego). Przez odpowiednie ogrzanie, mieszanina stopniowo została się na twardą masę, nietopliwą, żywicowatą, nierozpuszczalną w zwykłych rozpuszczalnikach. Przed zestaleniem, można bakelit barwić lub napelnić i można go użyć jako lakieru lub prasować w różne formy. Z przedmiotów wyrabianych w ten sposób, można tu wymienić płyty do fonografów, części składowe aparatów radiowych, ozdobne guziki, lalki, kule bilardowe, matryce do stereotypji i t. p.

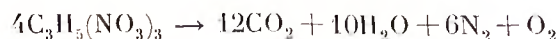
**Materiały wybuchowe. Nitrogliceryna.** Niektóre nieorganiczne materiały wybuchowe np. proch strzelniczy (str. 580), azotan amonowy (str. 490) zostały omówione w poprzednich rozdziałach. Główne materiały wybuchowe organiczne są również związkami azotowymi.

Jak już wspomniano, alkohole reagują z kwasami nieorganicznymi tudzież organicznymi, wytwarzając estry. Jako przykład może służyć fabrykacja *nitrogliceryny* (trójazotan glicerylu) podług reakcji gliceryny z kwasem azotowym:



By ułatwić uwalnianie się wody, miesza się kwas azotowy ze środkiem odwadniającym (kwas siarkowy). Potem dodaje się zwolna do oziębionej mieszaniny reakcyjnej gliceryny. Nitrogliceryna jest niemal bezbarwnym olejem, który wypływa na powierzchnię mieszaniny kwasów. Wytrawia się ją wielokrotnie wodą, w której jest nierozpuszczalna, a następnie roztworem węgla sodowego, aby uwolnić ją od wszelkich śladów kwasów.

Nitrogliceryna wybucha gwałtownie często od najslabszego wstrząśnienia. Swą zdolność wybuchową zawdzięcza temu, że zawarty w niej węgiel i wodór mogą połączyć się z tlenem, również w niej zawartym, tworząc przytem dwutlenek węgla i wodę:



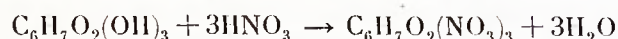
Wytwory reakcji są substancjami bardzo trwałymi i wiele ciepła uwalnia się przy ich powstawaniu. Otrzymujemy je jako gazy, które w wysokiej temperaturze reakcji, zajmują wielką objętość — lub dążąc do tego, wywierają olbrzymie ciśnienie (por. str. 491).

Wybuch jest przytem tak nagły w porównaniu z prochem strzelniczym, że nitrogliceryna mogłaby rozerwać lufę, zanim kula miałaby czas ruszyć z miejsca. Wybuchając w skale, miażdży ją, zamiast łamać na kawałki o przydatnej wielkości. Z tego względu, a także ze względu na niebezpieczeństwo przy obchodzeniu się z tym materiałem i niemożność przewożenia go, przerabia się nitroglicerynę na żelatynę miażdżącą (p. str. 702). Wyrabiano dawniej dynamit, napajając nitrogliceryną ziemię okrzemkową.

Nitrogliceryna jest materiałem wybuchowym o wiele wrażliwszym, od prochu strzelniczego dlatego, że materiały potrzebne do reakcji chemicznej, znajdują się gotowe już w samej cząsteczce, podczas gdy w prochu strzelniczym (str. 580) zawarte są one w oddzielnych cząsteczkach mieszaniny. Nawet po najdokładniejszym zmieszaniu, tlen azotanu potasu nigdy nie będzie znajdował się tak blisko węgla, mechanicznie zmieszanego z azotanem, jak w nitroglicerynie, lub bawełnie strzelniczej. W tych ostatnich utlenienie węgla i wodoru jest śródcząsteczkowe.

Substancje takie jak np. kwas azotowodorowy (str. 472) i jodek azotu (str. 473) można zaliczyć do trzeciej grupy materiałów wybuchowych. Przemiana chemiczna polega tu na rozpadzie związku na składniki chemiczne. Jeśli weźmiemy pod uwagę przypadek z kwasem azotowodorowym np.:  $2\text{N}_3\text{H} \rightarrow 3\text{N}_2 + \text{H}_2$ , widzimy, że reakcja polega wkońcu na łączeniu się składników chemicznych w bardziej trwałe kombinacje. Jest ona zatem zasadniczo podobna do wybuchu nitrogliceryny.

**Bawełna strzelnicza.** Bawełna, moczona przez pół godziny w oziębionej mieszaninie kwasu azotowego i siarkowego, zamienia się w trójazotan błonnika, trójnitrocelulozę, czyli *bawełnę strzelniczą*:



Równanie tak, jak je napisano, wykazuje, że trzy grupy wodorotlenowe w empirycznym wzorze błonnika zostały zastąpione trzema grupami azotanowemi  $\text{NO}_3$ , przy równoczesnem utworzeniu się trzech cząsteczek wody. Kwas siarkowy przyspiesza reakcję i doprowadza ją do końca, działając jako czynnik odwadniający (str. 403). Włókna mają ten sam wygląd, co poprzednio, lecz są szorstkie w dotknięciu. Bawełnę strzelniczą przemyma się gruntownie wodą, aby usunąć kwasy, które mogłyby doprowadzić do powolnego rozkładu, a nawet przypadkowego wybuchu.

Wysuszona bawełna strzelnicza po włożeniu do płomienia pali się żywo. W stanie wilgotnym może być ugniatana i cięta bez najmniejszego niebez-

pieczeństwa. Wybuha tylko wówczas, gdy jest pobudzona małą ilością innego materiału wybuchowego. Używa się zazwyczaj do tego celu piorunianu rtęci  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$  w postaci spłonek. Tym sposobem wywołany zostaje łatwo wybuch bawełny strzelniczej zarówno mokrej, jak i suchej.

Bawełny strzelniczej w czystej postaci używa się tylko do torped i min podmorskich. Wybuha bowiem zbyt raptownie, by mogła być stosowana do broni palnej lub do rozsadzania.

**Proch bezdymny i dynamit.** Gwałtowność wybuchu bawełny strzelniczej zmniejsza się przez sprasowanie jej, a jeszcze bardziej, jeśli się ją rozpuści, a potem rozpuszczalnik odparuje. Np. *kordyt* wyrabia się przez rozpuszczenie bawełny strzelniczej (65 części), nitrogliceryny (30 części) i waseliny (5 części) w acetonie. Powstała w ten sposób pastę walcuje się i tnie na kawałki różnych rozmiarów, zależnie od pożądanej szybkości wybuchu. Po odparowaniu acetonu, pozostaje rogowaty kordyt. Takie materiały wybuchowe jak np. kordyt są b e z d y m n e, gdyż w przeciwieństwie do prochu strzelniczego (str. 580) nie dają przy rozkładzie ciał stałych.

Żelatynę miazdzącą, dynamit żelatynowy i inne postaci *dynamitu* wyrabia się przez rozpuszczenie bawełny strzelniczej w nitroglicerynie. Dodatki pewnych substancyj, jak azotanu sodowego lub amonowego, trocin lub mąki, mają na celu uregulowanie szybkości wybuchu tak, aby np. węgiel otrzymać odwalony w bryłach (kawalkach), a nie zmiążdżony.

**Najgwałtowniejsze materiały wybuchowe.** Są to substancje, które rozwijają wybuchowe działanie w tempie niezmiernie szybkim, wobec czego używa się ich do celów, gdzie wymagane jest działanie druzgoczące o wielkiej gwałtowności np. do granatów lub min podmorskich. *Trójnitrotoluen* trotyl (T. N. T) wyrabia się przez nitrowanie toluenu (str. 534), kwas pikrynowy (trójnitrofenol) przez nitrowanie fenolu. Kwas pikrynowy<sup>1)</sup> jest silnym kwasem i tworzy sole, które z wyjątkiem pikrynianu amonowego, są bardziej wrażliwe na wstrząśnienie i tarcie, niż sam kwas. Trzeba się przeto mieć na baczności przed działaniem tego kwasu na metale, z którymi się styka. TNT jednak jest obojętny względem metali i niewrażliwy na zwykłe wstrząśnienia. Topi się on w niskiej temperaturze (80°) i można nim w stanie ciekłym łatwo napełniać pocisk. Zmieszany z azotanem amonowym daje *amatol* (str. 467).

Nadchloran potasowy  $\text{KClO}_4$  (str. 366) używany był w mniejszym stopniu podczas Wojny Światowej jako materiał wybuchowy. Posiada on niezmiernie szybką falę wybuchową, dzięki czemu nadaje się szczególnie do min podwod-

<sup>1)</sup> Kwas pikrynowy jest interesującym przykładem ścisłego ustosunkowania wzajemnego, syntetycznych związków organicznych. Używa się go w farbiarstwie do barwienia na kolor żółty, na wojnie jako środka wybuchowego, a w medycynie jako antyseptyku. Może się tak zdarzyć, że kwas pikrynowy użyty w szpitalu, leczycy będzie rany zadane także kwasem pikrynowym.



nych przeciw łodziom podwodnym i na miny przeciwko budowie rowów strzeleckich, jest on jednak zanadto wrażliwy na wstrząśnienia, by można go było używać do pocisków.

**Gazy trujące.** Substancje trujące, stosowane podczas Wojny Światowej, były przeważnie syntetycznymi wytworami organicznymi. Większość ich była w istocie nie gazami, lecz cieczami, lub ciałami stałymi o małej lotności. Parowanie ich ułatwione było jednak przez wybuch pocisku, w którym były zawarte, przyczem część materiału zamieniała się kosztem ciepła wybuchu w gaz, a pozostała ilość była rozrzucona wkoło w stanie bardzo rozdrobnionym. Niektóre z użytych tu substancyj były tak potężne w swem działaniu na ustrój człowieka, że stężenie 1 części na 10.000.000 powietrza wystarczało, by uczynić niezdolnym do walki każdego, kto nie był zabezpieczony maską gazową.

Pierwsza metoda, stosowana w wojnie gazowej, polegała na wypuszczaniu wysoce lotnych, trujących substancyj (chloru lub mieszaniny chloru i fosfenu  $\text{COCl}_2$ ) z bomb pod wysokim ciśnieniem. Wywiązywała się w ten sposób chmura gazu, która przy sprzyjającym wietrze unosiła się do linii nieprzyjacielskich. Ta metoda została wkrótce zastąpiona metodą, stosującą wyżej opisane pociski. Z substancyj, stosowanych w tej drugiej metodzie, można wymienić chloropikrynę  $\text{CCl}_3\text{NO}_3$  (otrzymywaną pod działaniem wapna bielącego i wapna na kwas pikrynowy) i gaz musztardowy  $(\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2)_2\text{S}$ . Ta ostatnia substancja, której nazwą chemiczną jest siarczek dwuchlorodwuetylowy, może być uważana za eter dwuetylowy (str. 529), w którym tlen został zastąpiony przez siarkę, oraz dwa atomy wodoru przez chlor. Wytwarzano gaz musztardowy przez działanie etylenu  $\text{C}_2\text{H}_4$  na chlorek siarki  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Obie te substancje są silnie trujące, to znaczy przy dostatecznym stężeniu wywołują zatrucie śmiertelne. Używano jednak wielu innych substancyj, czyniących przeciwnika chwilowo tylko niezdolnym do walki. Między nimi były substancje, pobudzające do łez (t. zw. gazy łzawiące), jak bromek benzylu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ , i pobudzające do kichania, jak dwufenilochloroarsina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ . Ta ostatnia jest pochodną arsenjaku  $\text{AsH}_3$  (Rozdz. XLIX), w którym trzy atomy wodoru zostały podstawione przez grupy fenilowe  $\text{C}_6\text{H}_5$  i jeden chlor. Gaz musztardowy przy bardzo niskim stężeniu działa na skórę także drażniąco.

Metody, stosowane do zabezpieczenia się przed gazami trującymi, były już omawiane (str. 637).

*Ćwiczenia.* 1. Napisać wzory strukturalne (p. Rozdział XXXII) następujących syntetycznych esencji: mrowczan etylu, maślan etylu, aldehyd benzoesowy, eter dwufenilowy.

2. Jaka chemiczna reakcja zaszłaby po zmieszaniu nitrogliceryny z roztworem wodorotlenku sodowego? Nazwać rodzaj tej reakcji i podać równanie.

3. Jakie będą objętości względne pary, dwutlenku węgla i azotu, powsta-



łych przy wybuchu nitrogliceryny? Na jakiej zasadzie opierać się będzie odpowiedź na powyższe pytanie?

4. Przedstawić w równaniu rozkład bawełny strzelniczej, podobnie jak zrobiono to dla nitrogliceryny.

5. Napisać równanie denitracji bawełny strzelniczej pod działaniem wodorotlenku alkalicznego.

6. Napisać wzory strukturalne następujących substancji: bezwodnik octowy, trójnitrotoluen, kwas pikrynowy, fosgen, chloropikryna, gaz musztardowy, bromek benzyłu, dwufenilo-chloroarsina.

## ROZDZIAŁ XLV.

### MIEDŹ I RTEĆ.

Aż dotąd trzymaliśmy się przy omawianiu metali porządku, jaki przedstawia szereg napięciowy na str. 286. Gdybyśmy chcieli według tej samej zasady posuwać się dalej, należałoby obecnie wziąć pod uwagę mangan i chrom. Stosunki chemiczne tych pierwiastków są jednak tak zawiłe, że wskazaniem jest odłożyć omówienie ich do dalszego rozdziału. Wobec tego podejmujemy nasze studjum metali, zwracając się obecnie do dwu pierwiastków, które wprowadzą nas nieco łatwiej w dziedzinę większej złożoności zjawisk — mianowicie miedzi i rtęci.

Aczkolwiek metale te mieszczą się w różnych kolumnach układu okresowego, wykazują one, jak zobaczymy niżej, wiele uderzających podobieństw. Pierwiastki te następują w szeregu napięciowym po wodorze.

**Stosunki chemiczne rodziny miedzi.** Miedź (Cu, c. at. 63,57), srebro (Ag, c. at. 107,88) i złoto (Au, c. at. 197,2) zajmują prawą stronę drugiej kolumny układu okresowego (str. 420), a chemiczne stosunki (str. 562) tych pierwiastków przedstawiają pod wielu względami ostre przeciwieństwo do stosunków chemicznych metali alkalicznych, sąsiadujących z nimi po lewej stronie.

#### Metale alkaliczne.

Bardzo aktywne; szybko utleniają się na powietrzu; rugują ze związków wszystkie inne metale (szereg napięciowy str. 286)

Wszystkie jednowartościowe, dają tylko jeden szereg związków. Związki chlorowcowe rozpuszczalne w wodzie.

#### Miedź, srebro i złoto.

Należą do metali najmniej aktywnych; tylko miedź utlenia się na powietrzu; rugowane są przez większość innych metali. Dlatego występują w przyrodzie w stanie wolnym (str. 417).

$\text{Cu}^I$  i  $\text{Cu}^{II}$ : dwa szeregi.  $\text{Ag}^I$ : jeden szereg.  $\text{Au}^I$  i  $\text{Au}^{III}$ : dwa szeregi. Związki chlorowcowe szeregów jednowartościowych nierozpuszczalne.

Tlenki i wodorotlenki silnie zasadowe, a sole chlorowcowe nie ulegają hydrolizie (str. 386).

Nigdy nie występują w anjonie. Nie dają zespolonych katjonów.

Tlenki i wodorotlenki słabo zasadowe (wyjątek  $\text{Ag}_2\text{O}$ ); sole chlorowcowe ulegają hydrolizie (wyjątek chlorowcowe sole srebra). Tem tłumaczy się istnienie licznych soli zasadowych.

Często znajdują się w anjonie, np.  $\text{K.Cu}(\text{CN})_2$ ,  $\text{K.Ag}(\text{CN})_2$ ,  $\text{K.AuO}_2$ ,  $\text{K.Au}(\text{CN})_2$  i w złożonym katjonie np.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)\cdot\text{OH}$  i  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot(\text{OH})_2$ .

Z powodu bierności względem tlenu, oraz łatwości, z jaką można je uwolnić przez ogrzewanie ze związków, srebro i złoto wraz z metalami, należącymi do rodziny platyny, tworzą grupę tak zwanych »metali szlachetnych«. Zaznajomienie się z temi pierwiastkami odłożymy do następnego rozdziału (Rozdział XLVI).

Jednowartościowe miedź i złoto zbliżają się pod pewnemi względami do  $\text{Hg}^{\text{I}}$  i  $\text{Tl}^{\text{I}}$ , dwuwartościowa miedź jest natomiast podobna do  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  i  $\text{Ni}^{\text{II}}$  a trójwartościowe złoto do  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Rodzinie tej brak jednolitości, a ścisła zależność między wartościowością, a własnościami chemicznymi (p. str. 447), prowadzi do porównań z pierwiastkami innych zupełnie rodzin, nasuwającymi więcej analogij.

#### M I E D Ź C u.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Miedź jest pierwszym metalicznym pierwiastkiem, wykazującym dwie wartościowości. W takich przypadkach znane są dwa, mniej lub więcej pełne, i niezależne szeregi soli. Odróżniamy je tutaj jako sole *miedziawe* (jednowartościowe) i *miedziowe* (dzwuwartościowe). Poznamy metody, według których związek jednego szeregu można zamienić na odpowiedni związek drugiego szeregu.

Głównemi związkami miedziawymi są  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{CuCN}$  i  $\text{Cu}_2\text{S}$ . We wszystkich przypadkach związki miedziawe są trwalsze (str. 142), od odpowiednich związków miedziowych, z których mogą się tworzyć albo zapomocą samorzutnego rozkładu, jak w przypadku jodku i cyjanku ( $2\text{CuJ}_2 \rightarrow 2\text{CuJ} + \text{J}_2$ ), albo też przez ogrzewanie. Chlorowcowe związki miedziawe oraz cyjanek są bezbarwne i nie rozpuszczają się w wodzie. Jon - miedziawy  $\text{Cu}^+$  jest, jak się zdaje, bezbarwny. Sole miedziawe kwasów tlenowych są nietrwałe.

Związki miedziowe są liczniejsze od miedziawych, gdyż należą tu także trwałe sole kwasów tlenowych, jak  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i t. d.  $\text{CuJ}_2$  i  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  nie można otrzymać w stanie czystym, ponieważ rozkładają się, dając sole miedziawe. Sole bezwodne są zazwyczaj bezbarwne lub żółte; wydaje się prawdopodobne, że sam jon  $\text{Cu}^{++}$  jest także bezbarwny<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Bezbarwny jest nie tylko sam siarczan miedziowy bezwodny, lecz rozpuszcza się skąpo w 100%-wym kwasie siarkowym na bezbarwny roztwór, który dość do-

Uwodnione sole miedzi są jednak barwy niebieskiej, tak jak i rozcieńczone ich roztwory, prawdopodobnie dzięki niebieskiemu zabarwieniu »uwodnionego« jonu - miedziowego  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x^{++}$ . Należy zauważyć, że »amonjakalny« jon-miedziowy  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  jest jeszcze intensywniej zabarwiony na niebiesko od »uwodnionego« (p. str. 714). Związki miedziowe są więcej znane, niż miedziawe, gdyż tlenek miedziowy, siarczan i octan miedziowy są temi związkami miedzi, których używa się najczęściej w chemji i życiu codziennem. Wszystkie rozpuszczalne sole miedzi są *trujące*.

Podczas elektrolizy soli miedzi, dana ilość elektryczności wydzieli dwa razy tyle miedzi z soli miedziawych, co z miedziowych (str. 279), ponieważ jon-miedziowy posiada tylko połowę ładunku, wydzielonego przez taką samą ilość jonu - miedziowego.

Autorzy dzieł chemicznych (str. 127) często jeszcze dzisiaj podwajają wzory soli miedziawych ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  i t. p.). Ciężar cząsteczkowy w rozpuszczalnikach organicznych (p. str. 271), zgadza się jednak w wielu przypadkach z wzorami prostszymi. Z drugiej strony jednak obserwowane niekiedy w roztworach wyższe ciężary cząsteczkowe, gęstość pary samego chlorku miedziawego (6,6. odpowiadająca w przybliżeniu wzorowi  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ), oraz tworzenie się licznych podwójnych i zespolonych związków, jak  $\text{HCl} \cdot \text{CuCl}$  ( $= \text{HCuCl}_2$ ), który może być uważany za kwaśną sól, nasuwają raczej przypuszczenie, że wzory należałoby istotnie podwajać. Ze względu jednak na to, że wzory empiryczne dość dobrze ilustrują zachowanie się soli miedziawych, stosować będziemy tu wyłącznie wzory proste.

Miedź (1) posiada dwie wartościowości  $\text{Cu}^I$  i  $\text{Cu}^{II}$ , tworzy przeto dwa szeregi związków (dwa tlenki, dwa chlorki i t. d.), a w każdym z tych stanów łączy się ona także z pewnemi związkami, dając (2) *zespolone jony dodatnie*, jak  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  i  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ . Odpowiada to łączeniu się jonu wodorowego z amonjakiem na zespolony dodatni jon  $\text{NH}_4^+$ , a wreszcie jednowartościowa postać miedzi daje także (3) *trwale zespolone jony ujemne*, jak  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ . Z pierwiastków metalicznych dotąd omówionych tylko cynk i kadm wykazują podobne pod pewnemi względami zachowanie. Wiele jednak metali, które będą później omówione, posiada jedną lub więcej cech wspólnych z miedzią. *Szczególłą uwagę należy zatem poświęcić chemji miedzi, ażeby odrazu rozpoznawać i należycie rozumieć analogiczne stosunki, spotkane przy innych metalach.*

**Występowanie.** Miedź występuje w *stanie rodzimym* w wielkich ilościach, zwłaszcza w Michigan nad Jeziorem Górnem. Inne wartościowe pokłady spotyka się w Katanga, dzielnicy belgijskiego Kongo, w Chile, Chinach i Japonji.

---

brze przewodzi prąd elektryczny, aczkolwiek bezwodny kwas, jak większość czystych cieczy, nie jest praktycznie przewodnikiem. Jeśli taki roztwór ogrzejemy w częściowo napełnionej zatopionej rurze, nabiera on barwy niebieskiej, dzięki utracie trójtlenku siarki przez rozpuszczalnik, przy czem uwalnia się woda, uwadniając jony miedziowe. Barwa znika po oziębieniu.



Wielkie ilości miedzi otrzymuje się z *chalkopiryty*  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ . Siarczki, jak *miedziopiryty*  $\text{CuFeS}_2$  i chalkozyn  $\text{Cu}_2\text{S}$  przerabia się w Montanie, pld. zach. Anglii i Hiszpanji. W Arizonie, na Syberji i w innych miejscowościach wydobywa się z ziemi *malachit*  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  ( $=\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ), i *azuryt*  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$  ( $=\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ ), oba węglany zasadowe. Pierwszy używany bywa często na ozdoby. Ważną rudą jest także czerwony *kupryt*  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nazwa pierwiastka pochodzi stąd, że w starożytności istniały kopalnie miedzi na Cyprze, dawno już wyczerpane. Miedź występuje jako składnik chemiczny w piórach niektórych ptaków, w hemocjaninie krwi pewnego gatunku sepii (ryby), posiadającej krew tętnicza niebieską, a żylną bezbarwną i w niektórych innych żyjących organizmach.

**Otrzymywanie miedzi z rud.** W celu wyodrębnienia miedzi, występującej w stanie rodzimym, rozciera się skalę, zawierającą miedź rodzimą na proszek, z którego następnie wyplókuje się wodą lżejsze cząstki skalne, a wreszcie topi pozostały proszek prawie czystej miedzi z dodatkiem topnika (str. 564). Rudy węglanowe i tlenkowe wymagają ponadto węgla do usunięcia tlenu.

Uwalnianie miedzi z rud siarczkowych jest trudne, wymaga często bardzo złożonych metod postępowania. Wynika to z faktu, że wiele rud siarczkowych zawiera dużą przewagę siarczków żelaza, te zaś muszą być usunięte drogą przemiany w tlenek (przez prażenie), a następnie w krzemian (z piaskiem).

Naprzód usuwa się przez prażenie sporo siarki w postaci dwutlenku siarki, otrzymując równocześnie mieszaninę  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Następnie miesza się materiał wyprażony w piecu szybowym (Rozdz. XLI) z świeżą rudą (nieprażoną), piaskiem (jeśli ruda nie zawiera krzemionki) i koksem. Część żelaza utlenia się i przechodzi do szlaki (jako krzemian). Produkt zwany «kamieniem miedzianym» jest mieszaniną siarczku miedziawego  $\text{Cu}_2\text{S}$  z siarczkiem żelazowym  $\text{FeS}$ . Trzeci etap stanowi besmeryzacja (p. Rozdz. XLI) stopionego kamienia miedzianego zapomocą piasku, wdmuchiwanego do konwertora. Tu reszta żelaza utlenia się i usuwa w postaci krzemianu do szlaki, a siarka uchodzi jako  $\text{SO}_2$ . Szlakę i metaliczną miedź wylewa się oddzielnie. Ta ostatnia oddaje podczas krzepnięcia nieco rozpuszczonego dwutlenku siarki w bańkach i z powodu swego wyglądu zwie się *miedzią czarną*. Wkońcu, ponieważ miedź zawiera jeszcze rozpuszczony w sobie tlenek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{O}$ , miesza się ją drągiem drewnianym. Gazy (węglowodory, i t. d. str. 663), uchodzące z ogrzanego drzewa, redukują tlenek do miedzi. Miedź, która ma być rafinowana elektrolitycznie (str. 717), odlewa się w płyty o powierzchni około  $\frac{1}{3}$  m<sup>2</sup> i około 2 cm grubości.

Istnieje szereg rud miedzi bardzo ubogich, zawierających niekiedy tylko 2% samej rudy miedzi, a 98% skalnego materiału. Stare metody wzbogacania rud siarczkowych przez samo tylko płókanie, pozostawiały duże ilości miedzi w odrzuconym złożu. Dzisiaj procesy flotacyjne zapobiegają tej stracie. Rudę miele się bardzo drobno i kłóci z wodą, zawierającą małą ilość oleju. Cząstki rudy zwilża głównie olej, cząstki złoża natomiast przeważnie woda. Gdy teraz

przepuszczać się będzie przez zawieszinę powietrze, cząstki siarczku miedzi zbiorą się z pianą na powierzchni, podczas gdy złoże płone opadnie na dno. Szesćdziesiąt milionów ton ubogiej rudy rocznie traktuje się obecnie tą metodą i przerabia z dobrym wynikiem olbrzymie hałdy wyrzuconych niegdyś odpadków.

**Własności fizyczne.** Miedź jest czerwona w świetle odbitem, a zielonawa w świetle przepuszczonym. Rodzima miedź występuje w kryształach, układu regularnego (str. 55). Topi się w  $1083^{\circ}$ , znacznie zatem łatwiej od czystego żelaza ( $1535^{\circ}$ ). Gęstość miedzi wynosi 8,93. Przy użyciu stalowych ciągarek można ją wyciągać w druty o średnicy 0,2 mm, a z pomocą płyt zaopatrzonych w otwory diamentowe, średnicę drutu można zredukować nawet do 0,03 mm (1 km waży tylko 7 g). Metal jest po wyciągnięciu wytrzymalszy na zerwanie, ale elektryczność gorzej przewodzi.

**Własności chemiczne.** W suchym tlenie miedź nie zmienia się. W wilgotnym tlenie tworzy się cienka powłoka tlenku miedziawego, a w zwykłym powietrzu zielony zasadowy węglan (nie grynspan str. 716). Miedź nie rozkłada wody w żadnej temperaturze i nie ruguje wodoru z rozcieńczonych kwasów (str. 117). Z drugiej strony, wodór zaadsorbowany na platynie (por. str. 488), lub nawet na węglu, uwalnia miedź:  $\text{Cu}^{++} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}^+$ , z roztworów soli miedziowych. Kwasy tlenowe atakują jednak miedź metaliczną (str. 392, 486). Kwasy takie, jak kwas solny, w połączeniu z tlenem powietrza działają również zwolna na miedź:  $2\text{Cu} + 4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tej metody, równoczesnego działania dwóch czynników, używa się często, np. przy otrzymania czterochlorku krzemowego (str. 544). W podobny sposób woda morska wraz z powietrzem zgryzają zwolna obicia miedziane okrętów, wytwarzając zasadowy chlorek  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $= 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), występujący w przyrodzie jako minerał *atakamit*.

Dzięki odporności na działanie kwasów, miedzi używa się na kotły, przyrządy destylacyjne, baseny do odparowywania, do krycia dachów, na obicia okrętowe i monety. Miedź stanowi materiał, z którego sporządza się za pomocą galwanoplastyki odbitki medali, wyroby rytownicze, czeionki i t. p. (p. str. 717). W wielkich ilościach używa się miedzi do wyrobu przewodów elektrycznych. Ślady innych metali obniżają znacznie przewodnictwo miedzi. Np. zawartość arsenu 0,03% obniża przewodnictwo miedzi okragło o 14% (p. także str. 573).

Światowa produkcja miedzi w 1924 wyniosła 1,367.000 ton, z czego na Stany Zjednoczone wypadło 741.000 ton. Rekordowym rokiem był rok 1917, w którym produkcja wyniosła 1,425.000 ton.

**Stopy.** Własności miedzi modyfikuje się do pewnych celów, stapiając ją z innymi metalami. *Mosiądz* zawiera 10—40% cynku i topi się w niższej temperaturze (str. 190), niż miedź. Odmiana mosiądzu z małą ilością cynku, wy-

bita na cienkie listki, daje fałszywą pozłótkę. *Bronz* zawiera 3—8% cyny, 11% lub więcej cynku i nieco ołowiu. Używano go do wyrobu broni i narzędzi, zanim poznano sposoby hartowania żelaza, a później dzięki łatwej topliwości stosowano go szeroko na odlewy, dopóki nie wyparło go żelazo lane (odkryte w 18 stuleciu). Do dzieł sztuki używa się bronzu chętniej od miedzi, ze względu na jego topliwość, barwę i znacznie szybsze pokrywanie się bardzo cenioną »patyną«, wynikającą z powierzchniowej korozji. Sztuczne »bronzowanie« mosiądzu osiąga się, działając nań roztworem tlenku arsenawego w kwasie solnym ( $\text{AsCl}_3$ ). Cynk ruguje nieco arsenu, który łączy się z miedzią. Narzędzia mosiężne »bronzuje się« zapomocą rozcieńczonego roztworu kwasu chloroplatynowego (Rozdz. XLVI), z którego cynk ruguje platynę. *Bronz na działa* zawiera 10%, a *bronz na dzwony* 20—24% cyny. *Argentan* zawiera 19—44% cynku i 6—22% niklu i nie posiada zupełnie barwy miedzi. *Bronz glinowy* zawiera 5—10% glinu i odznacza się złocistą barwą. Jeśli zawiera nieco żelaza, może być obrabiany w czerwonym żarze, lecz nie spawany. *Bronz krzemowy* zawiera powyżej 5% krzemu. Wyrabia się go, dodając do miedzi krzemku miedzi (wytworzonego w piecu elektrycznym str. 512). Posiada wprawdzie tylko 60% przewodnictwa czystej miedzi, ale jest niemal dwa razy wytrzymalszy na ciągnięcie, wobec czego używa się go na przewody telefoniczne i wogóle druty elektryczne, zawieszane pod gołym niebem. *Bronz fosforowy* zawiera miedź i cynę (100 : 9) z  $\frac{1}{2}$ —1 częścią fosforu; stosowany jest do wyrobu niektórych części składowych maszyn. Śruby okrętowe wyrabia się z *bronzu manganowego* (30% manganu). W wielu tych stopach metale występują poczęści w postaci chemicznych związków, jak  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  i  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$ .

**Chlorek miedziowy**  $\text{CuCl}_2$ . Związek ten otrzymuje się z połączenia miedzi z chlorem, lub przez działanie kwasem solnym na węglan lub wodorotlenek. Roztwór wydziela niebieskie kryształy *wodzianu*  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bezwodna sól jest żółta. Roztwory rozcieńczone są niebieskie — barwa uwodnionego jonu miedziowego — lecz roztwory stężone są zielone dzięki obecności żółtych, przypuszczalnie niezupełnie polarnych, cząsteczek (str. 305). Wodny roztwór ma reakcję kwaśną (str. 386). Gdy do roztworu doda się nadmiaru wodorotlenku amonowego, zasadowy chlorek, który się zrazu wydziela, rozpuszcza się zpowrotem, dając roztwór ciemnoniebieski (p. str. 712). Ten przy odparowaniu daje ciemnoniebieskie kryształy uwodnionego *chlorku amonjakałno-miedziowego*  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ciemnoniebieska barwa roztworu, jaką dają wszystkie rozpuszczalne sole miedziowe po dodaniu amonjaku w nadmiarze, jest barwą jonu-amonjakałno-miedziowego  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ . Sucha sól absorbuje także amonjak, dając  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . Tego rodzaju związki amonjaku z solami są niezmiernie pospolite i analogiczne do wodzianów. Przy zmniejszeniu ciśnienia cząstkowego amonjaku nad solą, związek dysocjuje (por. str. 570).

**Chlorek miedziawy.** Sól tę można otrzymać, gotując roztwór chlorku miedziowego z kwasem solnym i wiórkami miedzi:





Roztwór zawiera związki chlorku miedziowego z chlorowodem (np.  $\text{HCl} \cdot \text{CuCl}$ , lub  $\text{H} \cdot \text{CuCl}_2$ ), które ulegają rozkładowi przy rozcieńczeniu kwaśnego roztworu wodą. Sam chlorek miedziawy, nierozpuszczalny w wodzie, tworzy biały krystaliczny osad.

Chlorek miedziawy na gorąco szybko się hydrolizuje, dając wkońcu czerwony uwodniony tlenek miedziawy,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Rozpuszcza się on w kwasie solnym (p. str. 712). Roztwór utlenia się na powietrzu, przybiera barwę zrazu brązową, potem zieloną, osadzając wkońcu tlenochlorek miedziowy. Posiada on także zdolność pochłaniania tlenu węgla, przyczem tworzy się przypuszczalnie związek  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  i z tej własności korzysta się w analizie, by oznaczyć zawartość tlenu węgla w mieszaninie gazów. Chlorek miedziawy rozpuszcza się także (p. str. 712) w wodorotlenku amonowym, dając chlorek amonjakałno-miedziawy  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ , którego jon  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  jest bezbarwny. Roztwór ten utlenia się szybko na powietrzu, zmieniając barwę na ciemnoniebieską; zawiera on wówczas  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ .

**Bromki i jodki miedzi.** Działając na miedź wodą bromową i odparowywując zwolna roztwór otrzymujemy czarne kryształy (o charakterze niepolarnym raczej, niż polarnym) bezwodnego bromku miedziowego  $\text{CuBr}_2$  (p. str. 304). Podczas ogrzewania suchego bromku miedziowego, odszczepia on brom, pozostawiając bromek miedziawy  $\text{CuBr}$ .

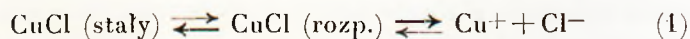
Jodek miedziowy  $\text{CuJ}_2$  jest, jak się zdaje, nietrwały w zwykłych temperaturach. Gdy doda się do soli miedziowej rozpuszczalnego jodku, otrzymuje się biały osad jodku miedziowego  $\text{CuJ}$  i wolny jod:



Rozpuszczanie się soli nierozpuszczalnej, z tworzeniem jonów zespolonych. Rozpuszczanie się nierozpuszczalnej soli, jak np. chlorku miedziowego w kwasie solnym lub wodorotlenku amonowym, jest typowe z pośród wielkiej różnorodności działań, w których bierze udział związek lub jon zespolony. Wyjaśnienie implikuje tu tylko te zasady, które już były użyte w poprzedniej dyskusji równowag jonowych (str. 670-81), wobec czego czytelnik uzna prawdopodobnie za korzystne odświeżenie w pamięci zasad wyżej wyłożonych, przez bardzo staranne ponowne przeczytanie odnośnych stron.

Rozpuszczanie się chlorku miedziowego w wodorotlenku amonowym z utworzeniem rozpuszczalnego chlorku amonjakałno-miedziowego  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , rozpatrzmy dość szczegółowo, jako przypadek typowy.

Iloczyn rozpuszczalności chlorku miedziowego w wodzie jest mały; innemi słowy nie możemy utrzymać w roztworze równocześnie dużego stężenia jonów  $\text{Cu}^+$  i dużego stężenia jonów  $\text{Cl}^-$ :





Jeżeli dodamy wodorotlenku amonowego (który jest przeważnie wolnym amonjakiem  $\text{NH}_3$ , p. str. 469) do roztworu, zawierającego bardzo małe ilości  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , potrzebne do utrzymania równowagi ze stałym  $\text{CuCl}$ , amonjak łączy się z  $\text{Cu}^+$  na jony zespolone typu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Dysocjacja tych ostatnich na  $\text{Cu}^+$  i  $2\text{NH}_3$  jest w roztworze niezmiernie mała:



Dlatego też, dodając wodorotlenku amonowego do roztworu usuwa się z niego praktycznie biorąc wszystkie jony  $\text{Cu}^+$ . To zakłóca równowagę, wyrażoną w równaniu (1) powyżej. By zastąpić ubytek  $\text{Cu}^+$ , musi więc  $\text{CuCl}$  przejść do roztworu i proces będzie się odbywał (o ile dodano dość amonjaku), dopóki wszystek obecny  $\text{CuCl}$  się nie rozpuści.

Ścisłe te same prawa równowagi, które były użyte przy dyskusji rozpuszczania soli w kwasach (str. 678-81) mogą być zastosowane do całego powyższego procesu. Omawiane zasady mają, jak zobaczymy, rozległe zastosowanie w analizie (Rozdz. LXII) i w procesach przemysłowych (p. str. 733):

Rozpuszczanie chlorku miedziawego w kwasie solnym wyjaśnia się w ten sam sposób. Różnica polega tylko na tem, że miedź wchodzi tu w skład jonów ujemnych  $\text{CuCl}_2^-$ . Dysocjacja tych jonów na  $\text{Cu}^+$  i  $2\text{Cl}^-$  jest niezmiernie mała:



Następstwem tego jest to, że roztwór w zetknięciu ze stałym  $\text{CuCl}$ , do którego dodano kwasu solnego, traci niemal wszystkie jony  $\text{Cu}^+$ , sól przeto musi rozpuszczać się pomimo małego iloczynu rozpuszczalności, który ją charakteryzuje.

Trzeba zwrócić baczną uwagę na to, że rozpuszczanie nierozpuszczalnej soli wskutek powstawania jonu zespolonego, zależy od dwóch czynników, jak (1) *stopień nierozpuszczalności soli* i (2) *trwałość jonów zespolonych*. Im bardziej nierozpuszczalna jest sól, tem zupełniejsze musi być usuwanie jednego z pozostałych jonów tej soli, z utworzeniem się jonu zespolonego, aby mogło nastąpić rozpuszczenie. Skoro tylko stopień dysocjacji jonu zespolonego wystarcza, by wytworzyć takie stężenie prostego jonu, żeby mógł być osiągnięty iloczyn rozpuszczalności, dalsze rozpuszczanie się soli staje się niemożliwe.

Dobłą ilustrację tego punktu daje rozpuszczanie się nierozpuszczalnych soli miedziowych w wodorotlenku amonowym, wspomniane już na str. 710. Ciemnoniebieski jon  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  jest bardzo mało zdysocjowany w roztworze:



Dodanie wodorotlenku amonowego do osadów soli miedziowych, pociąga więc za sobą ich zupełne rozpuszczenie, z wyjątkiem tylko siarczku miedziowego. Sól ta jest, jak już mieliśmy sposobność zauważyć (str. 679), wyjątkowo nierozpuszczalną substancją. W tym więc przypadku, nawet to niezmiernie małe stężenie  $\text{Cu}^{++}$  w roztworze, jakie wynika z nieznacznej nietrwałości zespolonego jonu-amonjalkalno-miedziowego wystarcza, żeby

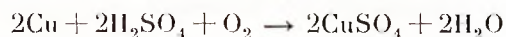
po rozpuszczeniu się ledwo śladów CuS, iloczyn stężeń  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{S}^-$  osiągnął wartość iloczynu rozpuszczalności siarczku miedziowego i dalszy postęp reakcji został zahamowany.

**Powtórzenie poprzedniego wyjaśnienia.** Możemy streścić powyższe wywody, odpowiadając na dwa pytania.

Dlaczego chlorek miedziawy reaguje z wodorotlenkiem amonowym i przechodzi do roztworu? Ponieważ tworzy on z amonjakiem zespolony związek  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , a przy stężeniach zwykle używanych, cząsteczkowe stężenie jonu miedziowego w powstającym roztworze jest, mimo wysokiego cząsteczkowego stężenia jonu chloru, mniejsze od potrzebnego do tego, by iloczyn istotnych stężeń  $[\text{Cu}^+] \times [\text{Cl}^-]$  był równy iloczynowi rozpuszczalności chlorku miedziowego.

2. Dlaczego siareczek miedziowy nie rozpuszcza się w wodorotlenku amonowym? Ponieważ iloczyn rozpuszczalności siarczku miedziowego jest tak mały, że choć zespolony jon  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$  jest tylko nieznacznie zdysocjowany, mimo to stężenia cząsteczkowe  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{S}^-$  w roztworze stają się dostatecznie wielkie, by iloczyn  $[\text{Cu}^{++}] \times [\text{S}^-]$  osiągnął swą maksymalną możliwą wartość, gdy tylko niezmiernie mała ilość CuS się rozpuści.

**Siarczan miedziowy  $\text{CuSO}_4$ .** Tę najpospolitszą sól miedzi otrzymuje się przez ogrzewanie miedzi z siarką w piecu, do którego doprowadza się powietrze w celu utlenienia siarczku miedziowego. Na powstającą przytem mieszaninę siarczanu i tlenku miedzi, działa się kwasem siarkowym. Sól tę można również otrzymać, puszcżając ogrzany rozcieńczony kwas siarkowy kroplami na miedzianą przy wolnym dostępie powietrza:



Stężony i gorący kwas siarkowy działałby jedynie jako środek utleniający (p. str. 392).

Siarczan miedziowy krystalizuje jako *pięciodobna sól*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w niebieskich trójskośnych kryształach (ryc. 86 str. 144) i w tej postaci nazywa się *niebieskim witrjolem*. Dysocjacja tego wodorotlenku przy obniżaniu ciśnienia pary wodnej była już omawiana na str. 570. Wodny roztwór posiada reakcję kwasną (str. 386). Bezwodna sól jest biała i może krystalizować w cienkich igłach z roztworu w gorącym stężonym kwasie siarkowym (por. Rozdz. I). Siarczan miedziowy stosowany jest w miedziorytnictwie (p. str. 717), do bateryj, i jako zaprawa w farbiarstwie. W bardzo drobnych ilościach dodaje się go do wody do picia, by zniszczyć wodorosty, które rozmnożyłyby się w zbiornikach, udzielając wodzie nie milego smaku i zapachu. Nasiona zbóż zwilża się przed zasiewem rozcieńczonym roztworem siarczanu miedziowego, by zapobiec rozwijaniu się grzybów (rdzy).

Po dodaniu wodorotlenku amonowego do roztworu siarczanu miedziowego strąca się zrazu białozielony zasadowy siarczan. W obecności nadmiaru wo-

dorotlenku tworzy się niebieski jon  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ ; można wówczas otrzymać z roztworu kryształy siarczanu amonjalkalno-miedziowego  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Siarczan miedziowy łączy się także z siarczanem potasowym i amonowym dając *podwójne sole* jak  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , które wydzielają się z mieszanych roztworów w wielkich jednoskośnych kryształach. Sole podwójne (str. 298) istnieją jako takie tylko w stanie stałym, w wodzie rozpadają się na składowe sole i na jony.

**Wodorotlenek miedzi  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .** Wodorotlenek jest niebieskim galaretowatym osadem, tworzącym się po dodaniu wodorotlenku sodowego lub potasowego do roztworu soli miedziowej:  $\text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Podczas gotowania mieszaniny wodorotlenek traci wodę, tworząc czarny uwodniony tlenek miedziowy  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuO}$  (?). Używa się go jako zaprawy. Mieszanina roztworu siarczanu miedziowego z mlekiem wapiennym [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] ma rozległe zastosowanie do skrapianie winnej latorośli i innych roślin w celu uchronienia ich od pasorzytów.

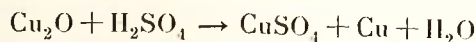
Wodorotlenek miedziowy rozpuszcza się w amonjaku, tworząc rozpuszczalny związek  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ , ciemnoniebieskiej barwy. Amonjalkalnego roztworu wodorotlenku miedziowego używa się do rozpuszczania błonnika przy wyrobie sztucznego jedwabiu (p. str. 616). Wodorotlenek miedziowy rozpuszcza się także w alkalicznym roztworze winianu sodowo-potasowego  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (str. 644), dając *roztwór Fehlinga*, służący jako odczynnik na glukozę i inne podobne środki redukujące. Gdy odczynnik ten dodamy do cieczy, zawierającej glukozę (str. 618), strąca się czerwony tlenek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

W roztworze Fehlinga miedź, jak wynika z elektrolizy, wchodzi w skład jonu ujemnego, reagując widocznie z grupami wodorotlenowymi jonu-winianowego.

**Tlenek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{O}$ .** Tlenek ten zmieszany z  $\text{CuO}$ , tworzy się podczas łagodnego ogrzewania miedzi w powietrzu. Najłatwiej otrzymać go, stosując roztwór Fehlinga. Ma on barwę czerwoną, używany jest do wyrobu szkła czerwonego i barwienia porcelany.

Prosty wodorotlenek  $\text{CuOH}$  jest nieznan, lecz osad, otrzymany z roztworu Fehlinga, posiada początkowo skład w przybliżeniu  $4\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , i daje czysty tlenek  $\text{Cu}_2\text{O}$  tylko przy ogrzewaniu.

Tlenek miedziawy reaguje z kwasem solnym, dając chlorek miedziawy lub raczej  $\text{HCuCl}_2$ . Rozpuszcza się on także w wodorotlenku amonowym, dając prawdopodobnie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ , który jest bezbarwny. Z rozcieńczonymi kwasami tlenowymi, częściowo utlenia się, dając sól miedziową, a częściowo redukuje się na miedź metaliczną:



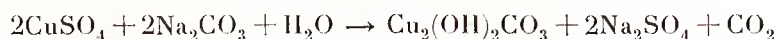


**Tlenek miedziowy CuO.** *Tlenek miedziowy* CuO (czarny) tworzy się podczas ogrzewania miedzi w strumieniu tlenu, albo też podczas prażenia azotanu, węglanu, lub wodorotlenku. Choć nie rozpuszcza się w wodzie, chłonie wilgoć z powietrza, prawdopodobnie dzięki temu, że jest porowaty i posiada wielką powierzchnię. Mocno ogrzany traci nieco tlenu i redukuje się częściowo na tlenek miedziawy.

Tlenku tego używa się w pracowniach do oznaczania składu (i wzorów) związków organicznych (*oznaczania węgla i wodoru*). Odważoną ilość związku organicznego umieszcza się między ogrzaniem masami tlenku miedziowego w poziomej rurze. Strumień tlenu, lub powietrza, unosi pary organicznego związku poprzez tlenek miedziowy, który utlenia je na wodę i dwutlenek węgla. Wodę chwyta się w *U*-rurce, napelnionej chlorkiem wapniowym, a CO<sub>2</sub> prowadzi do odważonego naczynia, zawierającego wodorotlenek potasowy. Z przyrostu ciężaru obu naczyń oblicza się ciężary wodoru i węgla, (pochodzące z odważonej porcji organicznego związku).

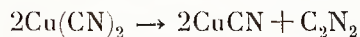
**Azotan miedziowy Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.** Azotan otrzymuje się przez działanie kwasem azotowym na tlenek miedziowy lub miedź (str. 486). Wydziela się on z roztworu w postaci rozplywającej się, krystalicznej *sześciowodnej soli*. Sól ta przy odwadnianiu w 65° ulega częściowej hydrolizie, zamieniając się na azotan zasadowy Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Węglan miedziowy.** Normalnego węglanu nie można otrzymać. *Zasadowy węglan* (malachit) występuje w przyrodzie, a strąca się po dodaniu rozpuszczalnego węglanu do soli miedziowych:



Węglan normalny, gdyby się utworzył, uległby pod wpływem wody hydrolizie (str. 563).

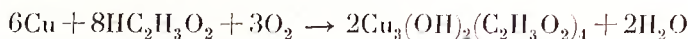
**Cyjanki miedzi.** Z cyjankiem potasowym strąca się z roztworu soli miedziowej *cyjanek miedziowy* Cu(CN)<sub>2</sub>. Jest on jednak nietrwały i oddaje cyjan, przechodząc w cyjanek miedziawy CuCN:



Cyjank miedziawy w wodzie się nie rozpuszcza, lecz reaguje z nadmiarem cyjanku potasowego w roztworze, wytwarzając ciecz bezbarwną, z której można otrzymać K.Cu(CN)<sub>2</sub> *cyjanomiedzin potasowy* w postaci bezbarwnych kryształów. Zespolony anjon Cu(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> jest tak mało zjonizowany na Cu<sup>+</sup> i 2CN<sup>-</sup>, że wszystkie nierozpuszczalne związki miedzi, nie wyłączając siarczku miedziowego, rozpuszczają się w cyjanku potasowym, a żaden z nich nie może być z takiego roztworu wydzielony. Nawet cynk nie może wyrugować miedzi z takiego roztworu (p. Rozdz. XLVIII).



**Octan miedziowy.** Przy utlenieniu płyt miedzianych, między którymi znajdują się napojone kwasem octowym (octem) płótna, otrzymuje się zasadowy octan miedziowy (grynszpan):



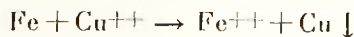
Jest on używany do wyrobu zielonej farby, nie rozpuszcza się w wodzie i nie zmienia na świetle. Rozpuszcza się w kwasie octowym, z roztworu tego otrzymać można zielone kryształy *octanu normalnego*  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Zasadowy octan służy do wyrobu *zieleni szwajfurckiej* (paryskiej). Gorący roztwór kwasu arsenawego zasadowego miesza z octanem miedzi na pastę, dodaje nieco kwasu octowego i mieszaninę gotuje. Opada wówczas osad zieleni szwajfurckiej  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$  o barwie czy stej, jasnozielonej. Zieleni tej, oraz Scheele'go  $\text{CuHAsO}_3$  z powodu trującego działania, rzadko się dziś jako farb używa. Pierwszej używa się głównie do tępienia żuka ziemniaczanego, oraz innych owadów i pasorzytniczych grzybów.

**Reakcje analityczne związków miedzi.** Jon zwykłych roztworów soli miedziowych, jon-miedziowy  $\text{Cu}^{++}$ , jest niebieski, a jon soli miedziawych, jon-miedziawy  $\text{Cu}^+$  jest bezbarwny. Roztwory miedziawe utleniają się jednak łatwo na powietrzu, nabierając barwy niebieskiej. Z roztworów, zawierających jon-miedziowy, siarkowódór strąca czarny siarczek miedziowy, nawet w obecności kwasów (str. 679). Zasady strącają niebieski wodorotlenek, a węglany zieloną zasadową sól (str. 715). Żelazo-cyjanek potasowy daje brunatny galaretowaty żelazocyjanek miedziowy:



Charakterystyczną reakcją rozpoznawczą jest tworzenie się ciemnoniebieskiego  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$  z nadmiarem wodorotlenku amonowego. Roztwór ten reaguje z niektórymi tylko odczynnikami (np.  $\text{H}_2\text{S}$ ). Roztwory zespolonego cyjanku miedziowego  $\text{KCu}(\text{CN})_2$  są bezbarwne i nie reagują z żadnym z powyższych odczynników. Z solą mikrokosmiczną lub boraksem związki miedzi dają perłę, która jest niebieska w utleniającej części płomienia, a czerwona i nieprzeźroczysta (uwalnianie miedzi) w płomieniu redukującym.

Metale bardziej aktywne, jak cynk lub żelazo, rugują miedź z roztworów jej soli tak, że np. ostrze scyzoryka powleka się natychmiast czerwonym nalotem miedzi po zanurzeniu do takiego roztworu:



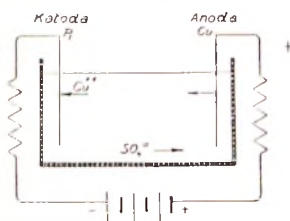
**Osadzanie elektrolityczne miedzi.** Jeśli do roztworu siarczynu miedziowego zanurzymy blaszki platynowe lub płyty węglowe, połączone z baterją, wydziełać się będzie na płycie ujemnej (katodzie) miedź. Jony  $\text{SO}_4^-$  wędrują do płyty dodatniej (anody), gdzie uwalnia się tlen i gromadzą się wokół elektrody, która nie ulega zmianie (p. str. 278), dają kwas siarkowy.

Jeśli jednak anoda zbudowana jest z miedzi, miedź z anody przechodzi do roztworu (ryc. 219) jako  $\text{Cu}^{++}$  w ilości równej tej, która osadziła się na dru-

giej płycie. W ten sposób ilość siarczanu miedzi w roztworze nie ulega zmianie i efekt polega właściwie na przejściu miedzi z anody miedzianej na katodę.

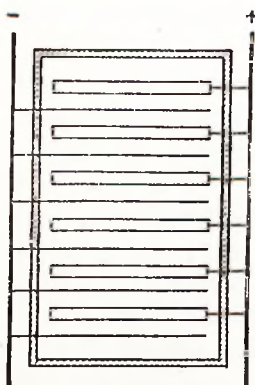
**Elektrotypja.** Elektrotyp miedziany przedmiotu np. medalu, wyrabia się, przygotowując odlew medalu z gipsu sztukateryjnego lub wosku. Powierzchnię tego odlewu powleka się cienką warstwą grafitu, aby umożliwić przewodzenie prądu, poczem umieszcza się odlew w komórce elektrolitycznej wyżej opisanej, jako katodę. Warstwa miedzi, osadzona elektrolitycznie, daje po oddzieleniu jej od odlewu wierną odbitkę rzeźby przedmiotu.

Płyty drukarskie sporządza się, biorąc odlew każdej strony, ułożonej z czełonek, poczem przygotowuje się z tego odlewu elektrotyp miedziany, pogrubia się i wzmacnia, wypełniając go od strony tylnej ołowiem. Drukuje się potem elektrotypem. W zastosowaniu do dzienników proces ten jest zbyt powolny, więc sporządza się w tym celu płyty drukarskie ze stopionego metalu stereotypowego (olów, antymon, cyna; 82:15:3).



Ryc. 219. Elektroliza siarczanu miedzi.

**Rafinacja miedzi.** Miedź, otrzymana z rud sposobem wyżej opisanym (str. 708), zawiera pewną ilość złota, srebra i metali nieszlachetnych. Pierwsze opłaca ją koszt rafinacji, a równoczesne usunięcie drugich, daje miedź czystą, odpowiadającą wymaganiom elektrotechnicznym.



Ryc. 220. Rafinacja miedzi.

Elektrolityczne oczyszczanie miedzi odbywa się w sposób następujący:

W wielkich kadziach, wyłożonych ołowiem, a wypełnionych roztworem siarczanu miedziowego, zawieszają się ciężkie płyty miedzi czarnej w pewnych od siebie odstępach. Tworzą one anody (ryc. 220, schematycznie, widok z góry). Katody stanowią cienkie blachy miedziane, okryte grafitem w celu łatwiejszego oddzielenia osadzonego na nich metalu. Blachy katodowe wiszą między anodami. W miarę postępu elektrolizy, miedź z anod wraz ze śladami bardziej czynnych metali, obecnych jako zanieczyszczenia, jak np. cynk, jonizuje się i rozpuszcza, aż wreszcie z anod pozostają tylko cienkie blaszki, które zastępuje się świeżymi płytami. Mniej aktywne metale, np. srebro i złoto, oraz ślady siarczków, nie ulegają jonizacji i opadają na dno kadzi w postaci gęstego szlamu. Na katodach wyładowują się i osadzają jony miedziowe, ponieważ miedź jest najmniej czynnym z metali obecnych w stanie jonowym. Metodą tą można otrzymać miedź 99,8%-wą, a złoto i srebro uzyskać potem ze szlamu. Zawartą w kadzi ciecz usuwa się od czasu do czasu, aby oczyścić ją z bardziej aktywnych metali, które się w niej nagromadziły.

R T Ę Ć Hg<sup>1)</sup>.

**Stosunki chemiczne pierwiastka<sup>1)</sup>.** Podobnie do miedzi, *rtęć* (Hg e. at. 200,61) tworzy *dwa szeregi* związków, a mianowicie związki *rtęciawe* Hg<sup>I</sup> i *rtęciowe* Hg<sup>II</sup>. Chlorowcowe związki rtęciawe, podobnie jak miedziawe, nie rozpuszczają się w wodzie i rozkładają się na świetle. Istnieją jednak poza<sup>tem</sup> rtęciawe sole kwasów tlenowych równie trwale, jak rtęciowe. Oba tlenki, Hg<sub>2</sub>O i HgO są wyłącznie zasadowe, choć w małym stopniu. Wodorotlenki, podobnie do srebrowych (Rozdz. XLVI) nie są trwałe i tracą wodę, dając tlenki. Sole obu szeregów wyraźnie hydrolizują, wobec czego spotyka się często sole zasadowe. Węglany nie są znane (por. str. 567). R<sup>teć</sup> wchodzi w skład anjonów kilku zespolonych soli, np. HgCl<sub>4</sub><sup>=</sup>, HgI<sub>4</sub><sup>=</sup>, Hg(CN)<sub>4</sub><sup>=</sup> i t. d. Nie daje zespolonych katjonów z amonjakiem, odpowiadających jonom kadmu, miedzi i srebra (Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>++</sup> i t. d.), z których amonjak usunąćby można przez ogrzewanie, tworzy natomiast grupę związków rtęciowo amonowych, jak Hg<sup>II</sup>NH<sub>2</sub>Cl, nierozpuszczalnych w wodzie. Związki chlorowcowe rtęci i cyjanki posiadają wiele osobliwych własności, wywoływanych przez bardzo małe zjonizowanie. Gdy sole, jako grupa, są naogół związkami silnie zjonizowanymi, niektóre sole rtęciowe, oraz w mniejszym stopniu kadmowe, stanowią uderzające wyjątki.

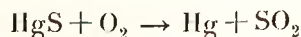
Sole rtęciowe lotnych kwasów, podobnie do odpowiednich soli amonowych (str. 470), można zamienić całkowicie w parę. Pary rtęci i związków rtęciowych są *trujące*, przytem rozpuszczalnych związków w większym stopniu, niż nierozpuszczalnych.

Sole rtęciawe powstają zawsze wobec nadmiaru rtęci, a sole rtęciowe, gdy obecny jest nadmiar kwasu utleniającego, lub innej utleniającej substancji. Środki redukujące zamieniają sole rtęciowe w rtęciawe, a środki utleniające działają odwrotnie.

Podobnie do soli miedziawych istnieje tu także wątpliwość, czy stosować przy solach rtęciawych wzory pojedyncze czy podwójne, HgCl czy Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, i t. d. Uzależniając decyzję od odkrycia całkiem pewnej podstawy, stosować tu będziemy wzory pojedyncze.

**Występowanie i otrzymywanie.** R<sup>teć</sup> występuje wprawdzie w *stanie rodzimym*, przeważnie jednak jako czerwony krystaliczny cynober, siarczek rtęciowy HgS. Najbogatsze pokłady znajdują się w Hiszpanji, Włoszech i Kalifornji.

Uwolnienie metalu jest łatwe, ponieważ podczas prażenia siarczek rozkłada się, przyczem siarka przechodzi w [dwutlenek siarki. R<sup>teć</sup> nie łączy się tu z tlenem, ponieważ tlenek rozkłada się przy ogrzaniu:



Stosowana jest również metoda, polegająca na ogrzewaniu rudy rtęciowej na dziurkowanych półkach ceglanych w pionowym piecu. Gazy uchodzą z pieca

<sup>1)</sup> p. także str.657.



przez kręte kanały, w których para metalu się kondensuje. Otrzymany w ten sposób produkt surowy, sączy się przez skórki irhowe. W celu oddzielenia zanieczyszczeń metalicznych, jak cynk, arsen i cyna, które są w rtęci rozpuszczone, trzeba ją poddać destylacji. W pracowni, gdzie rtęć ma rozliczne zastosowania, ulega ona wskutek częstego używania zanieczyszczeniu, przylega do szkła i nie zbiega się w kuliste krople. Aby ją oczyścić umieszcza się ją wraz z rozcieńczonym kwasem azotowym w rozdzielaczu (ryc. 88, str. 176) i wprawia tam w ustawiczny ruch za pomocą prądu powietrza, wciąganego lub włączanego do rtęci. Wówczas metale obce, jak sól lub cynk, znacznie aktywniejsze od rtęci (p. str. 117) zamieniają się w azotany. Czystą rtęć można w razie potrzeby odpuścić dołem. Jeśli wymagany jest wysoki stopień czystości, rtęć należy przedestylować w próżni.

Rtęć sprzedaje się we flaszkach żelaznych o pojemności 34 kg. Produkcja światowa wynosi średnio 100000 takich flaszek rocznie.

**Własności fizyczne.** Rtęć czyli żywe srebro (łacińskie: hydrargyrum, z grec., ὕδωρ = woda i ἀργυρος = srebro) jest cieczą srebrzystobiałą. W  $-38,9^{\circ}$  rtęć krzepnie, a w  $357^{\circ}$  wrze. Posiada już w zwykłych temperaturach dostrzegalną prężność pary: w  $15^{\circ}$  0,0008 mm, a w  $100^{\circ}$  0,28 mm. Para rtęci jest bezbarwna, nie przewodzi elektryczności i jest jednoatomowa. Pozłotka zawieszona nad rtęcią powleka się ortęcią, ponieważ roztwór złota w rtęci posiada prężność pary mniejszą, od czystej rtęci (str. 185).

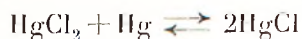
Z powodu wielkiej gęstości (13,6 w  $0^{\circ}$ ) i niskiej prężności pary, rtęć służy do napełniania barometrów i manometrów. Jednostajne jej rozszerzanie się sprzyja zastosowaniu do termometrów. Własność wytwarzania ortęci ze wszystkimi pospolitemi metalami z wyjątkiem żelaza i platyny (które jednak »zwilża«) wyzyskuje się do wielu celów. Ortęć sodowa, która się zestala, gdy zawartość sodu przekroczy 2% i składa się głównie z  $\text{NaHg}_2$ , zachowuje się podobnie, do wolnego sodu, lecz mniej aktywnie. Powłoka rtęci na płytach cynkowych bateryj, zmniejsza działanie kwasu na cynk, gdy ogniwa nie są czynne. Mieszanki rtęci ze sproszkowaną cyną, srebrem i złotem szybko zamieniają się w stałe amalgamaty (ortęci) i są często używane przez dentystów. Zastosowanie rtęci do ekstrakcji złota będzie opisane później (str. 733). Skonstruowano w ostatnich czasach maszyny, w których para rtęci zastępuje parę wodną. Wyższa temperatura wrzenia rtęci w porównaniu z wodą, umożliwia teoretycznie wielki wzrost wydajności.

**Własności chemiczne.** Rtęć w temperaturze bliskiej wrzenia łączy się z wolną z tlenem. Bierność jej względem tlenu nazimno, stawia ją obok metali szlachetnych. Ponieważ zachowuje się naogół biernie, używa się jej w pracowniach do zamykania gazów. Reaguje jednak z siarkowodorem i jodowodorem (por. srebro str. 728). Rtęć nie ruguje wodoru z rozcieńczonych kwasów (str. 286), lecz kwasy utleniające, jak kwas azotowy i stężony gorący kwas siarkowy reagują z rtęcią, dając azotany i siarczany.



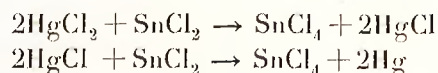
Rtęć, roztarta na bardzo drobne kropelki, o stosunkowo wielkiej powierzchni, stosowana jest w medycynie. Wykazuje aktywność, której pozbawiona jest całkowicie w skupieniach większych.

**Chlorek rtęciowy HgCl.** Sól tę (kalomel) otrzymuje się jako biały proszek przez strącenie z roztworów soli rtęciowych. Wyrabia się ją przez sublimację chlorku rtęciowego z rtęcią:



lub częściej przez sublimację mieszaniny siarczanu rtęciowego z rtęcią i solą kuchenną. Kalomel osadza się na zimniejszych ścianach naczynia w postaci włóknistej, krystalicznej substancji. Ulega zwolna działaniu światła, podobnie jak chlorek srebrny. Tu jednak uwolniony chlor łączy się z inną cząsteczką soli, tworząc chlorek rtęciowy. Ponieważ ciśnienie pary kalomelu osiąga 760 mm, zanim temperatura jego dojdzie do punktu topnienia, kalomel sublimuje pod ciśnieniem atmosferycznym, nie topiąc się. Jego gęstość pary odpowiada wzorowi HgCl, lecz para, jak wykazał Smith i Menzies, składa się wyłącznie z Hg i HgCl<sub>2</sub>. Całkowita dysocjacja została stwierdzona przy pomiarach cząstkowego ciśnienia rtęci i chlorku rtęciowego w parze, przyczem obliczono, że suma ciśnień cząsteczkowych równa się całkowitemu ciśnieniu dysocjacyjnemu. Reakcja odwraca się podczas oziębiania (por. chlorek amonowy, str. 470). Kalomel stosowany jest w medycynie, jako środek pobudzający wszystkie narządy wydzielcze.

**Chlorek rtęciowy HgCl<sub>2</sub>.** Przy bezpośrednim łączeniu się z chlorem powstaje sól rtęciowa, *sublimat* HgCl<sub>2</sub>. Wyrabia się go zazwyczaj przez sublimację siarczanu rtęciowego z solą kuchenną. Sublimat krystalizuje w białych słupach rombów. Topi się w 277°, a wrze w 307°. Rozpuszczalność w 20° wynosi 7,4 części na 100 wody. Roztwór wodny jest słabo-kwaśny. Sól ulega łatwo redukcji na chlorek rtęciawy. Jeśli do roztworu sublimatu dodamy chlorku cynowego w nadmiarze, tworzy się naprzód biały osad kalomelu, który niebawem przechodzi w ciężki, szary osad delikatnie rozdrobnionej rtęci:



Związki chlorowcowe rtęci są w roztworze bardzo mało zjonizowane, przyczem bromek i jodek mniej, niż chlorek. Istnieje tu dążność do tworzenia soli zespolonych tak, że dodanie chlorku sodowego zwiększa rozpuszczalność sublimatu w wodzie, przyczem tworzy się NaHgCl<sub>3</sub>. Zespolone sole, jak K.HgCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>.HgCl<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O i NH<sub>4</sub>.HgCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O łatwo otrzymać z roztworu przez krystalizację. Anjony są jednak stosunkowo silnie zdysocjowane, a zatem zachowanie się tych soli jest czemś pośrednim między solami zespolonymi, a podwójnymi (str. 567).

Sublimat jest silną trucizną. Słowo »trujący« posiada różne znaczenia. Sublimat wywołuje zmiany w komórkach nerek, polegające na tem, że po upły-

wie mniej więcej dwóch tygodni, produkty odpadowe, wytwarzane przez ustrój (mocznik i t. p.), nie ulegają wydalaniu, a śmierć następuje wskutek pewnego rodzaju samozatrucia. Bardzo rozcieńzonego roztworu używa się w chirurgji w celu niszczenia drobnoustrojów i zapobiegania w ten sposób zakażeniu ran. Apteczne tabletki chlorku rtęciowego zawierają chlorek sodowy, który zmniejszając coprawda aktywność sublimatu, zapobiega tworzeniu się zasadowych, nierozpuszczalnych chlorków i przyspiesza rozpuszczanie się. Chlorek rtęciowy służy także do konserwacji preparatów zoologicznych, tworząc nierozpuszczalne związki z substancjami białkowymi i zapobiegając w ten sposób ich gniciu. Z tego samego powodu, stosuje się białko (białko jaja kurzego, mieszanina substancyj białkowatych) jako odtrutka w przypadkach zatrucia sublimatem.

**Jodki rtęci.** *Jodek rtęciawy*  $\text{HgJ}$  tworzy się podczas rozcierania jodu z nadmiarem rtęci. Występuje również, jako zielonkawożółty osad po dodaniu jodku potasowego do roztworu soli rtęciawej. Związek rozpada się samorzutnie na rtęć i jodek rtęciowy. Rozkład przyspiesza bardzo obecność nadmiaru jodku potasowego, który łączy się z jodkiem rtęciowym i usuwa go (patrz niżej):



**Jodek rtęciowy**  $\text{HgJ}_2$  otrzymuje się przez bezpośrednie łączenie rtęci z nadmiarem jodu, lub dodanie jodku potasowego do roztworu soli rtęciawej. Jest to czerwony proszek, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny natomiast w alkoholu i eterze. Reaguje z nadmiarem jodku potasowego, dając rozpuszczalny bezbarwny jodortęcian potasowy  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , z którym wiele odczynników nie daje reakcyj charakterystycznych dla związków rtęciowych (por. str. 716). Czerwony jodek rtęciowy, ogrzany powyżej  $128^\circ$  zamienia się w odmianę żółtą, która w  $259^\circ$  się topi. Przy oziębianiu ciecz krzepnie na tetragonalne kryształy odmiany żółtej, która poniżej  $128^\circ$ , zwłaszcza po potarciu precyzyjnym szklanym, zamienia się na odmianę czerwoną, jednoskośną z wydzielaniem ciepła. Siarka (str. 378) i azotan amonowy (str. 585), objawiają podobne punkty przejścia. Przy oziębianiu pary jodku, zjawiają się naprzód cienkie luski odmiany żółtej, która jest nietrwała w temperaturze niskiej i zamienia się po dotknięciu w odmianę czerwoną. Podobnie przy strącaniu, występuje naprzód odmiana żółta, która szybko zamienia się w czerwoną (p. przemiany stopniowe, str. 496).

**Tlenki.** Zasady (z wyjątkiem wodorotlenku amonowego, str. 723) strącają z roztworów soli rtęciowych brunatnoczarny *tlenek rtęciawy*  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Pod wpływem światła, lub przez łagodne ogrzewanie ( $100^\circ$ ), związek ten rozkłada się na tlenek rtęciowy i rtęć.

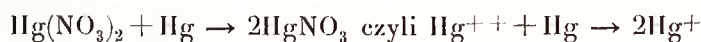
*Tlenek rtęciowy*  $\text{HgO}$  tworzy się, jako czerwony krystaliczny proszek przy ogrzewaniu rtęci w powietrzu do temperatury około  $357^\circ$ . Zwykle jednak otrzymuje się go przez rozkład azotanu. Powstaje on także, jako żółty pro-

szek, po dodaniu zasad (z wyjątkiem wodorotlenku amonowego p. str. 723) do roztworów soli rtęciowych. Oddawna trwał spór między chemikami, czy różnica aktywności między odmianą czerwoną i żółtą wywołana jest jedynie delikatniejszym rozdrobnieniem ostatecznej, czy też tem, że substancja jest dwu-postaciowa (str. 378) i istnieje w dwóch różnych odmianach. Wyniki analizy zapomocą promieni X, rozstrzygnęły niedawno tę kwestję i dowiodły, że budowa krystaliczna obu postaci jest identyczna.

**Inne sole rtęci.** *Azotan rtęciawy*  $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tworzy się przez działanie zimnym rozcieńczonym kwasem azotowym na nadmiar rtęci. Ulega on hydrolizie zwolna w zimnej, szybko w wodzie gorącej, dając nierozpuszczalny azotan zasadowy:



Z tego powodu czysty roztwór można otrzymać jedynie, przez dodanie niewielkiej ilości kwasu azotowego. Trzyma się także wolną rtęć na dnie roztworu, aby zredukować azotan rtęciowy, który tworzy się wskutek utlenienia przez powietrze:



*Azotan rtęciowy*  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wytwarza się przez działanie gorącym stężonym kwasem azotowym na rtęć. Wodny roztwór jest silnie kwaśny i wydziela żółtawy, krystaliczny azotan zasadowy  $\text{Hg}_3(\text{OH})_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$ . Hydrolizie zapobiega się przez dodanie kwasu azotowego,

*Siarczek rtęciawy*  $\text{Hg}_2\text{S}$  strącony z soli rtęciowych, rozkłada się na rtęć i siarczek rtęciowy.

Krystaliczny *siarczek rtęciowy*  $\text{HgS}$  występuje, jako cynober barwy czerwonej. Gdy się go wytwarza przez strącanie siarkowodorem, lub ucieranie rtęci z siarką, otrzymuje się produkt czarny i bezpostaciowy. Przez sublimację, w ciągu której związek dysocjuje i powstaje na nowo, czarna postać zamienia się w czerwoną krystaliczną.

Obie odmiany, czarna i czerwona, nie reagują ze stężonymi kwasami ani nawet z wrzącym kwasem azotowym, który łatwo utlenia większość siarczków. Są zatem jeszcze trudniej rozpuszczalne, niż siarczek miedziowy (str. 665, 679). Ulegają one jednak działaniu wody królewskiej, z powodu tworzenia się jonu ujemnego, zespolonego kwasu  $\text{H}_2\text{HgCl}_4$ . Czerwona postać siarczku służy do wyrobu czerwonej farby (*cynobru*). Barwa ta jest trwalsza od minji  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , ponieważ nie mają na nią wpływu ani gazy redukujące (np.  $\text{SO}_2$ ), ani kwasy (np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ani też siarkowodór, występujące niekiedy w powietrzu. Nietrwała jest jednak, gdy użyje się jej do metali, ponieważ żelazo, cynk i t. p., wypierają ze związku rtęć. W tych wypadkach nadaje się lepiej minja.

*Cyjanek rtęciowy*  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wytwarza się przez działanie kwasem cyjanowodorowym na strącony tlenek rtęciowy. Tworzy on słupy kwadratowe. Przy ogrzewaniu oddaje cyjan:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{C}_2\text{N}_2$ , i stanowi dogodny źródło otrzymywania tego gazu (str. 521). Cyjanek rtęciowy rozpuszcza się w alko-

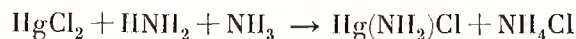


holu, eterze i wodzie. W roztworze wodnym jest on tak mało zjonizowany, że punkt krzepnięcia jest normalny (str. 295) i wiele odczynników wogóle nie daje reakcyj, któreby wskazywały na obecność jednego lub drugiego jonu tej soli. Np. azotan srebrowy nie strąca cyjanku srebrowego, ani też zasady nie wydzielają tlenku rtęciowego. Cyjanek rtęciowy tworzy z cyjankiem potasowym zespolony cyjanek  $K_2Hg(CN)_4$ . Siarkowodór strąca siarczki zarówno z prostego, jak zespolonego cyjanku.

*Piorunian rtęciowy*  $Hg(ONC)_2$  otrzymuje się, jako biały osad, gdy na rtęć działa się kwasem azotowym i doda się do roztworu alkoholu. Rozkłada się on nagle od uderzenia, dlatego też służy do wyrobu kapsli i pistonów.

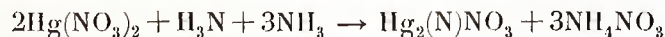
Siarkocyjanian  $Hg(NCS)_2$  strąca się, gdy do roztworu azotanu rtęciowego doda się siarkocyjanianu potasowego  $K(NCS)$ . Ugnieciony w kulki i zapalony pozostawia po spaleniu niezwykle objętościowy osad (»wąż faraona«).

**Związki amonowe rtęci.** Gdy do roztworu soli rtęciowej dodamy wodorotlenku amonowego, strąca się biała substancja typu związków, z jakim jeszcze nie spotkaliśmy się. Chlorek rtęciowy daje  $Hg(NH_2)Cl$ , zwany pospolicie, nietopliwym białym precipitatem«. Chemiczna jego nazwa jest *chlerek rtęciowo amonowy*.



Reakcja ta podobna jest do hydrolizy, przy której powstaje sól zasadowa:  $HgCl_2 + H.OH \rightarrow Hg(OH).Cl + HCl$ , z tą tylko różnicą, że rolę wody odgrywa amonjak. Woda daje aquo-zasadowe sole. Gdy rozpuszczalnikiem jest amonjak ciekły, powstają sole amonozasadowe. Badania reakcyj w roztworach w ciekłym amonjaku przez E. C. Franklina doprowadziły do odkrycia wielkiej ilości nowych i niezwykle zajmujących substancyj tego typu. W kilku przypadkach, jak tu np., otrzymuje się sól amonowo-zasadową nawet w obecności wody.

Azotan rtęciowy  $Hg(NO_3)_2$  i wodorotlenek amonowy dają nierozpuszczalny azotan *rtęciowo-amonowy*  $Hg=N-HgNO_3$ , który jest bardziej zasadowy, od chlorku rtęciowoamonowego:



Przez dodanie wodorotlenku amonowego do roztworu jodortęcianu potasowego  $K_2HgJ_4$  (który powstaje w reakcji  $HgJ_2$  z  $2KJ$ ), otrzymujemy związek tego samego typu, t. j. jodek rtęciowo-amonowy  $Hg_2NJ.H_2O$ . Występuje on, jako brązowy osad:



Roztwór jodortęcianu potasowego, zawierający wodorotlenek potasowy, *odczynnik Nesslera* żółknie wyraźnie od śladów amonjaku, a brązowieje przy większych jego ilościach, a przeto stanowi cenny odczynnik do wykrywania śladów tej zasady.

Jeśli na kalomel, działać będziemy wodorotlenkiem amonowym, zamieni się on w ciało czarne nierozpuszczalne. Jest to mieszanina wolnej rtęci, od której pochodzi czarna barwa, i »nietopliwego białego preceptatu«,  $Hg + Hg(NH_2)Cl$ .



Tej to reakcji zawdzięcza kalomel (gr. *καλλομέλας*, pięknie czarny) swą nazwę. Azotan rtęciawy daje również czarną nietopliwą mieszaninę  $2\text{Hg} + \text{Hg}_2(\text{N})\text{NO}_3$ .

Suchy kalomel absorbuje amonjak gazowy, dając związek cząsteczkowy zwykłego typu  $\text{HgCl} \cdot \text{NH}_3$ . Substancja ta traci znowu amonjak, gdy ciśnienie się zmniejszy. Inne związki, opisane wyżej, nie zawierają azotu i wodoru w stosunkach potrzebnych do utworzenia amonjaku i są trwałe. Należy je przeto uważać za związki innego typu.

**Reakcje analityczne związków rtęci.** Obie jonowe postaci pierwiastka, jon-rtęciawy  $\text{Hg}^+$  i jon-rtęciowy  $\text{Hg}^{++}$  są bezbarwne. Ale zachowanie ich chemiczne jest różne. Obie dają w końcu czarny siarczek  $\text{HgS}$ , który nie reaguje z kwasami i innymi rozpuszczalnikami soli rtęciowych. Jon-rtęciawy jednak, daje nierozpuszczalny biały chlorek, czarny tlenek i czarną mieszaninę z wodorotlenkiem amonowym, podczas gdy jon rtęciowy daje rozpuszczalny chlorek, żółty, nierozpuszczalny tlenek i biały osad (precypitat) z wodorotlenkiem amonowym. Charakterystyczne jest zachowanie się z chlorkiem cynawym (str. 720). Oba jony zachowują się również odmiennie z jodkiem potasowym.

Bardziej aktywne metale rugują rtęć ze wszystkich jej związków. Do wykrywania  $\text{Hg}^+$  lub  $\text{Hg}^{++}$  używa się miedzi, ponieważ na jej powierzchni srebrzysta rtęć jest szczególnie dobrze widoczna.

Sole rtęci są lotne. Przy ogrzewaniu w rurze z węglanem sodowym, dają one nalot metalicznej rtęci.

*Ćwiczenia.* 1. Ułożyć równania: (a) utlenianie alkoholu etylowego działaniem ogrzanego tlenku miedziowego; (b) strącania siarczku miedziowego z roztworu siarczanu miedziowego.

2. Gdy elektrolizujemy roztwór chlorku sodowego (str. 208) na katodzie uwalnia się wodór. Jaka zasada, zastosowana przy elektrolitycznej rafinacji miedzi, objaśnia to zjawisko?

3. W jaki sposób, w celu rozpoznania roztworu siarczanu miedziowego, można stwierdzić obecność (a) jonu-miedziowego, (b) jonu siarczanowego?

4. Sformułować działanie cyjanku potasowego przy rozpuszczaniu się w nim wodorotlenku miedziowego i siarczku miedziowego, przyjmując, że powstaje cyjanomiedzin potasowy.

5. W jaki sposób należy postąpić, chcąc otrzymać ortofosforan miedziowy, cyjanomiedzin amonowy i cyjanomiedzin ołowiawy?

6. Wypisać wzory kilku podwójnych soli analogicznych do siarczanu miedziowo-potasowego

7. Jakie czynniki chemiczne obecne są w płomieniu bunsenowskim? Jakie reakcje zajdą przy wytwarzaniu pereł boraksowych w płomieniu utleniającym, jeśli zastosujemy po kolei chlorek miedziowy, bromek miedziawy i siarczan miedziowy?

8. Który jon zespolony jest trwalszy  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  czy  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ? Odpowiedź szczegółowo uzasadnić.

9. Sformułować, stosując dwie metody, omówione na str. 357-60, całkowite równania dla wymienionych w tym rozdziale reakcyj utleniania i redukcji.

10. Sformułować jonowe równania w celu wyjaśnienia, (a) dlaczego otrzymuje się czerwony osad po dodaniu do rozpuszczalnej soli rtęciowej równoważnej ilości jodku potasowego w roztworze, i (b) dlaczego ten osad rozpuszcza się po dodaniu nadmiaru jodku potasowego (str. 721)?

11. Do klarownego roztworu chlorku amonjakałno-miedziawego dodajemy kropla po kropki aż do osiągnięcia dużego nadmiaru stężony kwas solny. Co zajdzie? Wyjaśnić poszczególne stadja przy pomocy równań jonowych.

12. Osad chlorku miedziawego podzielono na dwie równe części. Do jednej dodano tyle amonjaku, żeby osad rozpuścił się. Do drugiej dodano cyjanku potasowego również tyle tylko, by osad się rozpuścił. W jakiej postaci obecna jest miedź w każdym z otrzymanych roztworów? Oba roztwory zmieszano. Co można zauważyć? Wyjaśnić.

13. Substancję organiczną, o której wiadomo, że zawiera tylko węgiel, wodór i tlen, poddano analizie w sposób, opisany na str. 715. Znaleziono, że 1,046 tej substancji wywołuje wzrost ciężaru rurki z chlorkiem wapniowym o 0,474 g, a naczynia, zawierającego wodorotlenek potasowy, o 2,316 g. Jaki procent węgla i wodoru zawiera dana substancja? Jaki będzie jej wzór empiryczny?

14. Jaki jest procentowy ubytek ciężaru malachitu (str. 715), podczas ogrzewania go w powietrzu? Tworzy się tu tlenek miedziowy.

15. Jaki jest procentowy skład grysyzpanu (str. 716)?

16. Jaki jest ciężar 1 l. pary rtęci w punkcie wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym (str. 719)?

17. Jaka jest gęstość pary kalomelu w  $400^{\circ}$  i przy 1 atmosferze, przy skali  $O_2 = 32$ ?

18. Dlaczego czysty roztwór azotanu rtęciowego mętnieje podczas ogrzewania? Dlaczego dodanie rozcieńczonego  $HNO_3$  usuwa zmętnienie? Sformułować oba przypadki jonowo.

18. Wiadomo, że dany roztwór zawiera rtęć. W jaki sposób można rozstrzygnąć, czy rtęć jest obecna, jako związek rtęciawy, czy jako rtęciowy? Podać możliwie jak najwięcej reakcyj rozpoznawczych. Co można wywnioskować, jeśli niektóre z tych reakcyj będą bez wyniku?

## ROZDZIAŁ XLVI.

### SREBRO, ŻŁOTO I PLATYNOWCE.

Aczkolwiek metale, rozpatrywane w tym rozdziale, mieszczą się w różnych grupach układu okresowego, tworzą one naturalną rodzinę »metali szlachetnych« (p. str. 706).

#### SREBRO Ag.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Srebro (Ag, c. at. 107,88) jest przykładem osobliwego zespołu własności chemicznych. Różni się ono od miedzi posiadaniem mocno zasadowego tlenku, oraz tem, że daje z mocnymi kwasami niehydrolizujące sole. Pod temi względami zbliża się srebro do metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Przypomina ono miedź zdolnością wehodzenia w związki zespolone i nierozpuszczalnością chlorowcowych związków. Ze złotem i platyną łączy je to, że tlenek rozkłada się łatwo przy ogrzaniu i że zajmuje podobnie jak tamte metale niskie miejsce w szeregu napięciowym, i dzięki temu wykazuje, jako wolny metal, małą aktywność chemiczną.

**Występowanie.** Srebro rodzime, znajdowane w wielkich ilościach, częściej jednak w drobnych okruchach, rozprószonych w skalnym złożu, zawiera zmienne ilości złota i miedzi. Rodzima miedź zawiera zawsze rozpuszczone w sobie srebro. Siarczek srebra  $\text{Ag}_2\text{S}$  występuje samoistnie, oraz jako rozpuszczony w galenie  $\text{PbS}$ , z którym jest izomorficzny. Mniejsze ilości srebra otrzymuje się z *pirargirytu*  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  i *prustytu*  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , które są siarkoantymoninem, wzgl. siarkoarseninem srebrowym, oraz ze *srebra rogowego*  $\text{AgCl}$ . Najwięcej srebra dostarczają Góry Skaliste, Ontario i Meksyk.

**Metallurgia.** Srebro w stanie wolnym, lub też występujące jako siarczek w rudach miedzi i ołowiu, należy wydzielić z rozpuszczonych metali, otrzymanych z tych rud, podczas ich rafinacji. Przy elektrolitycznej rafinacji miedzi, srebro otrzymuje się ze szlamu, osadzonego w kadziach (str. 715). Zawartość srebra w ołowiu jest zwykle mała. *Proces Parkesa*, przy którym srebro

oddziela się od ołowiu, wyzyskuje fakt, że stopiony cynk i ołów są w sobie nawzajem praktycznie nierozpuszczalne, podczas gdy srebro znacznie obficie rozprowadza się w stopionym cynku, niż ołowiu. Zasada jest ta sama, co przy usuwaniu jodu z wody eterem (str. 195). Ołów topi się, a następnie za pomocą urządzeń mechanicznych miesza z małą stosunkowo ilością cynku. Cynk wypływa wówczas na powierzchnię, zabierając ze sobą niemal całą ilość rozpuszczonego srebra i zostala się w temperaturze, w której ołów jest jeszcze płynny. Stop cynk-srebro, głównie związek  $Ag_2Zn_3$ , zbiera się z powierzchni i ogrzewa ostrożnie w piecu, by przylgnięty ołów mógł odcieknąć. W końcu oddestylowuje się cynk z retort glinianych, a resztki ołowiu pozostałe przy srebrze usuwa przez *kupelację*. Czynność ta polega na silnym ogrzewaniu stopionego metalu w prądzie powietrza. Ołów zamienia się w gletę ( $PbO$ ), która topi się i spływa przez rynnę, pozostawiając srebro.

Złoto, które w procesie Parkesa odchodzi razem ze srebrem oddziela się elektrolitycznie (str. 715). Płyty ze stopu srebro-złoto tworzą anodę, a roztwór azotanu srebra ciecz kadziową. Srebro jako metal aktywniejszy przechodzi w stan jonowy, a następnie osadza się na katodzie, podczas gdy złoto zbiera się, jako proszek w woreczku, otaczającym anodę.

Rudy srebra, ubogie w ołów, stapia się często z rudami ołowianami, a wytwór przerabia następnie w sposób wyżej opisany. Poza to stosuje się szereg innych metod. W Meksyku np. używany jest od roku 1557 proces »patio«. Siarczek srebra zamienia się naprzód w chlorek pod działaniem chloru miedziowego. Następnie metaliczna rtęć ruguje srebro:  $AgCl + Hg \rightarrow HgCl + Ag$  i stosowana w nadmiarze, rozpuszcza je. Przeróbka trwa wiele tygodni i zużywa wielkie ilości rtęci. Stop oczyszcza się w końcu przez płókanie i oddziela rtęć od srebra przez destylację.

W r. 1924 produkcja światowa srebra wynosiła około 7300 ton, z czego na Stany Zjednoczone wypadło około 2100 ton, a na Meksyk około 2830 ton.

**Własności fizyczne.** Czyste srebro jest niemal zupełnie białe. Topi się w  $960^\circ$ . Gęstość jego wynosi 10,5. Ciężkość posiada tak wielką, że najcieńszy drucik długości 2 km waży zaledwie 1 g. W stanie stopionym jedna jego objętość rozpuszcza około 22 objętości tlenu, który niemal całkowicie oddaje przy zestalaniu, wśród charakterystycznego »trzeszczenia«, rezultatem czego są fantastycznie nieregularne masy.

Gdy między końcami drutów srebrnych, trzymany pod wodą, przebiega łuk elektryczny, srebro z drutów rozpuszcza się, tworząc koloidalną zawiesinę. Zależnie od warunków barwa tego roztworu koloidalnego waha się od brunatnej do różowej. W ten sam sposób otrzymać można koloidalne zawiesiny złota i platyny.

Do wyrobu przedmiotów srebrnych i monet stapia się srebro z miedzią, aby zwiększyć jego twardość. Amerykańskie monety zawierają 90% srebra. Angielskie zawierały pierwotnie 92,5%, lecz wzrost ceny srebra wywołał w ostatnich latach obniżenie zawartości srebra do 50%.



Przedmioty i ozdoby srebrne posiadają próbę 800 (na tysiąc) lub mniej. Powierzchniową warstwę prawie czystego srebra wytwarza się przez ogrzewanie przedmiotu w powietrzu i rozpuszczenie powstałego na powierzchni tlenku miedziowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Powierzchnie przedmiotów »niewypalanych« pozostają matowe. Srebro »oksydowane« wyrabia się przez zanurzenie przedmiotów srebrnych w roztworze wodorosiarczku potasowego, pod którego działaniem powstaje na nich cienka powłoka siarczku srebra.

**Własności chemiczne.** Srebro nazimno, utlenia się od działania ozonu, lecz nie tlenu (p. str. 729). Zasadniczo nie ruguje ono wodoru z roztworów wodnych kwasów, lecz powinowactwo jego do siarki jest tak wielkie, że rozkłada siarkowodór i siarczki alkaliczne (str. 406). Dlatego też związki siarki w powietrzu czernią powierzchnię srebra, wytwarzając  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Tak sama działają jaja, wydzieliny skóry (substancje białkowe, str. 642) i wulkanizowany kauczuk. Srebro reaguje z zimnym kwasem azotowym i gorącym stężonym kwasem siarkowym, dając azotan względnie siarczan srebra, oraz tlenki azotu względnie siarki (str. 404). Ponieważ wodorotlenek srebra nie posiada własności kwasowych, alkalja zarówno rozpuszczone, jak stopione nie działają na srebro. Dlatego też substancje alkaliczne ogrzewa się raczej w naczyniach srebrnych i żelaznych, niż platynowych (str. 737), ponieważ materiały alkaliczne zżerają platynę.

**Związki chlorowcowe srebra.** *Chlorek*  $\text{AgCl}$ , *bromek*  $\text{AgBr}$  i *jodek*  $\text{AgJ}$  powstają jako osady serowate, gdy do roztworu, zawierającego odpowiedni jon chlorowcowy, dodamy soli srebra. Pierwszy jest biały i topi się około  $457^\circ$ . Drugi jest jasnożółty, trzeci żółty. Rozpuszczalność w wodzie bardzo mała, zmniejsza się w wymienionym wyżej porządku. Jodek po stopieniu i oziębieniu krzepnie na kryształy kwadratowe, które przy dalszem ostygnięciu przechodzą w  $146^\circ$  (punkt przejścia) w inną fizyczną odmianę (heksagonalną) wydzielając ciepło (por. str. 378, 721). Po wystawieniu na światło, chlorek staje się zrazu fiołkowy (srebro koloidalne, rozproszone w  $\text{AgCl}$ ), wkońcu brunatny, przyczem uwalnia się chlor. Bromek i jodek zachowują się podobnie. Stały chlorek srebra absorbuje amonjak, tworząc pod niskim ciśnieniem amonjaku  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , a pod ciśnieniem wyższem  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  (por. str. 570). Bromek nie tworzy podobnego związku, jodek natomiast daje  $2\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ .

Wobec stopniowego zmniejszania się rozpuszczalności, zimny roztwór jakiegoś bromku zamieniać będzie chlorek srebrny w bromek, a podobnie rozpuszczalny jodek zmieni bromek srebra, lub chlorek w jodek (por. str. 287).

*Fluorek srebra*  $\text{AgF}$  można otrzymać, działając kwasem fluorowodorowym na tlenek lub węgiel srebra:  $\text{H}_2\text{F}_2 + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AgF} + \text{H}_2\text{O}$ . Sól ta bardzo do-  
brze się rozpuszcza i jest hygroskopijna.

**Związki zespolone srebra.** Chlorek srebra rozpuszcza się łatwo w nadmiarze wodorotlenku amonowego, dając zespolony katjon  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Bromek, trudniej rozpuszczalny daje taki sam jon zespolony. *Jon amonjakalno-srebrny*

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  w roztworach o stężeniu, zwykle używanem (0,1 N do 1 N), wytwarza przez dysocjację mniejsze stężenie jonów  $\text{Ag}^+$ , niż nasycony roztwór bromku srebra, lecz o wiele większe, niż wysoce nierozpuszczalny jodek (por. str. 712). Dlatego ten ostatni rozpuszcza się tylko bardzo nieznacznie w wodorotlenku amonowym i może być stracony z amonjakałnego roztworu. Wszystkie trzy nierozpuszczalne chlorowcowe związki rozpuszczają się w roztworach cyjanku potasowego i tiosiarczynu sodowego, podobnie do wszystkich innych nierozpuszczalnych soli srebra. Zazwyczaj wystarcza do tego celu równoważna ilość cyjanku lub tiosiarczynu, lecz rozpuszczanie siarczku wymaga pewnego nadmiaru. Z cyjankiem powstaje naprzód w drodze podwójnej wymiany nierozpuszczalny cyjanek srebrowy  $\text{AgCN}$ , który następnie, reagując wtórnie z cyjankiem potasowym, wytwarza rozpuszczalny *cyjano-srebrzan potasowy*  $\text{K} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$ . Tiosiarczyn daje roztwór, z którego otrzymuje się kryształy soli zespolonej  $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ . Zespolony anjon w roztworze ma jak się zdaje skład  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}$ .

Wzrost rozpuszczalności chlorku srebra po dodaniu chlorku sodowego, należy uznać za wynik tworzenia się jonów zespolonych typu  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^=$  i t. d., odpowiadających solom  $\text{Na} \cdot \text{AgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2 \cdot \text{AgCl}_3$  i t. d. Sole te zbyt łatwo się rozpuszczają, by mogły być z roztworu wydzielone bezpośrednio. Bardzo interesujące jest spostrzeżenie, że jeśli się porówna wpływ równoważnikowych roztworów różnych chlorków metalicznych na rozpuszczalność chlorku srebra, okazuje się wówczas, że wzrost rozpuszczalności jest tem większy, im wyższe miejsce zajmuje rodnik dodatni w szeregu napięciowym. Wyniki otrzymane przy innych układach prowadzą do ogólnego wniosku, że trwałość związków cząsteczkowych typu  $\text{RX} \cdot \text{R}^1\text{X}$  wzrasta z różnicą charakteru R i  $\text{R}^1$ , przyczem miarą tej różnicy są oddalenia R i  $\text{R}^1$  w szeregu napięciowym (str. 285). Im związek jest trwalszy, tem mniejszą wykazuje tendencję do rozpadu na prostsze składniki, a więc tem większy jest wzrost rozpuszczalności, gdy jeden ze składników, jak w przypadku chlorku srebra jest solą nierozpuszczalną.

Metale aktywniejsze, np. cynk i miedź rugują srebro ze wszystkich jego roztworów, bez względu nato, czy roztwory te zawierają sole proste, czy zespolone.

**Tlenki srebra.** Po dodaniu wodorotlenku sodowego do roztworu soli srebra, otrzymuje się jasnobrunatny osad, który po uwolnieniu od wody, posiada skład  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Należałoby przy tym trybie postępowania, oczekiwać wodorotlenku  $\text{AgOH}$ , lecz ten, jak się okazuje, jest nietrwały. Wodny roztwór tlenku srebra jest jednak wyraźnie alkaliczny, zawiera więc przypuszczalnie wodorotlenek:  $2\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Tlenek srebra tworzy się także podczas gotowania chlorku srebra z potażem żrącym. Ponieważ tlenek srebra rozpuszcza się znacznie łatwiej od chlorku (p. tablica), należałoby oczekiwać przebiegu reakcji w kierunku odwrotnym. Tu jednak obecność jonu potasowego sprzyja powstawaniu chlorków zespolonych i odwróceniu stosunków, określających rozpuszczalność.

Tlenek srebra jest dość mocnym tlenkiem zasadowym i wszystkie sole srebra wywodzą się z niego. W stanie wilgotnym absorbuje on dwutlenek węgla z powietrza. Roztwory jego wykazują co prawda mniejsze stężenia jonu - wodorotlenowego, niż równoważnikowe roztwory zasad mocnych, lecz znacznie większe niż odpowiednie roztwory wodorotlenku amonowego (str. 294). Z wodorotlenkiem amonowym tworzy on rozpuszczalny wodorotlenek amonjakałno-srebrowy  $\text{Ag}(\text{NH}_3) \cdot \text{OH}$ , który jest równie mocną zasadą jak wodorotlenek potasowy. Po odparowaniu roztworu, otrzymujemy czarne kryształy substancji wybuchowej, której skład nie został dotąd oznaczony.

Tlenek oddaje przy ogrzewaniu tlen, pozostawiając srebro metaliczne. Reakcja jest odwracalna (G. N. Lewis), a ciśnienie dysocjacji tlenu w  $302^\circ$  wynosi 20,5 atmosfer.

Nadtlenek srebra  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  powstaje pod działaniem ozonu na srebro. Przy elektrolizie azotanu srebra wytwarza się na anodzie osad, złożony z czarnych błyszczących kryształów, które zawierają nieco nadtlenu srebra.

**Sole srebra.** *Azotan srebrowy*  $\text{AgNO}_3$  otrzymuje się przez działanie rozcieńczonym kwasem azotowym na srebro



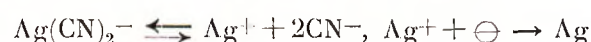
Z roztworu wydzielają się bezbarwne rombowe kryształy (ryc. 14 str. 24). Topią się one w  $212^\circ$ . Cienkie laseczki wytwarzane przez odlewanie (kamień piekielny) służą do wypalania ran, ponieważ azotan srebra łączy się z substancjami białkowymi na związki nierozpuszczalne. Wodny roztwór jest obojętny. Czysta sól nie ulega działaniu światła, lecz gdy znajdzie się na tkaninie, skórze palców, lub szyjce flaszki, zachodzi redukcja pod działaniem materji organicznej i uwalnia się srebro. Własność tę wyzyskano, stosując azotan srebra jako jeden ze składników niektórych atramentów używanych do znaczenia bielizny.

*Węglan srebra* (sól obojętna  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , a nie zasadowy węglan) strąca się z roztworów soli srebra pod działaniem rozpuszczalnych węglanów. Jest on barwy cokolwiek żółtawej. Z wodą daje słabo-alkaliczną reakcję i podobnie do węglanu wapniowego rozpuszcza się w nadmiarze kwasu węglowego (str. 599). Przy ogrzewaniu węglan rozkłada się, pozostawiając srebro metaliczne. *Siarczan*  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  otrzymuje działając stężonym kwasem siarkowym na metal. Po zmieszaniu z roztworem siarczanu glinowego (p. str. 689) otrzymuje się ośmiościenne kryształy *alunu srebrowego*  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Siarczek srebra strąca się siarkowodorem z roztworów wszystkich związków srebra, bez względu na to, czy kwasy są obecne, czy nie i bez względu na postać, w jakiej srebro jest związane. Nadmiar cyjanku potasowego jednak nie dopuszcza do strącenia siarczku z roztworu cyjanosrebrzanu. Siarczek powstaje również przez działanie wodorosiarczków alkaliów na srebro metaliczne, reakcja ta daje podstawę próby »heparowej« na siarkę (str. 406). *Ortofosforan* srebra  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (żółty), *arsenian* ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (brunatny) i *chromian*  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (czer-



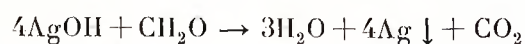
wony) powstają przez strącenie, a ich wyraźne barwy umożliwiają zastosowanie azotanu srebra w analizie, jako odczynnika do ustalenia identity rodników kwasowych.

**Posrebrzanie galwaniczne.** Proces jest podobny do osadzania miedzi metodą galwaniczną (str. 717). Przedmiot, który ma być posrebrzony, poddaje się jak najdokładniejszemu oczyszczeniu, poczem stanowi katodę. Dodatnią elektrodę tworzy płytka srebrna, a jako kąpiel, ze względu na to, że proste sole nie dają zwartych osadów, służy roztwór cyjanosrebrzanu potasowego. Jon-potasowy  $K^+$  wędruje do elektrody ujemnej, lecz tam, ponieważ potas wymaga znacznie większej siły elektrobodźczej do uwolnienia, niż srebro (por. Rozdz. XLVIII), osadza się srebro z tych śladów jonu-srebrowego, które wytwarzają w sąsiedztwie elektrody zespolone jony srebra:



Na elektrodzie dodatniej rozpuszcza się w ilości równoważnej srebro, i proces jak w powyższym równaniu odwraca się.

Zwierciadła srebrzy się przez redukcję azotanu amonjakałnosrebrowego organicznymi związkami, jak aldehyd mrówkowy  $CH_2O$  (formalina), lub cukier gronowy:



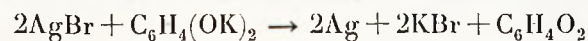
Otrzymaną powłokę srebrną płóce się, suszy i lakieruje.

**Fotografja.** Omówimy tu krótko cztery procesy — przygotowanie klisz, naświetlanie klisz, wywoływanie i utrwalanie.

Przy wyrobie klisz strąca się naprzód bromek srebra w wodzie, zawierającej żelatynę. Zawiesinę trzyma się w cieple, by zwiększyć przez pogrubienie ziarna czułość osadu na światło. Tak otrzymaną emulsję nakłada się na płytki szklane lub paski z przezroczystego celuloиду (filmy).

Krótkie naświetlenie kliszy obrazem przedmiotu, zogniskowanym należyście soczewką aparatu, nie daje widzialnego skutku. Bromek jednak redukuje się potem łatwiej na srebro metaliczne w stopniu, zależnym od intensywności światła, które padało na poszczególne miejsca.

*Wywoływanie* polega na zastosowaniu czynnika redukującego, o tak małej aktywności, żeby jego działanie w ciągu procesu na nieonaświetlone części bromku równo było praktycznie zeru. Nadają się do tego celu np. szczawian żelazawy, alkaliczny roztwór pyrogallolu  $C_6H_3(OH)_3$ , lub hydrochinonu  $C_6H_4(OH)_2$  (dwie ostatnie substancje należą do grupy fenoli, p. str. 534). Redukcja odbywa się najszybciej i najwięcej srebra wydziela się w miejscach, gdzie światło działało najintensywniej. W ten sposób klisza staje się najciemniejsza tam, gdzie przedmiot był najjaśniejszy i na odwrót. Z tego powodu obraz na kliszy zwie się *negatywem*. Z soli potasowej hydrochinonu powstaje chinon  $C_6H_4O_2$ :





Opisane wyżej czynności i procesy wykonywa się przy słabym świetle czerwonym, które prawie nie działa na bromek srebra. Aby zapobiec stopniowej redukcji pozostałego, niezmiennego jeszcze bromku na srebro w świetle dziennym, rozpuszcza się go, mocząc kliszę w roztworze tiosiarcznanu sodowego (*utrwalanie*). Klisza jest obecnie w y m y t a tam, gdzie srebro nie zostało osadzone. Wkońcu negatyw płóczy się gruntownie, aby usunąć wszystko z wyjątkiem żelatyny i obrazu ze srebra, a następnie suszy.

Przy *kopiuwaniu*, naświetla się papier fotograficzny przez negatyw, przyczem następuje odwrócenie światła i cieni. Ciemniejsze miejsca na kliszy zasłaniają przed światłem miejsca pod nimi leżące na papierze, dzięki czemu pozostają one jaśniejsze. Papier do kopiowania zawiera jako światłoczułą substancję chlorek srebra, zawieszony w białku jaja. Srebro uwalnia się tu w postaci koloidalnej o barwie czerwonawej. Barwę tę poprawia się, *tonując* roztworem, zawierającym chlorek złotowy, przyczem część srebra przechodzi do roztworu, a na to miejsce osadza się złoto (o odcieniu purpurowym). Odbitkę utrwała się tiosiarcznanem sodowym, płóczy i suszy. Papiery takie jak *velox* (wynaleziony przez Backelanda) zachowują się jak klisze (bromek srebra w żelatynie) wobec czego naświetla się je, wywołuje i utrwała w ten sam sposób.

Widzieliśmy już (str. 615), że na związki chlorowcowe działa najsilniej światło o małej długości fali — niebieskie i fioletowe. Czas, potrzebny do osiągnięcia jednakowych skutków, wynosi w przybliżeniu w sekundach: dla fioletowego 15, niebieskiego 29, zielonego 37, żółtego 330, czerwonego 600. Dlatego przedmioty barwne reprodukowane są na zwykłej kliszy zasadniczo fałszywie, o ile chodzi o stosunkową jasność poszczególnych barwnych części obrazu i to tembardziej, że, jak wiemy oko ludzkie jest najwrażliwsze na barwy żółte i czerwone. Wiadomo jednak, że chemiczne zmiany może wywołać tylko ta część światła, która przy przejściu przez kliszę została pochłonięta, a nie ta, która została przepuszczona lub rozproszona. Dlatego też moczenie klisz w roztworach substancyj, zdolnych do pochłaniania światła żółtego i czerwonego sprawia, że klisze takie absorbują potem więcej energii tych fotograficznie najsłabszych promieniowań i odpowiadają na nie silniejszą zmianą chemiczną. To częściowo przywraca równowagę. Klisze takie noszą nazwę ortochromatycznych i zaprawiane są stosownymi barwikami, jak np. cozyną (używaną do wyrobu czerwonych atramentów) lub cyjaniną.

**Reakcje analityczne związków srebra.** Jon - srebrowy  $\text{Ag}^+$  jest bezbarwny. Wiele jego związków należy do nierozpuszczalnych. Strącanie się chlorku nierozpuszczalnego w kwasach, służy najczęściej, jako reakcja rozpoznawcza na jon-srebrowy. Chlorek rtęciawy i ołowiawy są również białe i nierozpuszczalne, chlorek srebrowy natomiast rozpuszcza się w wodorotlenku amonowym, chlorek rtęciawy czernieje wówczas, a chlorek ołowiawy nie zmienia barwy (a przysiętem jest rozpuszczalny w gorącej wodzie). Z nadmiarem wodorotlenku amonowego, sole srebrowe wytwarzają zespolony kation  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  i z roztworów, zawierających srebro w takiej postaci, tylko jodek i siarczki mogą być strącone. Tiosiarcznan sodowy i cyjanek potasowy rozpuszczają wszystkie sole srebra, dając sole zespolonych kwasów, ze srebrem w anionie (str. 729).

## Z Ł O T O.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Złoto (Au, c. at. 197,2) tworzy dwa szeregi związków, odpowiadających tlenkowi zlotawemu, oraz zlotowemu,  $Au_2O$  i  $Au_2O_3$ . Szeregi te wykazują liczne luki. Pierwszy z wymienionych tlenków jest słabo zasadowy, drugi głównie kwasowy. Proste sole z kwasami tlenowymi nie są znane. Wszystkie związki złota rozkładają się łatwo przez ogrzanie, uwalniając metal. Wszystkie pospolite metale rugują złoto z roztworów jego związków (str. 286). Nawet łagodne środki redukcyjne uwalniają złoto. Pierwiastek ten wstępuje w liczne anjony zespolone.

**Występowanie i metalurgia.** Złoto występuje przeważnie w stanie wolnym, rozsiane w żyłach kwarcowych, lub zmieszane z piaskami aluwialnymi. Drobne ilości spotyka się również w rudach siarczkowych żelaza, ołowiu i miedzi. Tellurek złota (*sylwanit*), w którym srebro zastępuje w części złoto  $[Au, Ag]Te_2$ <sup>1)</sup>, występuje w Kolorado<sup>2)</sup>. Mineral ten traci przy ogrzewaniu tellur, a złoto pozostaje w stopie ze srebrem.

W *kopalniach żyłowych* (np. w Transwalu) skalę proszkuje się stalowymi stemplami w stalowych moździerzach. Proszek płóczy się w postaci szlamu na płytach miedzianych ortęciowanych; w nich rozpuszcza się około 55% złota. Potem zeszkrobuje się ortęc, rtęc usuwa przez destylację, a pozostałe złoto oczyszcza. Szlam odpadkowy (tailings) zawiera jeszcze 45% złota, przylegającego do cząstek skały. Zalewa się go roztworem cyjanku sodowego i wystawia na działanie powietrza, dopóki złoto nie rozpuści się jako cyjanozłocin sodowy  $Na \cdot Au(CN)_2$ . Z tego roztworu osadza się złoto elektrolitycznie, lub ruguje cynkiem.

Aluwialne osady płóczy się na małą skalę na płytkich misach, lub na wielką skalę, unosząc je prądem wody w bardzo długich korytach. Złoto, posiadające znacznie większą gęstość, niż skała, opada na dno, podczas gdy cząstki skały zostają wymyte. W korycie osadza się złoto między listwami przybitymi do dna koryta poprzecznie. Niejednokrotnie splókuje się pokłady aluwialne silnymi strumieniami wody, wyrzucanymi pod ciśnieniem.

Cała produkcja światowa w 1924 przekroczyła wartość 380.000.000 dolarów, z czego na Transwał przypadło 200 milj. dol., a na Stany Zjednoczone 50 milj. dol. W 1912 wartość światowej produkcji wyniosła 457 milj. dol., lecz wzrost kosztów wydobywania, wywołał zamknięcie wielu kopalń.

**Własności.** Złoto posiada barwę żółtą. Jest najbardziej klepalne i ciągliwe ze wszystkich metali. Topi się w 1063°. Gęstość jego wynosi 19,32. Stapia się go z miedzią, by zwiększyć odporność na ścieranie się. Zawartość

<sup>1)</sup> Między minerałami spotyka się tak często mieszane kryształy soli izomorficznych, że wzory podobne do powyższego, są stale używane przez mineralogów  $[Ag, Au]Te_2$  jest mieszaniną o zmiennym stosunku izomorficznych tellurków  $AuTe_2$  i  $AgTe_2$ .

<sup>2)</sup> Także w Siedmiogrodzie (przyp. tłum.).

złota określa się w *karatach*. Czyste złoto jest 24-karatowe. Angielskie złote monety są 22-karatowe, amerykańskie zaś 21,6-karatowe (90% złota).

Złoto nie ulega działaniu wolnego tlenu, ani też siarkowodoru. Nie ruguje wodoru z rozcieńczonych kwasów, nie reaguje z kwasem azotowym lub siarkowym, ani też z jakimś innym kwasem tlenowym, z wyjątkiem kwasu selenowego. Łączy się jednak z wolnym chlorem i bromem. Reaguje z mieszaniną kwasu azotowego i solnego (woda królewska), dając kwas chlorozłotowy  $\text{H}\cdot\text{AuCl}_4$ . Dzieje się tak nie dlatego, że woda królewska jest najmocniejszym kwasem (zawiera większe stężenie  $\text{H}^+$ ), lecz dlatego, że dostarcza równocześnie jonu-chlorowego  $\text{Cl}^-$  i środka utleniającego, potrzebnych do utworzenia bardzo trwałego (mało zdysocjowanego) anjonu  $\text{AuCl}_4^-$ . Woda chlorowa rozpuszcza złoto, również z tych samych powodów (p. str. 219). Złoto jest najmniej aktywnym ze znanych metali.

**Związki z chlorowcami.** *Kwas chlorozłotowy*, powstający jak wyżej, wydziela się w postaci żółtych, rozplywających się kryształków o składzie  $\text{HAuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Żółty chlorozłocian sodowy  $\text{NaAuCl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , otrzymywany przez zobojętnienie kwasu, używany jest w fotografii (str. 732). Kwas oddaje przy łagodnym ogrzewaniu chlorowodór, pozostawiając czerwony krystaliczny *chlerek złotawy*  $\text{AuCl}_3$ . Ten ostatni przy ogrzaniu do  $180^\circ$  rozkłada się na *chlerek złotawy*  $\text{AuCl}$  i chlor. Chlerek złotawy jest białym proszkiem, nierozpuszczalnym w wodzie, lecz we wrzącej wodzie rozkłada się na chlerek złotawy i wolne złoto:  $3\text{AuCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{Au}$ . Z jodkiem potasowym dodanym do roztworu kwasu chlorozłotowego lub chlorozłocianu sodowego, strąca się żółty *jodek złotawy*:



Reakcja przypomina reakcję z solami miedziowymi (str. 711) i zachodzi tak samo dlatego, że jodek złotawy jest nietrwały.

**Inne związki.** Alkalja strącają z roztworów kwasu chlorozłotowego lub chlorozłocianu sodowego *wodorotlenek złotawy*  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Substancja ta jest słabym kwasem i reaguje z nadmiarem zasady, dając *złociany*. Te jednak np. złocian potasowy  $\text{KAuO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wyprowadza się z kwasu metazłotowego ( $\text{H}_3\text{AuO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HAuO}_2$ ). Ta ostatnia sól reaguje drogą podwójnej wymiany, dając np. z azotanem srebra nierozpuszczalny *złocian srebra*  $\text{Ag}\cdot\text{AuO}_2$ . Tlenek złotawy  $\text{Au}_2\text{O}_3$  jest proszkiem barwy brunatnej, a tlenek złotawy  $\text{Au}_2\text{O}$  barwy fioletowej. Tlenek złotawy reaguje z kwasem solnym, dając kwas chlorozłotowy i wolne złoto.

Dzięki swej zdolności redukcyjnej, siarkowodór strąca z kwasu chlorozłotowego ciemnobrunatną mieszaninę, zawierającą *siarczek złotawy*  $\text{Au}_2\text{S}$  i wolną siarkę, oraz nieco *siarczku złotowego*  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . Siarczki te reagują z siarczkami alkalicznymi, dając zespolone *siarkozłociny* i *siarkozłociany*, np.  $\text{K}_3\text{AuS}_2$  ( $= 3\text{K}_2\text{S}\cdot\text{Au}_2\text{S}$ ) i  $\text{KAuS}_2$  ( $= \text{K}_2\text{S}\cdot\text{Au}_2\text{S}_3$ ), które są rozpuszczalne (str. 567, i p. cyna, arsen i antymon).



*Cyjanozłociny* jak  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  i *cyjanozłociany* jak  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  tworzą się od działania cyjanku potasowego na związki złotawe wzgl. złotowe. Są one bezbarwne i rozpuszczalne. Roztwory ich stosuje się łącznie ze złotą anodą do złocenia galwanicznego.

Jak wynika z powyższego, złoto, które pod względem fizycznym przedstawia się jako metal, pod względem chemicznym jest naogół niemetalem.

**Probieństwo.** Przy badaniu próbki, w celu oznaczenia w niej zawartości złota, ogrzewa się delikatnie rozdrobniony materiał z boraksem i ołowiem w małym tygielku (kupelli) z popiołu kostnego. Ołów i miedź utleniają się, a ich tlenki ulegają pochłonięciu przez ściany kupelli. Pozostaje kropla stopu złota ze srebrem. Po oziębieniu ziarno metaliczne rozplaszczają uderzeniami młotka i przez walcowanie, a następnie działa się na nie kwasem azotowym, aby usunąć srebro. Złoto, które pozostaje nietknięte, przemywa się, stapia ponownie i waży. Kwas nie będzie reagował ze srebrem i nie usunie go zupełnie, jeśli zawartość złota przekracza 25%. Jeśli więc zawartość leży powyżej 25%, stapia się je z odpowiednią ilością czystego srebra (*»kwartacja«*).

Zasada kwartacji została ostatnio wyjaśniona przez Tammana dzięki badaniom nad budową krystaliczną stopów złoto-srebro. Oba te metale posiadają sześcienną sieć przestrzennego układu atomów (p. str. 55) i tworzą z sobą stałe roztwory przez zastępowanie się wzajemnie atomów w jednostkowych sześciannach. Otóż jeśli w takiej sieci złoto stanowi więcej, niż jedną ósmą atomów, wówczas, skoro powierzchniowe atomy srebra zostaną przez kwas usunięte, pozostaje »zjednoczony front« atomów złota, powstrzymujący dalszą korozję. Lecz jeśli mniej, niż jedną ósmą atomów, tworzy złoto, utworzenie zwartej barjery jest niemożliwe i stop ulega całkowitemu wytrawieniu przez kwas.

#### METALE PLATYNOWE.

Rzadkie pierwiastki ósmej grupy Mendelejewa rozpadają się na dwie grupy, liczące po trzy pierwiastki. *Ruten* (Ru, c. at. 101,7), *rod* (Rh, c. at. 102,9), i *pallad* (Pd, c. at. 106,7) posiadają gęstości od 12,26 do 11,5. Podobnie *osm* (Os, c. at. 190,8), *iryd* (Ir, c. at. 193,1) i *platyna* (Pt, c. at. 195,2) tworzą drugą triadę o gęstościach od 22,5 do 21,5. Ruten wykazuje największe podobieństwo do osmu, a oba spokrewnione są z żelazem. Podobnie rod i iryd, oraz pallad i platyna tworzą naturalne pary.

Te sześć pierwiastków występuje w stopach ze sobą i innymi metalami, tworząc brylki i ziarna, które oddziela się od piasku napływowego przez płókanie. Platyna stanowi 60 — 84% całości. Główne złoża występują na Uralu i w Transwalu, mniejsze ilości spotyka się w Kolumbji, Kalifornji, Australji, na Borneo i w innych miejscowościach. Składniki oddziela się od siebie przez zastosowanie całego szeregu zawilonych operacyj chemicznych.



**Ruten i osm.** Metale te są szare jak żelazo, podczas gdy cztery pozostałe są bielsze i podobniejsze do kobaltu i niklu. Podobnie jak żelazo są one najtrudniej topliwymi członami gromad. Obydwa topią się znacznie powyżej 2000°. Podobnie jak żelazo łączą się łatwo z wolnym tlenem, w przeciwieństwie do czterech pozostałych pierwiastków. Ruten daje  $\text{RuO}_2$  i nawet  $\text{RuO}_4$ , choć ten ostatni tlenek łatwiej otrzymać pośrednio. Osm daje  $\text{OsO}_4$  »kwas osmowy« białe krystaliczne ciało, topiące się w 40° i wrzące około 100°. Woń i drażniące działanie pary czterotlenku przypomina chlor (gr. ὀσμη - woń). Substancja ta w istocie nie jest kwasem, ani nawet bezwodnikiem kwasowym. Wodnego jej roztworu używa się w histologii, ponieważ wskutek redukcji związkami organicznymi wytwarza się osm metaliczny, który barwi tkanki. Osm tworzy też żółty krystaliczny fluorek  $\text{OsF}_8$  (p. top. 34.5°). Okazuje się, że maksymalna wartościowość rutenu i osmu wynosi osm.

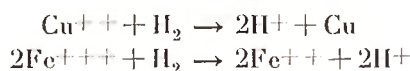
Pierwiastki te, podobnie jak żelazo (Rozdz. II), dają ruteniany i osmiany, np.  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  i  $\text{K}_2\text{OsO}_4$ , lecz odpowiednie tlenki i kwasy są nieznane. Rutenian potasowy zachowaniem swym przypomina manganian potasowy (Rozdz. L); przy rozcieńczeniu wytwarza tlenek rutenu i *nadrutenian potasowy*  $\text{KRuO}_4$ . Istnieją ponadto sole, wywodzące się od tlenków  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  i  $\text{Os}_2\text{O}_3$ .

**Rod i iryd.** Woda królewska nie działa na te metale, podczas gdy cztery pozostałe rozpuszczają się w niej wolniej lub szybciej. Są one trwalsze od platyny, dlatego też stapia się platynę z irydem, aby zwiększyć jej twardość (pióra) i odporność na działanie fluoru. Są podobnie jak kobalt pozbawione własności kwasotwórczych. Tworzą sole odpowiadające tlenkom  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ; iryd tworzy ponadto związki wywodzące się od  $\text{IrO}_2$ . Najlepiej znanymi związkami irydu są *zespolone chlorki*  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  (=  $3\text{KCl} \cdot \text{IrCl}_3$ ) i  $\text{K}_2\text{Ir} \cdot \text{Cl}_6$  (=  $2\text{KCl} \cdot \text{IrCl}_4$ ). Roztwory tych związków są barwy czerwonej, a kwas chloro-irydowy  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , znajdujący się często w handlowym kwasie chloroplatynowym  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , przyczynia się do pociemniania tego ostatniego.

**Pallad i platyna.** Jedyńm metalem tej rodziny, ulegającym działaniu kwasu azotowego jest pallad. Pallad i platyna tworzą związki typu  $\text{PdCl}_2$  i  $\text{PdCl}_4$ . Tlenki  $\text{PdO}$  i  $\text{PtO}$  i odpowiednie wodorotlenki są zasadowe. Pierwiastki te występują jako czterowartościowe głównie w związkach zespolonych, jak  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  i  $\text{H}_2\text{PdCl}_6$  z metalem w anionie. Platyna daje też platyniany wywodzące się z tlenku  $\text{PtO}_2$ , lecz czterowartościowa platyna nie tworzy żadnych dobrze określonych soli, w których występowałyby, jako jon dodatni.

**Pallad.** Metal ten (p. top. 1555°), nazwany tak od planetoidy Pallady, zwraca uwagę wielką zdolnością pochłaniania wodoru. W stanie delikatnie rozdrobnionym pobiera około 800 swych objętości wodoru. Ilość ta zmienia się w sposób ciągły wraz ze stężeniem (ciśnieniem) wodoru, choć nie według stałej reguły, a produkt przynajmniej częściowo jest roztworem stałym (okluzja). Gdy katodę komórki elektrolitycznej stanowić będzie pasek palladu, oklu-

zja wynieść może przeszło 900 objętości wodoru. Tak pochłonięty wodór reaguje dzięki katalitycznemu wpływowi metalu znacznie szybciej od wodoru gazowego, wobec czego pasek nawodornionego palladu strąca niebawem z roztworów soli, miedź i inne metale słabiej elektrododatnie, niż wodór i redukuje sole żelazowe, oraz niektóre inne:



W ostatnich czasach próbowano wprowadzić jako materiał zastępujący platynę do tygli laboratoryjnych, stop pallad-złoto (*palau*).

Znane są sole palladowe jak  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PdSO}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Chlorek palladowy, powstający pod działaniem wody królewskiej na metal, znajduje się w roztworze w postaci kwasu chloropalladowego  $\text{H}_2\text{PdCl}_6$  ( $= 2\text{HCl} \cdot \text{PdCl}_4$ ), dającego trudno rozpuszczalne sole np.  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ . Przy gotowaniu roztworu kwas chloropalladowy oddaje chlor, w roztworze pozostaje  $\text{PdCl}_2$ , wzgl.  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ .

**Platyna.** Metal ten (hiszp. plata, srebro) jest szarobiały i bardzo ciągliwy. W czerwonym żarze daje się spawać. W płomieniu bunsenowskim nie topi się, ulega jednak z łatwością płomieniowi tleno-wodorowemu (p. top.  $1755^\circ$ ). Dzięki bardzo małej aktywności chemicznej, platyna służy do wyrobu przyrządów elektrycznych, drutu, folji, tygielków i innych naczyń przeznaczonych do użytku laboratoryjnego. Łączy się ona jednak z węglem, fosforem i krzemem, staje się krucha i tworzy łatwotopliwe stopy z metalami, np. antymonem i ołowiem. Należy przeto wystrzegać się ogrzewania związków platynowych w naczyniach, z których powyższe pierwiastki mogą się uwalniać. Reaguje też ze stopionymi alkalicznymi, dając platyniany, węglany alkaliczne natomiast topić można w naczyniach platynowych, nie narażając ich na uszkodzenie. Kwasy tlenowe pozostają bez wpływu na platynę, tylko woda królewska zamienia ją w kwas chloroplatynowy  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , co tłumaczy się z jednej strony istnieniem u platyny dążności do tworzenia bardzo trwałego jonu zespolonego  $\text{PtCl}_6^-$  (str. 487), z drugiej strony obecnością w wodzie królewskiej czynników utleniających i jonu-chlorowego, umożliwiających postawienie owego jonu.

Platyna metaliczna adsorbuje tlen na powierzchni i także »okluduje« wódór. Delikatnie rozdrobnione postaci, np. *gąbka platynowa*, otrzymana przez wyżarzenie chloroplatynianu amonowego  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , *czerni platynowa*, wytwarzana przez działanie cynku na kwas chloroplatynowy i *azbest platynizowany*, otrzymywany przez wyżarzenie azbestu, napojonego roztworem kwasu chloroplatynowego, wykazują powyższe zdolności adsorpcji i okluzji w wybitnym stopniu. Wywołują one natychmiastowy wybuch mieszaniny tlenu i wodoru pod wpływem ciepła, wywołanego wskutek nagłego łączenia się części gazów zaadsorbowanych przez metal. Ogrzana spirala z cienkiego drutu platynowego żarzyć się będzie w dalszym ciągu, gdy ją zanurzymy do mieszaniny pary alkoholu metylowego i powietrza, znajdującej się w zlewce, na której dno nalano nieco alkoholu. Na tej zasadzie pracują niektóre zapalniczki ga-

zowe. Ciepło wywiązuje się przy reakcji, zachodzącej z wielką szybkością między substancjami na powierzchni platyny. Platyny odpowiednio spreparowanej używa się jako środka kontaktowego przy wytwarzaniu trójtlenku siarki (str. 396) i utlenianiu amonjaku (str. 485).

Platyna posiada w przybliżeniu ten sam współczynnik rozszerzalności co szkło, wobec czego wtapia się ją do żarówek, aby uzyskać elektryczne połączenie z włóknem, zawartem we wnętrzu żarówki. Wielkie ilości zużywa fotografia i dentystryka. Największe jednak zastosowanie znalazła platyna w jubilerstwie.

Z powodu wielkiego zapotrzebowania i upadku produkcji rosyjskiej, cena platyny w ostatnich czasach wzrosła znacznie i sześć razy przewyższa cenę złota. Niedawno odkryte, rozległe pokłady w Transwalu, zapobiegają może dającemu się odczuwać niedostatkowi. Światowa produkcja w 1924 wyniosła około 3000 kg.

**Związki platyny.** *Chlorek platynawy*  $\text{PtCl}_2$  otrzymuje się, przepuszczając chlor nad delikatnie rozdrobnioną platyną w  $240^\circ - 250^\circ$ , lub przez ogrzewanie kwasu chloroplatynowego do tej samej temperatury. Jest on zielonawy, nierozpuszczalny w wodzie, z kwasem solnym łączy się na rozpuszczalny kwas *chloroplatynawy*  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . Chloroplatynin potasowy ma zastosowanie w fotografii do tonowania odbitek (por. str. 734). Zasady strącają czarny *wodorotlenek platynawy*  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , który reaguje z kwasami, nie z zasadami. Łagodnie ogrzewany daje tlenek  $\text{PtO}$ , ogrzewany intensywniej, metal. Z cyjankiem potasowym i barowym tworzą się rozpuszczalne *cyjano-platyniny*  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wzgl.  $\text{Ba} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Substancje te wykazują w stanie stałym silną fluorescencję, zamieniając promienie X, oraz promienie ultra-fioletowe w promieniowanie widzialne. Soli barowej używa się na ekrany, aby uwidocznić cienie, rzucane przez przedmioty, nieprzenikliwe dla promieni X.

*Chlorek platynowy*  $\text{PtCl}_4$  otrzymać można, działając na metal wodą królewską i ogrzewając powstały kwas chloroplatynowy  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  w strumieniu chloru przy  $360^\circ$ . Kwas chloroplatynowy tworzy czerwono-brunatne kryształy, rozplywające się, o składzie  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kwas ten daje z solami potasowymi i amonowymi trudnorozpuszczalne, żółte chloroplatyniany  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (p. str. 583, 587). W roztworach tych soli platyna dąży przy elektrolizie na anodę, a z solami srebrowymi powstaje osad  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$ , a nie chlorek srebrowy.

Zasady reagują z kwasem chloroplatynowym, dając żółty lub brunatny osad *wodorotlenku platynowego*  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ . Substancja ta reaguje zarówno z kwasami, jak z zasadami. W tym ostatnim przypadku otrzymuje się *platyniany* np.  $\text{Na}_2\text{H}_{10}\text{Pt}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Oba szeregi związków platyny reagują z siarkowodorem, dając *siarczki*  $\text{PtS}$  i  $\text{PtS}_2$ . Są to czarne proszki, reagujące z żółtym siarczkiem amonowym, dając siarkoplatyniany amonowe.

**Ćwiczenia.** 1. Ułożyć równania: (a) działania stężonego kwasu siarkowego na srebro; (b) rozkładu chlorku srebrowego pod wpływem światła.



2. Napisać równania: (a) rugowania złota z chlorozłocianu potasowego przez srebro; (b) rozkładu kwasu chloroplatynowego, (c) chloroplatynianu amonowego pod wpływem ciepła; (d) reakcji cynku z kwasem chloroplatynowym.

3. Jakie korzyści i straty przyniosłoby zastosowanie złota zamiast platyny do wyrobu tygli.

4. Wyjaśnić szczegółowo, dlaczego jodek srebra nie rozpuszcza się w wodorotlenku amonowym, bromek srebra rozpuszcza się z pewną trudnością, a chlorek srebra łatwo.

5. Uzasadnić słownictwo w przypadku cyjano-złocinu potasowego  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  i cyjano-złocianu potasowego  $\text{KAu}(\text{CN})_4$  przez wyprowadzenia wartościowości złota w obu przypadkach (str. 367).

6. Jakich odczynników należałoby użyć do strącenia fosforanu, arsenianu i chromianu srebrowego? Napisać równania jonowe.

7. Przedstawić w równaniach reakcje: (a) wodorotlenku potasowego z wodorotlenkiem złotowym; (b) cyjanku potasowego i chlorozłocianu sodowego.

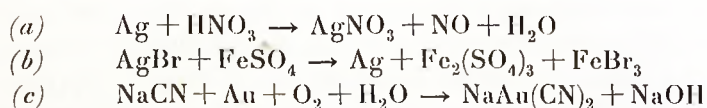
8. Z jakich względów pierwiastki w tym rozdziale są wyraźnie metaliczne, a z jakich są zbliżone do niemetalu (str. 416)?

9. Jakie metale dają zawiesiny koloidalne w wodzie (str. 117)? Wymienić niektóre cieczki, w których przypuszczalnie możnaby otrzymać zawiesiny koloidalne metali alkalicznych.

10. Jakie są względne rozpuszczalności jodku srebrowego i fluorku srebrowego w wodzie w  $10^0$  (p. tablicę na okładce), wyrażone w równoważnikach gramowych na litr?

11. Który z zespolonych jonów srebra, wymienionych na str. 729, jest najtrwalszy?

12. Uzgodnić następujące równania metodą jonową i elektronową:



13. Do  $100 \text{ cm}^3$  jak najstaranniej przedestylowanej wody dodano  $2 \text{ cm}^3$  1% roztworu chlorku złotowego. W drugiej porcji  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej, rozpuszczono  $0,5 \text{ g}$  taniny (środek redukujący). Oba roztwory ogrzano i dodawano potrochu drugiego roztworu do pierwszego. Co się da zauważyć? Wyjaśnić.

14. Zestawić reakcje, spotkane w tym i w poprzednich rozdziałach, wyróżniające się tym, że metal z grupy platynowców działa jako katalizator.

15. Wyprowadzić zależności między zastosowaniami platyny, a jej własnościami fizycznymi i chemicznymi.



## ROZDZIAŁ XLVII.

### CYNA I OŁÓW.

Prawą stronę piątej kolumny układu okresowego zajmują, poza węglem i krzemem, pierwiastki *german* (Ge, c. at. 72,6), *cyna* (Sn, c. at. 118,7) i *olów* (Pb, c. at. 207,2). Po lewej stronie kolumny mieszczą się *tytan* (Ti, c. at. 48,1), *cyrkon* (Zr, c. at. 91,0), *cer* (Ce, c. at. 140,25), *hafn* (Hf, c. at. 178,6) i *tor* (Th, c. at. 232,4).

Należy podkreślić, że *cer*, należy właściwie do tej rodziny wtedy tylko, gdy występuje jako metal czterowartościowy, czyli w solach *cerowyc*h. Układ zewnętrznych elektronów jego atomu jest wtedy 2, 8, 18, 18, 8, 4. W solach *cerawyc*h, *cer* trójwartościowy pełni funkcje pierwiastka ziemi rzadkiej, z układem elektronów 2, 8, 18, 19, 8, 3 (p. str. 447).

**Stosunki chemiczne rodziny.** Omówimy tu naprzód pierwiastki po stronie prawej. Wszystkie te pierwiastki wykazują maksymalną wartościowość cztery, lecz *german*, *cyna* i *olów* są także dwuwartościowe. Pod tym względem wykazują one podobieństwo do węgla i różnią się od krzemu, który jest ściśle spokrewniony z pierwiastkami po lewej stronie kolumny. Tlenki i wodorotlenki, w których te trzy pierwiastki są dwuwartościowe stają się coraz bardziej zasadowe, a same pierwiastki coraz bardziej metaliczne w swych stosunkach chemicznych, oraz ze wzrostem ciężaru atomowego. Pod tym względem zachodzi podobieństwo do rodziny potasu i wapnia. Jest rzeczą charakterystyczną, że te same trzy wodorotlenki są także kwasowe. Są one silniej kwasowe, niż wodorotlenek cynkowy, gdyż sole, które tworzą z zasadami, są mniej skłonne do hydrolizy, niż cynkany. Ten kwasowy charakter wzrasta również w tym samym porządku, w jakim pierwiastki wyżej wymieniono.

#### GERMAN Ge.

*German* (p. str. 422) można określić, jako pierwiastek przejściowy między węglem i cyną. Tworzy on dwa tlenki, odpowiadające tlenkom węgla i cyny —  $\text{GeO}$  i  $\text{GeO}_2$ . *Tlenek germanawy* nie jest zdecydowanie ani zasadowy, ani

kwaśny, a jedynym związkiem tego szeregu, równie dobrze określonym, jest siarczek. *Tlenek i wodorotlenek germanowy* są wyłącznie kwaśne. Podobieństwo do węgla zaznacza się w tworzeniu nietrwałego związku z wodorem, oraz *chloroformu germanowego*  $\text{GeHCl}_3$ . Podobnie do węgla, cyny i krzemu german daje także lotny *chlerek*  $\text{GeCl}_4$  (p. wrz.  $87^\circ$ ). Podobnie do cyny i złota (str. 734), tworzy *zespolone siarczki*, wyprowadzające się z siarczku germanowego jak  $\text{K}_2\text{GeS}_3$ . German odkryto (1886) w argyrodycie, zespolonym siarczku  $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ .

#### C Y N A Sn.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Cyna jest dwu- i czterowartościowa. Oba wodorotlenki,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  i  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  (wzgl.  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ), są zasadowe a przytem kwasowe tak, że właściwie istnieją cztery szeregi związków. Wodorotlenek cynawy jest jednak raczej słabą zasadą, podczas gdy wodorotlenek cynowy kwasem. Mamy zatem chlerek, siarczan i azotan cynawy, które są trwałe, choć wszystkie w większym lub mniejszym stopniu ulegają w wodzie hydrolizie, i cynin sodowy  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , który jest nietrwały. Z drugiej strony azotan, siarczan i chlerek cynowy hydrolizuje zupełnie, a cynian sodowy  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  jest stosunkowo trwały. Dwutlenek cynowy  $\text{SnO}_2$  jest ciałem nietopliwym, przypomina więc dwutlenek krzemowy. Cyna wykazuje dążność do wytwarzania zespolonych kwasów i soli jak  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)\text{SnCl}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SnJ}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SnF}_6$ , są one całkiem wyraźnie zdysocjowane w roztworze, wytwarzając jony  $\text{Sn}^{++++}$ . Cyna nie daje związków z wodorem, ani soli ze słabymi kwasami, np. z kwasem węglowym.

**Występowanie i otrzymywanie.** Cyna jest oddawna używana, jak świadczą o tem próbki, znajdujące w egipskich grobowcach. Główną rudą cyny jest *kamień cynowy* czyli *kasyteryt*  $\text{SnO}_2$ , tworzący słupy kwadratowe, zabarwione naciemno, dzięki zawartości związków żelaza. Rudę rozdrabnia się i płóczy wodą, by uwolnić ją od granitu i łupku, z którymi jest zmieszana, a następnie praży w celu utlenienia siarczków żelaza i miedzi i wypędzenia arseniku. Po ponownem płókanu, dążącym do usunięcia siarczanu miedzi i tlenku żelaza, oczyszczony tlenek redukuje się węglem w piecu płomiennym (Rozd. LI). Cynę przetapia się następnie w temperaturze możliwie niskiej, a czysty metal, który odpływa od związków żelaza i arsenu, odlewa w bloki. Głównym źródłem tego metalu były dawniejsze kopalnie w Kornwalji, obecnie najwięcej cyny dostarcza półwysep Malajski, a następnie Boliwja. Całkowita roczna produkcja wynosi przeciętnie 130000 ton.

**Własności fizyczne i chemiczne.** Cyna jest metalem srebrzystobiałym, krystalicznym, o małej wytrzymałości, lecz bardzo klepalnym (folja cynowa, staniol). Gęstość jej wynosi 7,31, a punkt topnienia około  $232^\circ$ .

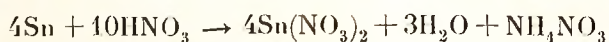
Cyna jest dwupostaciowa (str. 378). W r. 1851 zauważono, że piszczałki organów w pewnej miejscowości uległy częściowej zamianie na szary proszek.

W 1868 ładunek bloków cynowych, złożony w komorze celnej w Leningradzie, uległ podobnej przemianie. Przedmioty cynowe w muzeach pokrywają się niekiedy plamami, świadczącymi o wystąpieniu, jak to nazwano, »zarazy cynowej«. Obecnie wiadomo, że biała, metaliczna cyna trwała jest tylko powyżej 18°, a poniżej tej temperatury wykazuje skłonność do przejścia w cynę szarą o mniejszej gęstości 5,75. Ten punkt przejścia podobny jest do punktu 96° dla siarki (str. 378). Przemianę można przyspieszyć, zanurzając cynę do roztworu soli pinkowej (p. niżej). Gdy obu odmian cyny użyjemy na elektrody ogniwa (str. 765) i otoczmy je roztworem soli pinkowej, nie zauważymy w 18° różnicy potencjału. Poniżej 18°, biała cyna, jako nietrwała, jest jednak bardziej aktywna i ładuje się ujemnie (wysyłając jony dodatnie), a powyżej 18°, cyna szara staje się elektrodą ujemną.

Blachę białą (p. str. 764), używaną do wyrobu »blaszanek«, wyrabia się przez zanurzenie starannie oczyszczonej blachy z miękkiej stali do stopionej cyny. Dopóki warstwa cyny jest nienaruszona, żelazo jest zabezpieczone przed rdzewieniem. Jeśli jednak warstwa cyny ulegnie uszkodzeniu, cyna działa jako środek kontaktowy (p. str. 662) i przyspiesza rdzewienie żelaza. Naczynia miedziane powleka się również wewnątrz cyną, aby zapobiec tworzeniu się zasadowego węglanu miedziowego (str. 709). W tym celu, czyści się naprzód naczynia chlorkiem amonowym, posypuje żywicą (by zredukować tlenek) i ogrzewa do 230°. Cynę rozciera się następnie pakulami na powierzchni blachy. Zwykle szpilki wyrabia się z drutu mosiężnego, i powleka cyną przez wytrząsanie w roztworze, zawierającym sól tego metalu. Cynk w stopie ruguje nieco cyny; osadza się ona na powierzchni mosiądzu. Stopy cyny: *bronz* (str. 710), *lut miękki* (50% ołowiu), *metal biały* na naczynia (30% ołowiu), t. zw. *metal brytański* (10% Sb i miedzi) znalazły szerokie zastosowanie w odlewnictwie przemysłowym i artystycznym. Ze względu na działanie wody miękkiej, zawierającej tlen, na ołów (p. str. 747), używa się do przelewania wody destylowanej i napojów, najchętniej rur cynowych.

Cyna jest natyle wartościowym metalem, że opłaca się proces *odecyniania* odpadków blachy białej, pochodzących z fabryk puszek, choć zawierają one zaledwie 2—3% cyny. Metoda Goldschmidt'a polega na wystawianiu oczyszczonych i wysuszonych odpadków na działanie suchego chloru, który zamienia cynę w ciekły czterochlorek cynowy SnCl<sub>4</sub>, pozostawiając żelazo bez zmiany. Chlorek stosowany jest jako zaprawa farbiarska.

Cyna nie matowieje w wilgotnem powietrzu, choć ruguje wodór z kwasów. Z kwasem solnym daje chlorek cynawy i wodór. Gorący, stężony kwas siarkowy tworzy siarczan cynawy SnSO<sub>4</sub> i dwutlenek siarki. Kwas azotowy, zimny i bardzo rozcieńczony, reaguje z cyną, dając azotan cynawy, część kwasu azotowego redukuje się jednak przytem do amonjaku (por. str. 472):



Ze stężonym kwasem azotowym tworzy się naprzód azotan cynowy, lecz przeważna jego część ulega w wysokiej temperaturze reakcji (por. str. 663)

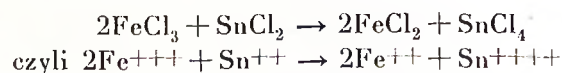
hydrolizie, dając kwas metacynowy (p. jednak str. 744). Końcowy więc wynik wyraża równanie:



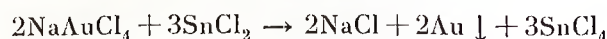
Biały nierozpuszczalny produkt oddaje nawet po dłuższem plókanii kwas azotowy i zawiera, jak się zdaje, pewien procent zasadowego azotanu. Cyna ruguje także wodór z wodorotlenków alkalicznych, dając metacyniany, np. metacynian sodowy  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ .

**Chlorek cynawy  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** Sól tę otrzymuje się podczas reakcji cyny z kwasem solnym. Przy ogrzewaniu bezbarwnych kryształów, lub rozcieńczeniu stężonego roztworu, sól ulega częściowej hydrolizie. W tym ostatnim przypadku wydziela się zasadowy chlorek  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ . Nadmiar kwasu zapobiega hydrolizie. Roztwór służy, jako zaprawa (str. 696) farbiarska.

Chlorek cynawy usiłuje przejść w chlorek cynowy  $\text{SnCl}_4$ , jest przeto aktywnym środkiem redukującym. Redukuje np. chlorki rtęci (str. 720) i metali szlachetnych, uwalniając metale. Reakcje te mają postać:  $\text{Hg}^{++} + \text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Hg} + \text{Sn}^{++++}$ . Chlorek cynawy redukuje chlorek miedziowy i żelazowy na miedziawy wzgl. żelazawy w sposób, podobny do wyżej opisanego.

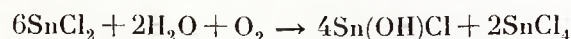


Po dodaniu roztworu chlorku cynawego do roztworu chlorozłocianu sodowego, zachodzi redukcja tego ostatniego pod wpływem pierwszego i uwalnia się złoto metaliczne. Chlorek cynowy powstający wówczas



ulega pod wpływem wody hydrolizie (p. niżej) i strąca się koloidalny kwas cynowy, z rozproszonem w nim koloidalnem złotem. Silnie zabarwiony osad nazywa się *purpurą Kasjusza*. Zależnie od stopnia rozdrobnienia złoła przybiera ten osad różne barwy, często czerwoną. Używa się go do złocenia porcelany.

Chlorek cynawy redukuje także wolny tlen, albo też utlenia się pod wpływem powietrza. Gdy chlorek cynowy tworzy się w roztworze zakwaszonym, ciecz nie traci klarowności; w roztworze obojętnym tworzy się chlorek zasadowy:



Aby niedopuszczyć do tego, dodaje się do flaszki, zawierającej roztwór zakwaszony, cyny sproszkowanej; metaliczna cyna redukuje wówczas zpowrotem powstającą sól cynową na cynawą.

**Chlorek cynowy  $\text{SnCl}_4$ .** Gdy chlor działa na cynę albo na chlorek cynawy (stały lub rozpuszczony), powstaje chlorek cynawy. Związek ten jest bezbarwną cieczą (p. wrz.  $114^\circ$ ), która dymi bardzo silnie w powietrzu wilgotnem, dając kwas solny i cynowy. Dawniej znano go pod nazwą jego odkrywcy (1605)



jako *spiritus fumans Libavii*. Świeżo sporządzony wodny jego roztwór, niemal zupełnie nie przewodzi prądu; związek zatem jest bardzo nieznacznie zjonizowany. W miarę postępu hydrolizy przewodnictwo rośnie, lecz przewodnikiem jest tutaj kwas solny. Po pewnym czasie hydroliza staje się prawie całkowitą. Kwas cynowy, który się tu tworzy, nie opada jednak, lecz pozostaje w zawieszynie koloidalnej:



Chlorek cynowy tworzy z małymi ilościami wody krystaliczne wodziany  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{SnCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Drugi z nich stosowany jest jako *z a p r a w a*. Podwójne (lub być może zespolone) sole np. chlorek amonowo-cynowy czyli »sól pinkowa«,  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  łatwo otrzymać. Sól pinkowa służy jako zaprawa przy tkaninach bawełnianych i daje z alizaryną (str. 697) czerwoną łakę.

**Kwas cynowy i jego sole.** Gdy na roztwór chlorku cynowego działamy wodorotlenkiem amonowym powstaje biały galaretowaty osad. Przypisuje mu się ogólnie wzór  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ :

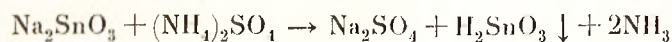


Osad ten traci jednak stopniowo wodę, dopóki nie pozostanie dwutlenek, nie można natomiast otrzymać, jako określonych związków, ani kwasu ortocynowego, ani też kwasu metacynowego (por. str. 546). Przy topieniu tlenku cynowego z sodą żrącą, tworzy się *metacynian sodowy*  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Związku tego używa się jako zaprawy pod nazwą »soli preparacyjnej«. Po zakwaszeniu roztworu tej soli tworzy się drogą wymiany podwójnej właściwa zaprawa, kwas cynowy. Kwas ten reaguje łatwo z kwasami i zasadami, a otrzymany z niego chlorek identyczny jest z chlorkiem cynowym, wyżej opisanym.

Flanelę i inne tkaniny bawełniane, pozbawia się palności, nasycając je roztworem metacynianu sodowego, a następnie po wysuszeniu siarczanem amonowym. Kwas jest zasłaby i zbyt trudnorozpuszczalny, by mógł utworzyć sól amonową:



Siarczan sodu wymywa się, a tkanina po wysuszeniu zawiera tlenek cynowy. Nie daje się on później usunąć przez płókanie, wobec czego niepalność tkaniny jest trwała. Jedwab obciąża się również tlenkiem cynowym, by otrzymać lepsze odcienie przy barwieniu, przyczem ilość obciążająca waha się od 25 — 300% i więcej.

Metacyniany metali, z wyjątkiem potasowego i sodowego są podobne do węglanów i krzemianów, z którymi mają wiele wspólnego, są nierozpuszczalne w wodzie, można je otrzymać przez podwójną wymianę.

Wytworem działania kwasu azotowego na cynę jest uwodniony tlenek cynowy (czyli kwas cynowy) podobny do poprzedniej substancji, lecz nieidentyczny. Reaguje on trudno z alkalmi. Przy gotowaniu go jednak z sodą żrącą, a następnie wyługowaniu wodą, otrzymuje się rozpuszczalny cynian sodowy  $\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{O}_{11}$ . Ulega on również bardzo wolno działaniu kwasów, a chlorek otrzymany z niego nie jest identyczny ze zwykłym. Niektórzy chemicy przypuszczają przeto, że jest to wodzian spolimeryzowanego tlenku  $(\text{SnO}_2)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Jeśli go jednak stopimy z sodą żrącą, otrzymany taki sam metacynian, jaki daje sam dwutlenek.

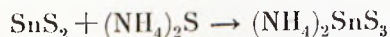
Różnice między własnościami obydwu kwasów cynowych zauważył Berzeljusz (1814), był to pierwszy przypadek, w którym okazało się, że identyczność składu nie idzie w parze z identycznością własności (p. izomery str. 520). Przez wiele lat sądzono powszechnie, że istnieją dwa określone kwasy cynowe ( $\alpha$  i  $\beta$ ). Obecnie jednak wydaje się rzeczą ustaloną, że różnice wywołane są wielkością cząsteczek i ilością zaabsorbowanej wody. Otrzymano substancje, wykazujące wszystkie stopniowania między temi dwoma krańcowemi typami.

**Tlenki cyny.** *Tlenek cynawy* tworzy się przy ogrzewaniu bez dostępu powietrza szczawianu cynawego:  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{SnO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ . Jest to czarny proszek, który zapala się w powietrzu, dając dwutlenek. Odpowiedni *wodorotlenek*  $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$  powstaje po dodaniu węglanu sodowego do roztworu chlorku cynawego. Wodorotlenek cynawy jest białym proszkiem, łatwo tracącym wodę, reaguje z alkalmi, dając rozpuszczalne cyniny np.  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ . Po zagotowaniu roztworu cyninu wydziela się cyna i tworzy cynian sodowy. Przypomina to reakcję tlenku miedziawego z kwasem siarkowym (str. 714). Wodorotlenek wytwarza z kwasami sole cynawe.

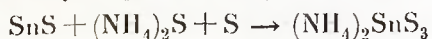
*Tlenek cynowy*  $\text{SnO}_2$  występuje w przyrodzie (str. 741). W stanie czystym można go otrzymać przez wyprażenie strąconego kwasu cynowego. Przy ogrzewaniu zabarwia się na żółto, lecz po oziębieniu wraca barwa biała (por. tlenek cynku str. 663). Otrzymany w temperaturze niskiej reaguje łatwo z kwasami, lecz po silnem wyżarzeniu ulega ich działaniu bardzo wolno.

**Siarczki cyny.** *Siarczek cynawy*  $\text{SnS}$  powstaje jako ciemnobrunatny osad, po wprowadzeniu siarkowodoru do roztworu soli cynawej.

*Siarczek cynowy*  $\text{SnS}_2$  tworzy się podobnie przez strącenie i posiada barwę żółtą. Otrzymać go można także przez ogrzewanie opilków cynowych z rtęcią, siarką i chlorkiem amonowym. Rtgę i chlorek amonowy ulatniają się wkońcu, a siarczek cynowy pozostaje w postaci żółtych krystalicznych łusek (»żłoto mozaikowe« czyli »proszek bronzowniczy«). Siarczek cynowy mocno ogrzany traci siarkę i przechodzi w siarczek cynawy. Kwasy rozcieńczone działają nań nieznacznie, lecz łatwo reaguje z nim w roztworze siarczek amonowy (lub siarczek sodowy), dając rozpuszczalne *siarczki zespolone*, np. *siarkocynian amonowy*:



*Siarkocynian sodowy* krystalizuje łatwo w postaci  $\text{Na}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Siarczek cynawy nie ulega działaniu rozpuszczalnych siarczków, wielosiarczki natomiast, np. żółty siarczek amonowy, dają z nim wyżej wymienione siarkocyniany:



Siarkocyniany ulegają z kwasami podwójnej wymianie, a powstający wolny kwas  $H_2SnS_3$  jest nietrwały i rozpada się na siarkowodor i nierozpuszczalny siarczek cynowy.

**Reakcje analityczne cyny.** Obie jonowe postaci cyny  $Sn^{++}$  i  $Sn^{++++}$  są bezbarwne. Zachowanie ich jest odmienne. Z siarkowodorem dają one brunatny albo żółty siarczek. Reakcje tych siarczków z żółtym siarczkiem amonowym (p. wyżej) odróżnia je od siarczków miedzi, kadmu i innych metali, których siarczki są podobnie do siarczków cyny nieczynne względem rozcieńczonych kwasów. Siarczki arsenu, antymonu i złota zachowują się jednak pod tym względem podobnie do cyny. Bardzo charakterystyczną jest zdolność redukująca jonu-cynowego  $Sn^{++}$  (str. 743). Cynk ruguje cynę z roztworów jej soli. Tlenki cyny redukują się węglem drzewnym w redukującej części płomienia bunsenowskiego, a metal się uwalnia.

#### O Ł Ó W P b.

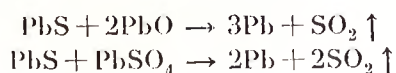
**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Ołów jest dwu i czterowartościowy. Tlenki  $PbO$  i  $PbO_2$  i odpowiadające im wodorotlenki są zarówno zasadowe jak i kwasowe. Tlenek ołowiany jest dość mocną zasadą w porównaniu z tlenkiem miedziowym, dwutlenek zaś — zasadą słabą. Jeden i drugi są słabo kwasowe. Sole ołowiu dwuwartościowego nieco hydrolizują, lecz mniej, niż sole cyny. Czerochlorek i inne sole czterowartościowego ołowiu ulegają całkowitej hydrolizie. Ołowiny  $NaPbO_2$  i ołowiany  $Na_2PbO_3$  w znacznym stopniu ulegają hydrolizie. Wszystkie związki, w których ołów jest czterowartościowy oddają łatwo połowę rodnika ujemnego i redukują się do stanu pierwiastka dwuwartościowego. Metal ruguje wodór z trudnością (p. tablicę na str. 286), natomiast rugowany jest łatwo przez cynk. Wszystkie związki ołowiu są trujące; nawet bardzo drobne dawki, dostające się systematycznie do organizmu sumują się w swych działaniach, wywołując stan chorobowy zwany »ołowicą«. Z tego powodu wyrób bieli ołowianej został we Francji ustawowo zabroniony, a w innych krajach ściśle unormowany.

**Występowanie i metalurgia.** Prawie wszystek techniczny ołów otrzymuje się z *galeny*  $PbS$ , która krystalizuje w kostkach, a występuje najobficiej w Stanach Zjedn., Hiszpanji i Meksyku<sup>1)</sup>. Ruda ta często zawiera znaczne ilości siarczku srebra  $Ag_2S$ , izomorficznego z galeną. Towarzyszą jej często siarczki arsenu, antymonu, cynku, miedzi i żelaza. Inne związki ołowiu są mniej rozpowszechnione.

Rudę, o ile jest bogata w ołów, praży się w piecu płomiennym (Rozdz. LI), dopóki część jej nie zamieni się w tlenek  $PbO$  i siarczan  $PbSO_4$ . Potem odcina się dostęp powietrza, a temperaturę podwyższa. Następuje wówczas utlenienie pozostałej galeny pod działaniem powyższych wytworów:

<sup>1)</sup> W Polsce produkcja ołowiu w 1928 r. wynosiła 37000 ton.





Stopiony ołów odpuszcza się.

Rudy uboższe w ołów redukuje się niekiedy przez ogrzewanie z odpadkami żelaza, lub mieszaniną rudy żelaznej i koksu. Stopiony siarczek żelazawy wypływa na wierzeh, jako tak zwany kamień.

Oczyszczanie ołowiu ze śladów innych metali, których siarczki muszą być równocześnie zredukowane, jest dosyć uciążliwe. W procesie Parkesa (str. 726), ekstrakcji srebra cynkiem, większość obcych metali, z wyjątkiem bizmutu przechodzi do piany cynkowej. Około 0,5% cynku pozostaje w ołowiu; utlenia się go przed wylaniem ołowiu do form przez działanie strumieniem pary wodnej. Ołów oczyszcza się elektrolitycznie w *procesie Bett'a*. Ciężkie płyty ołowiu surowego tworzą anody, cienkie blachy z czystego ołowiu katody, a roztwór fluorokrzemianu ołowiu  $\text{PbSiF}_6$  kąpiel elektrolityczną. Operacja podobna jest do rafinowania miedzi (str. 717). Srebro, złoto i bizmut pozostają w szlamie, podczas gdy cynk, kobalt, nikiel i żelazo przechodzą do roztworu, z którego ich nie wydzielają.

**Własności fizyczne i chemiczne.** Metaliczny ołów jest barwy szarej, bardzo miękki, posiada małą wytrzymałość mechaniczną. Gęstość jego wynosi 11,4. Topi się w  $327,4^\circ$ . W stanie ogrzanym kształtuje się go pod ciśnieniem w rury, które służą do osłony kabli elektrycznych. Ze względu na bardzo powolne reagowanie ołowiu z większością substancyj, blachy ołowiane używane są w fabrykach chemicznych np. do wykładania komór przy fabrykacji kwasu siarkowego. Stop, zawierający 0,5% arsenu, służy do wyrobu śrutu i kul szrapnelowych. Metal na czcionki zawiera 20—25% antymonu. Rozszerza się on przy krzepnięciu, dając doskonały odlew. Zwiększenie twardości tych stopów uzyskuje się przez dodanie obcego metalu. Lut blacharski zawiera 50% cyny; zachowuje płynność w temperaturze niższej niż ołów czysty, dlatego też można go używać do lutowania przedmiotów ołowianych, bez obawy o ich stopienie.

Ołów utlenia się na powietrzu nader powierzchownie. Przypuszczalnie tworzy się naprzód podtlenek ołowiu  $\text{Pb}_2\text{O}$ , przechodzący w zasadowy węglan. Kontakt z wodą twardą doprowadza do utworzenia się podobnej powłoki, złożonej z węglanu i siarczanu. Osady te, nierozpuszczalne i mocno przylegające, osłaniają metal i zabezpieczają wodę przed zanieczyszczeniem się związkami ołowiu. Czysta deszczówka jednak, jako woda miękka, zawierająca w sobie rozpuszczony tlen, daje wodorotlenek  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , który wyraźnie w wodzie się rozpuszcza. Dlatego więc rur ołowianych używać można tylko przy nieco twardej wodzie. Ołów ogrzewany w powietrzu daje tlenek ołowiaowy  $\text{PbO}$  lub minję  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , ostatnią w niższej temperaturze.

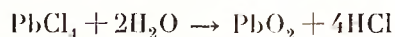
Metal ruguje powoli wodór z kwasu solnego. Z trudnością ulega działaniu zimnego stężonego kwasu siarkowego (por. str. 402). Kwas azotowy atakuje ołów z łatwością, dając azotan ołowiaowy i tlenki azotu (str. 486).



Światowa produkcja ołowiu w 1924 wyniosła 1.370.000 ton. Z tej ilości wytworzono w Stanach Zjedn. 533.000 ton. Ołów jest metalem najtańszym po żelazie. Główne jego zastosowania opisano już wyżej. Używa się go szeroko do *baterij akumulatorowych* (p. str. 768). Związki jego mają ważne zastosowanie do wyrobu *farb* (str. 751). *Czteroetylu ołowiu*  $Pb(C_2H_5)_4$  dodaje się jako antydetonatora w drobnych ilościach do gazoliny, używanej do silników samochodowych.

**Chlorki i jodek.** *Chlorek ołowiawy*  $PbCl_2$  strąca się po dodaniu rozpuszczalnego chlorku do roztworu soli ołowiu dwuwartościowego. Skapo rozpuszcza się w wodzie (1,5 cz. w 100) w  $18^\circ$ , lecz o wiele obficie w  $100^\circ$ .

*Czterochlorek ołowiu*  $PbCl_4$  jest ciałem stałym w  $-15^\circ$ , traci chlor w zwykłej temperaturze. Otrzymuje się go, wprowadzając chlor do chlorku ołowianego  $PbCl_2$ , zawieszzonego w kwasie solnym. Roztwór zawiera zespolony kwas  $H_2PbCl_6$ . Po dodaniu chlorku amonowego, krystalizuje chloroołowian amonowy  $(NH_4)_2PbCl_6$ , analogiczny do soli pinkowej (str. 744). Gdy wrzucimy go do stężonego, zimnego kwasu siarkowego, osiada na dnie oleisty  $PbCl_4$ . Płyn dymi na powietrzu, przypominając chlorek cynowy  $SnCl_4$ . Zmieszany z małą ilością wody, wydziela zwolna  $PbCl_2$  i chlor. W obecności wielkiej ilości wody ulega szybko hydrolizie i wydziela dwutlenek ołowiu:



*Jodek ołowiawy*  $PbJ_2$  (żółty) wytwarza się przez strącanie. Krystalizuje z gorącej wody w żółtych łuskach.

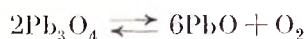
Chlorek i jodek ołowiawy rozpuszczają się łatwiej w kwasach lub solach o tym samym anjonie, niż w wodzie i tworzą rozpuszczalne, lecz nietrwałe zespolone sole (por. chlorek srebrowy str. 729).

**Tlenki i wodorotlenki.** Istnieje pięć różnych tlenków ołowiu  $Pb_2O$ ,  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Pb_2O_3$  i  $PbO_2$ . *Podtlenek*  $Pb_2O$  jest to proszek ciemnoszary, powstający przy łagodnym ogrzewaniu szczawianu. *Tlenek ołowiawy*  $PbO$  otrzymuje się przy kupelacji (str. 727) ołowiu; powstająca tu substancja krystaliczna, barwy żółto-czerwonej, stanowi artykuł handlowy, zwany *glejtą*. Odmianę żółtą, proszkowatą, zwaną *masykotem*, otrzymać można przez wyprażenie węglanu lub azotanu. Tlenek  $PbO$  otrzymać można z innych tlenków ołowiu przez wyprażenie powyżej  $600^\circ$  w powietrzu. Tlenek ołowiawy łączy się zwolna z dwutlenkiem węgla z powietrza, dlatego też zawiera zazwyczaj zasadowy węglan. Rozpuszcza się w gorącym roztworze wodorotlenku sodowego, dając ołowin  $Na_2PbO_2$ ; nasycony roztwór wydziela przy oziębieniu zpowrotem części tlenku w stanie krystalicznym. Tlenek ołowiawy stosowany jest do wyrobu szkieł i emalii i do wytwarzania soli ołowianych. Z gliceryną daje cement do szkła i kamieni.

*Wodorotlenek ołowiawy*  $Pb(OH)_2$  powstaje przez strącanie. Oddaje wodę w trzech stadiach, odpowiadających różnym prężnościom pary wodnej (por.

str. 570) i związkom (według zmniejszającej się prężności pary):  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ . Substancje te posiadają skład równoważny wzorom  $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Wodorotlenek ołowiawy rozpuszcza się dostrzegalnie w wodzie i daje roztwór o reakcji słabo alkalicznej. Z kwasami tworzy sole ołowiawe. Reaguje także z wodorotlenkiem potasowym i sodowym, dając rozpuszczalne *ołowiny*, np. *ołowin sodowy*  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ .

*Minja*  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oddaje przy ogrzewaniu tlen:



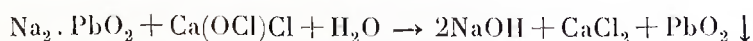
Ciśnienie dysocjacyjne zmienia się wraz z temperaturą: 445°, 5 mm; 500°, 60 mm; 555°, 183 mm; 636°, 763 mm. Ponieważ ciśnienie cząstkowe tlenu w powietrzu wynosi 150 mm, minja rozkłada się około 550°. Otrzymać ją można w powietrzu drogą reakcji odwrotnej, ale tylko poniżej 550° (por. str. 599). Minja handlowa, z powodu nierównego ogrzewania w ciągu fabrykacji nie jest nigdy w zupełności utleniona i zawsze zawiera glejtę. Naodwrot handlowa glejta zawiera zazwyczaj nieco minji.

Minja przy ogrzaniu z rozcieńczonym kwasem azotowym, rozkłada się i pozostawia dwutlenek ołowiu jako nierozpuszczalny proszek. Dwie trzecie ołowiu jest zasadowe, jedna trzecia kwasowa. Minja jest więc ortoolowianem ołowiu:



Za podwójną wymianą, której minja ulega jako sól, idzie odwodnienie kwasu ołowiowego, który jest nietrwały:  $\text{H}_4\text{PbO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  i pozostaje dwutlenek. Minji używa się do wyrobu szkła-flintu, oraz po zmieszaniu z olejem do przyrządzania czerwonej farby, szczególnie do konstrukcyj żelaznych.

*Dwutlenek ołowiu*  $\text{PbO}_2$  otrzymać można w sposób wyżej opisany, w postaci brunatnego proszku. W przeciwieństwie do innych tlenków jest on dobrym przewodnikiem elektryczności. Wyrabia się go zazwyczaj przez działanie wapnem bielącym na alkaliczny roztwór wodorotlenku  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ :



Dla tej reakcji możemy przyjąć, że wolny wodorotlenek ołowiawy, powstały podczas hydrolizy ołowinu, utlenia się pod działaniem wapna bielącego. Dwutlenek ołowiu jest aktywnym środkiem utleniającym. Reaguje i zapala puszczony nań strumień siarkowodoru i uwalnia chlor z kwasu solnego. Z kwasami nie wytwarza nadtlenu wodoru, a więc należy mu przypisać wzór  $\text{O} = \text{Pb} = \text{O}$ , wykazujący, że nie jest to nadtlenek (str. 349). Dwutlenek ołowiu reaguje z wodorotlenkiem sodowym i potasowym, dając rozpuszczalne *ołowiany*. Wyprowadza się je z kwasu metaołowiowego. Sól potasowa  $\text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  jest analogiczna do metacynianu  $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (str. 744). Mieszanie węgla wapniowego i tlenku ołowiawego absorbuje tlen przy ogrzewaniu w strumieniu powietrza, powstaje wówczas pomarańczowy ortoolowian wapniowy:



Reakcja jest odwracalna i stanowi podstawę otrzymywania tlenu z powietrza metodą Kassner'a.

**Azotan ołowiany  $Pb(NO_3)_2$ .** Sól tę można otrzymać przy reakcji ołowiu, tlenku ołowiewego, lub węglanu ołowiewego z kwasem azotowym. Tworzy ona białe bezwodne ośmiościany. Azotan i octan (p. niżej) są temi solami ołowiu, które dzięki swej rozpuszczalności, stosowane są najszerzej. Rozpuszczalność azotanu wynosi 48 części w 100 wody przy  $10^\circ$ , a 153 części przy  $100^\circ$ . Ponieważ rozpuszczalność wzrasta z temperaturą, procesowi rozpuszczania towarzyszy widocznie pochłanianie ciepła (str. 257). Z powodu hydrolyzy, roztwór reaguje kwaśno.

**Węglan ołowiany  $PbCO_3$ .** Związek ten występuje w przyrodzie w postaci kryształów rombów, izomorficznych z aragonitem. Można go otrzymać jako osad po dodaniu rozpuszczalnego kwaśnego węglanu do roztworu azotanu. Z normalnym węglanem sodowym wydziela się węglan zasadowy  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ . Ta zasadowa sól identyczna jest z *bielą ołowianą*, substancją ciężką, białą, nierozpuszczalną i bezpostaciową. Po zmieszaniu z olejem lnianym daje ona farbę białą, cenioną ze względu na zdolność krycia (p. farby, niżej). Ujemnymi jej stronami są własności trujące oraz ciemnienie, wywoływane powstawaniem czarnego siarczku ołowiewego pod wpływem siarkowodoru, obecnego w powietrzu (p. str. 347).

Wyrób bieli ołowianej odbywa się różnymi metodami, polegającymi zasadniczo na utlenianiu ołowiu powietrzem, wytwarzaniu zasadowego octanu pod działaniem octu wzgl. kwasu octowego i następującym potem rozkładzie tej soli zapomocą bezwodnika węglowego. Stary *proces holenderski* jest ciągle jeszcze szeroko stosowany. Kraty ołowiane umieszcza się wraz z niewielką ilością octu w małych garnkach glinianych. Garnki nakrywa się deskami i okłada nawozem lub odpadkami kory dębowej z garbarń. Na pierwszej warstwie układa się drugą i dalsze, zbudowane w ten sam sposób z garnków, desek i nawozu, dopóki nie utworzy się kopiec większych rozmiarów. Procesy butwienia i gnicia kory dębowej wzgl. nawozu dostarczają potrzebnego tu dwutlenku węgla, ciepła i wilgoci. Po upływie trzech miesięcy kraty ołowiane zamieniają się w grudy bieli ołowianej. Parę kwasu octowego, uchodzącą z octu można uważać za czynnik katalityczny, który naprzemian zużywa się w tym procesie i regeneruje.

W *procesie Mild'a* rozpyła się ołów w strumieniu pary wodnej, a następnie klóci się pył ołowiany w kadziach z octem, powietrzem i dwutlenkiem węgla w ciągu około 7 dni. W *procesie francuskim* strąca się biel ołowianą dwutlenkiem węgla z roztworu octanu zasadowego.

**Octan ołowiany  $Pb(CO_2CH_3)_2 \cdot 3H_2O$ .** Sól tę wytwarza się pod działaniem kwasu octowego na gletę. Rozpuszcza się łatwo w wodzie. Roztwór posiada smak słodki, dlatego też octan zwie się pospolicie *cukrem ołowianym* (używany



w medycynie). Przy gotowaniu roztworu octanu z nadmiarem glejty, powstaje sól zasadowa  $Pb(OH)(CO_2CII_3)$ . W przeciwieństwie do większości soli zasadowych, sól ta rozpuszcza się w wodzie, a roztwór jej posiada reakcję słabo alkaliczną.

**Siarczan ołowiu  $PbSO_4$ .** Siarczan występuje w przyrodzie, jako mineral *anglezyt*, izomorficzny z barytem. Łatwo otrzymać go przez strącenie, gdyż nie rozpuszcza się w wodzie. Nieznacznie rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym (str. 403) i azotowym (por. str. 611). Reaguje także ze stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, co tłumaczy się usuwaniem jonów  $Pb^{++}$ , które są czynnikiem jego iloczynu rozpuszczalności i przechodzeniu tych jonów w  $PbO_2^-$  anjony ołowinu sodowego (por. str. 711). Rozpuszcza się ponadto łatwo w winianie amonowym, ponieważ ołów wstępuje w zespolony anjon winianów tak samo, jak czyni to miedź (str. 714). Siarczan barowy, którego nierozpuszczalność jest tego samego rzędu, co siarczanu ołowianego, ulega bardzo nieznacznie działaniu kwasu azotowego, a nie reaguje ani z wodorotlenkiem sodowym, ani z winianami. Pierwiastek bar pozbawiony jest obu cech charakterystycznych, które wykazuje ołów.

**Siarczek ołowiu  $PbS$ .** Naturalny siarczek ołowiu (*galena*) jest czarny, a kryształy jego mają srebrzysty połysk. Strącony z roztworu jest czarny i bezpostaciowy. Ulega on o wiele łatwiej działaniu mocnych kwasów, niż siarczek rtęciowy (p. str. 665). Stężony kwas azotowy, który jest równocześnie środkiem utleniającym i kwasem, reaguje z nim z łatwością.

**Farby.** Związki ołowiu, jak to już zaznaczono, mają rozliczne zastosowania przy wyrobie farb. Farba zawiera zwykle trzy składniki:

1. Olej, który wskutek utlenienia pod działaniem powietrza twardnieje, »schnie«, na żywicowatą masę, przylegającą silnie do powierzchni pomalowanej.
2. *Materiał kryjący*, delikatnie rozdrobniony proszek, który nadaje farbie nieprzezroczystość. Ponieważ proszek nie kureczy się, »wypelnia« on przeto także farbę i zapobiega tworzeniu delikatnych porów, które inaczej pojawiłyby się w oleju po wyschnięciu. Najczęściej używanym materiałem kryjącym jest biel ołowiana, lecz prócz tego są w użyciu także inne substancje np. tlenek cynkowy.

3. Z wyjątkiem farby białej, dodaje się ponadto jeszcze *barwnika*. Jako materyj barwiących używa się różnych tlenków, jak minji, soli zabarwionych i lak (str. 697).

Olej nie »schnie« przez wyparowanie, lecz daje żywicę pod wpływem utleniania (p. str. 83). Używa się zazwyczaj oleju lnianego i konopnego. Zawierają one estry glicerylowe (str. 645), kwasów nienasyconych, np. kwasu linołowego,  $[C_3H_5(CO_2C_{17}H_{31})_3]$ . Nienasycony rodnik cząsteczki pobiera tlen. Przez uprzednie zagotowanie oleju z dwutlenkiem manganu i innymi tlenkami, staje się on aktywniejszy i »schnie« szybciej.



Monterzy używają do szczelnego łączenia rur kytu, sporządzonego z minji i oleju lnianego, w którym zachodzi utlenienie bez udziału powietrza, pod wpływem działania minji na olej.

**Reakcje analityczne związków ołowiu.** Siarkowodór strąca czarny siarczek nawet w obecności rozcieńczonych kwasów. Kwas siarkowy strąca siarczan. Wodorotlenek potasowy daje biały wodorotlenek, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając ołowin. Chromian potasowy lub dwuchromian (Rozdz. I) daje żółty osad *chromianu ołowiawego*  $PbCrO_4$ , używany jako barwnik pod nazwą »żółcieni chromowej«.

#### TYTAN, CYRKON, CER, TOR.

Metale po lewej stronie piątej kolumny układu okresowego są czterowartościowe, jakkolwiek w szeregu związków występuje wartościowość niższa. Pierwsze dwa pierwiastki posiadają charakter słabo zasadowy, a obok tego słabokwaśny; dwa następne są wyłącznie zasadowe.

*Tytan* występuje w rutyli  $TiO_2$  (p. ryc. 35 str. 53). *Cyrkon* znajduje się w mineralu tej samej nazwy, który jest ortokrzemianem cyrkonu  $ZrSiO_4$  (p. ryc. 23, str. 49). Wszystkie rudy cyrkonu zawierają znaczne ilości *hafnu*, pierwiastka, który jest niezmiernie podobny do cyrkonu we wszystkich swych chemicznych stosunkach. Pierwiastek ten otrzymał swą nazwę od Kopenhagi (łac. Hafniae), gdzie został odkryty przez Costa i Hevesy'ego w 1923. Na podstawie położenia linii widma X ustalono jego liczbę atomową, jako równą 72, a świeżo udoskonalono metody oddzielania go od cyrkonu.

*Cer* występuje głównie w cerycie, zespolonym krzemianie, w którym obecne są także neodym, prazeodym i lantan (str. 684). Opilki stopu ceru (70%) i żelaza (30%), powstające przy potarciu pilnikiem, zapalają się w powietrzu. Fakt ten wyzyskano do wyrobu *zapalniczek*. *Tor* występuje w torycie  $ThSiO_4$ , lecz najwięcej otrzymuje się go z piasku monacytowego. Azotan  $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$  stosowany jest do wyrobu siatek auerowskich (por. str. 536). Pierwiastek ten i jego związki są promieniotwórcze (p. str. 430).

Osnowę siatki auerowskiej tworzy plecionka z ramji lub sztucznego jedwabiu. Nasyca się ją roztworem azotanów ceru i toru w stosunku 99:1, nadaje pożądany kształt i wreszcie suszy. Przy ogrzewaniu w płomieniu bunsenowskim, materia organiczna spala się, a azotany rozkładają:



Tlenki zachowują postać plecionki. Szkielec złożony z tlenków macza się w kolidjum i suszy, by zapobiec uszkodzeniu przy transporcie i zakładaniu siatki.

*Ćwiczenia.* 1. W jakim porządku należałoby umieścić pierwiastki, omówione w tym rozdziale, zaczynając od najmniej metalicznego, a kończąc na najbardziej metalicznym (str. 416)?

2. Ułożyć równania ilustrujące: (a) reakcję cyny ze stężonym kwasem siarkowym, (b) wody z chlorkiem cynawym, (c) tlenu z chlorkiem cynawym w roztworze kwaśnym, (d) tlenku ołowiawego z kwasem octowym.
3. Sformułować równania jonowe, wyjaśniające, dlaczego siarczek cynowy rozpuszcza się w roztworze siarczku amonowego.
4. Jakie prawdopodobnie reakcje zachodzą, gdy dwutlenek ołowiu uwalnia chlor z kwasu solnego (p. str. 215)?
5. W jaki sposób należy postąpić, chcąc otrzymać, (a) szczawian ołowiawy (nierozpuszczalny), (b) chloran ołowiu rozpuszczalny?
6. Ułożyć równania wytwarzania bieli ołowianej w procesie holenderskim, wyjaśniające, (1) powstawanie octanu zasadowego pod działaniem tlenu, wody i pary kwasu i (2) działanie kwasu węglowego na wytwór.
7. Pod jakimi względami ołów i cyna zachowują się podobnie do niemetalu? Napisać równania wyjaśniające działanie wodorotlenku sodowego na następujące związki: wodorotlenek cynawy, tlenek cynowy, tlenek ołowiawy, dwutlenek ołowiu.
8. Blok cyny ważący 100 kg trzymany był stale w zimnie i zamienił się na odmianę szarą. Jaki będzie wzrost objętości (str. 742)?
9. Ile chloru tygodniowo potrzebuje fabryka odcyniania, przerabiająca tygodniowo 10 ton odpadków, zawierających 4% cyny przeciętnie?
10. W jaki sposób należy postąpić, chcąc się przekonać, że proszek, o którym powiedziano, że to jest tlenek ołowiu, jest nim istotnie?
11. Zmieszano roztwory ortoołowianu sodowego i azotanu ołowiawego w ilościach równoważnych. Co można zauważyć? Sformułować całkowite równania.
12. W jaki sposób można wykazać, że  $PbO_2$  nie jest nadtlenkiem?
13. Jaka jest zawartość procentowa ołowiu (a) w bieli ołowianej (str. 750), (b) w cukrze ołowianym (str. 750)?
14. Dlaczego robotnicy pracujący przy bieli ołowiowej dodają odrobinę kwasu siarkowego do wody, którą piją?
15. Opisać według kategorii, użytych przy regule faz (str. 600), układ, wytworzony przez minę w  $500^\circ$ .

## ROZDZIAŁ XLVIII.

### ELEKTROCHEMJA.

W przemianach chemicznych elektrolitów, przebiegających z wydzieleniem energii, uzyskać można, stosując odpowiednie urządzenia, energję w postaci elektryczności. Dział chemji, zajmujący się takimi przemianami, nazwano *elektrochemją*. Znajomość tej gałęzi wiedzy jest niezbędną do należytego zrozumienia wielu technicznych zastosowań elektryczności w chemji np. elektrolitycznej metody rafinacji metali, teorii akumulatorów i t. d. Zapoznaje nas ona również z prostą metodą mierzenia powinowactwa chemicznego przy reakcjach jonowych.

**Czynniki i jednostki energii elektrycznej.** Ze względu na ścisłą zależność między elektrochemją i jonizacją, poruszyliśmy przy omawianiu tej ostatniej (str. 277-286), także pewne kwestje, wchodzące w zakres pierwszej. Odnośne strony należy obecnie przeczytać uważnie nanowo. W szczególności należy przypomnieć, że *ilość energii elektrycznej określa się dwoma czynnikami*. Jeden z nich nazywa się *ilością elektryczności* i mierzy się w *kulombach*. Drugi zwie się *siłą elektromotoryczną* (elekrobodźcza) *E*. w przypadku prądu elektrycznego, lub *różnicą potencjału*, jeśli prąd nie płynie, albo nie jest brany w rachubę i wyraża się w *woltach*. Tak jak przy elektrolizie uwalnianie równoważnikowych ilości pierwiastków, lub jonów z roztworów różnych substancyj, z użyciem jednakowej ilości elektryczności (prawo Faraday'a), tak samo w ogniwie reakcja chemiczna równoważnych ilości różnych szeregów substancyj wytwarza równe ilości elektryczności. Z drugiej strony tak samo jak różne ilości energii cieplnej wyzwala się lub pochłaniają w różnych reakcjach chemicznych (str. 238), tak samo różne ilości energii elektrycznej zostają zużyte lub wytworzone przy całkowitej reakcji równoważników chemicznych, różnych szeregów substancyj, a przeto wytwarzają się niejednakowe różnice potencjałów i powstają *prądy o różnej sile elektromotorycznej*. Zużyta lub wytworzona energję elektryczną wyraża się iloczynem czynników:

$$\text{Liczba kulombów} \times \text{liczba woltów} = \text{ilości energii elektrycznej} \\ \text{(w joulach, str. 233)}$$



Jeśli bierzemy pod uwagę czas przebiegu procesów i pragniemy wyrazić *szybkosć*, z jaką energia jest zużywana lub wytwarzana, bierzemy wówczas 1 kulomb na sekundę (*1 amper*) za jednostkę. Stąd:

$$\text{Liczba amperów} \times \text{liczba woltów} = \text{joule na sek. (waty)}$$

1 kilowat jest równy 1000 watów. Dzielnosć jednego konia parowego równa się 746 watom.

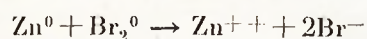
Przykład wyjaśni bliżej znaczenie powyższego stosunku. Jeśli włączymy 50 watową żarówkę w obwód o napięciu 110 wolt, obliczymy, wstawiając te wartości do równania, że taka żarówka musi przewodzić jeden kulomb co dwie sekundy, czyli około 0,5 ampera. Gdybyśmy przy tym samym woltażu potrzebowali żarówki, przewodzącej więcej elektryczności, musielibyśmy zmniejszyć opór żarówki przez skrócenie lub pogrubienie włókna. Oczywiście zużycie prądu o dzielnosći 1 konia wymagałoby włączenia  $746/50$  takich lamp, czyli 14 do 15-tu. Rozkład jednej gramocząsteczki kwasu solnego (36,468 g) przez elektrolizę roztworu, utrzymywanego w ciągu procesu przy stężeniu normalnym, wymagałby 96.500 kulombów (str. 279) i E. przynajmniej 1,35 woltów (p. str. 763). Potrzebna energia elektryczna wynosiłaby zatem  $96500 \times 1,35 = 130000$  joulów. Gdyby energii tej miała dostarczyć sieć prądu do świecenia stałego, o napięciu 110 wolt, przechodzącego przez żarówkę, włączoną w szereg z komórką elektrolityczną i zużywającą 5 watów, potrzebny do tego czas ( $x$  sekund), otrzymalibyśmy z równania: 5 joulów na sek.  $\times x$  sekund  $= 130000$  joulów; zatem  $x = 26000$  sekund, czyli około  $7\frac{1}{4}$  godzin.

Czynniki energii elektrycznej (wołty i ampery) łatwo jest mierzyć przy wytwarzaniu elektryczności i łatwo je również dostroić do potrzebnej wysokości przy zużywaniu elektryczności. Dlatego też znacznie łatwiej studjować stosunki między przemianą chemiczną i tą postacią energii, niż stosunki między tą samą przemianą, a ciepłem lub inną postacią energii, jaką w innych warunkach ta przemiana może wytworzyć.

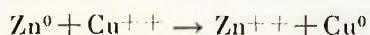
Elektrochemia jest przeto z wielu względów lepiej zrozumiała i łatwiejsza w stosowaniu, niż inne gałęzie chemji, mające do czynienia z energją.

**Kilka reakcyj, których można użyć za źródło elektryczności.** Kilka typowych reakcyj, które można łatwo zastosować w ogniwaach do wytwarzania prądu elektrycznego zamiast ciepła, da się ugrupować w następujący sposób:

Ogniwa, oparte na reakcji syntezy, jak to, w którym cynk (lub jakiś inny aktywny metal) i brom (lub jakiś inny aktywny niemetal) z sobą reagują:

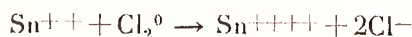


Ogniwa, oparte na rugowaniu, jakim jest np. rugowanie miedzi z roztworu siarczanu miedziowego przez metal aktywniejszy od miedzi (str. 286):





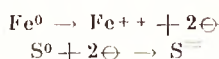
Ogniwa, oparte na utlenianiu jak np. to, w którym woda chlorowa utlenia chlorek żelazawy  $\text{FeCl}_2$  lub cynawy  $\text{SnCl}_2$ , dając  $\text{FeCl}_3$  lub  $\text{SnCl}_4$ :



Ogniwa stężeniowe, czyli ogniwa, w których używa się tej samej substancji, np. azotanu srebra, w dwóch różnych stężeniach.

Przy ściślejszej analizie, wszystkie te reakcje sprowadzają się do tego samego typu — *utleniania* (czyli utraty elektronów patrz str. 324, 357) na jednej elektrodzie i *redukcji* (czyli pobrania elektronów) na drugiej.

*Utlenianie — redukcja obejmuje w istocie* (przynajmniej w stosunku do związków polarnych) *trzy z czterech głównych rodzajów przemian chemicznych* (str. 206) — łączenie się, rozkład i rugowanie. Przy typowym łączeniu się, jakim jest np. łączenie się siarki z żelazem na siareczek żelazawy (str. 16), mamy w istocie dwie reakcje:



wyrażone jednym równaniem:  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ . *Rozkład*, oczywiście jest odwróceniem dwóch takich reakcyj. *Rugowanie* było już analizowane (p. str. 324). Tylko w podwójnych wymiarach nie występują zmiany wartościowości i niema tam reakcyj utleniania i redukcji.

Rzeczą więc możliwą (a w większości przypadków bardzo użyteczną) jest rozpatrywanie przeważającej większości reakcyj, jako zjawisko utleniania i redukcji i dzielenie każdego układu na dwie części, by móc zbadać utlenienie i redukcję oddzielnie. Prawda, że zazwyczaj procesy elektrochemiczne uznajemy w praktyce za niewygodne. Większością reakcyj utleniania i redukcji, które przestudjowaliśmy w tym podręczniku, posługują się chemicy albo na małą skalę w laboratorium, albo na wielką w przemyśle, jako metodami otrzymywania materiałów, a nie źródłem energii. Nawet wówczas, gdy interesujemy się przede wszystkim stroną energetyczną reakcyj, a nie jej materialnymi produktami, to energia, której pożądamy, jest raczej ciepło lub energia mechaniczna, niż energia elektryczna. Jakież więc cel może mieć ogólna analiza reakcyj ze stanowiska elektrochemicznego?

Odpowiadamy na to: by jaśniej pojąć ich mechanizm, by odkryć, gdzie umiejscowiona jest «siła pędząca» każdej reakcji, by dowiedzieć się, jak dobrać warunki, żeby uzyskać najwyższą wydajność i maximum przydatnej energii i by stworzyć nowe i bardziej celowe metody zużytkowania i wytwarzania materiałów o wartości przemysłowej.

Niech nam będzie wolno uciec się do analogji. Nowoczesnemu człowiekowi interesu nie wystarcza, gdy wie, że jego operacje wykazują pewien czysty dochód lub stratę w danym okresie czasu. Wymagać on będzie szczegółowego bilansu, z którego pomocą mógłby zbadać funkcjonowanie każdej gałęzi przedsiębiorstwa. Liczby powiedzą mu bezpośrednio, gdzie istnieją słabe punkty, poczem będzie starał się wprowadzić ulepszenia. Może poweźmie on decyzję, by wzmocnić słabe oddziały przez dodanie im nowych ludzi, może zreorganizuje wszystko od góry do dołu, a może nawet zlikwiduje całe przedsiębiorstwo i weźmie się do czegoś innego.

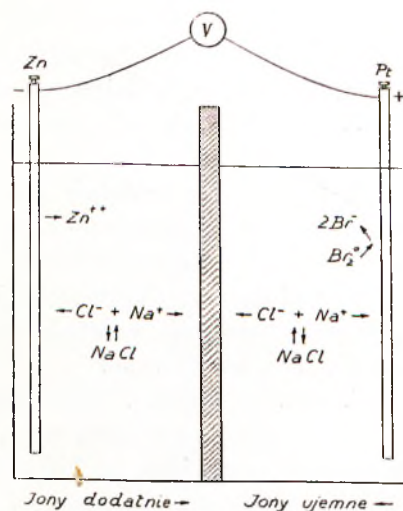
Tak samo jest z chemikiem. Jeśli przeprowadza on jakąś reakcję w zwykły sposób, pozostając w bezpośrednim kontakcie ze wszystkimi substancjami, otrzyma pewną czystą wydajność produktów materialnych i energii (wydzielonej lub pochłoniętej). Jednakże pozostawać on będzie w nieświadomości, co do udziału, jaki bierze każda z reagujących substancji w dokonaniu całej zmiany. Elektrochemiczna analiza reakcji będzie dla niego tem, czem bilans dla handlowca. Dzięki niej może stwierdzić odrazu, czy jego środek utleniający działa skutecznie. Może także zorientować się, jak zachowuje się środek redukujący, czy środek ten prowadzi do wytworzenia, czy

zużycia energii, a nadto dokładnie, w jakiej ilości. Teraz jest on już w stanie przemysleć sytuację punkt po punkcie i odkryć, czy będzie mógł ulepszyć proces przez użycie innych stężeń materiałów, czy też trzeba zastosować lepszy środek utleniający lub redukujący, czy wreszcie powinien porzucić zupełnie tę metodę na rzecz innej.

**Urządzenie ogniwa.** Każde ogniwo ma jedną uderzającą cechę charakterystyczną. Jeśli pary substancyj wymienione w poprzednim ustępie umieścimy razem, reagują one ze sobą i wytwarza się ciepło. Niema sposobu, by uniknąć reakcji i wystąpienia energii w postaci ciepła, gdy substancje pozostają w zetknięciu ze sobą. *Jeśli zatem cała energia ma być otrzymana w postaci energii elektrycznej, substancje muszą być zabezpieczone od zetknięcia ze sobą.* Jakkolwiek wydawać się to może paradoksalne, niemniej można i to z łatwością otrzymywać elektryczność, a przytem spełnić ów zasadniczy warunek. Wspólną zasadą wszystkich ogniw jest umieszczenie jednej substancji wokół jednej elektrody, a drugiej substancji w okolicy drugiej elektrody i oddzielenie obydwu substancyj porowatą przegrodą, lub innym podobnie działającym urządzeniem.

Przypuśćmy, że mamy do wytworzenia ogniwa użyć pierwszej z wymienionych wyżej reakcji — reakcji bromu z cynkiem. *Aktywne substancje* układamy w następujący sposób: elektrodą po lewej stronie (ryc. 221) jest metaliczny cynk, roztwór po stronie prawej zawiera brom. Porowata przegroda w środku przepuszcza wędrujące jony, lecz przeszkadza mechanicznemu mieszanemu się materiałów w obu połowach przyrządu i w ten sposób zapobiega bezpośredniej reakcji z uwolnieniem ciepła.

Aby ogniwo mogło działać, trzeba uzupełnić urządzenie przez dodanie nieczynnych, przewodzących substancyj. Zakładamy po prawej stronie elektrodę, dajemy do lewego przedziału roztworu przewodzącego, poczem musimy jeszcze połączyć oba bieguny ogniwa drutem. Drut łączyć może bieguny poprzez woltomierz tak, żeby można było mierzyć wytworzoną  $E$ . Także obok bromu musi być obecna dobrze zjonizowana sól, ponieważ woda bromowa jest złym przewodnikiem. Użyte do tego celu substancje muszą być nieczynne. Naprzykład, elektroda po prawej stronie musi być dobrym przewodnikiem, lecz jej materiał nie może reagować chemicznie ani z bromem, ani ze solą. Najlepiej nadaje się do tego celu pręt węglowy, lub drut platynowy. Aktywniejszego metalu, np. miedzi, nie można użyć do tego celu, ponieważ połączyłby się z bromem. Zwykłą sól lub azotan sodowy można natomiast zmieszać z bromem, ponieważ sole te nie będą reagowały z bromem, węglem lub platyną. Roztwór dodany po lewej stronie musi być również tak dobrany by nie dzia-



Ryc. 221. Ogniwo z reakcją syntezy.

łał na elektrodę cynkową, ani na roztwór po stronie prawej, z którym styka się wewnątrz porowatej przegrody. Warunki te spełnia sól kuchenna lub saleta. Kwasu można użyć tylko po stronie prawej, gdyż po lewej reagowałby z cynkiem. Czytelnik powinien zestawić inne nieczynne substancje, aby przyswoić sobie motywy, kierujące wyborem w każdym przypadku.

Zwrócić należy uwagę, że na każdej rycinie symbole substancji aktywnych wybite są *tlustym drukiem*, a materiały nieczynne oznaczone są *kursywą*.

**Działanie ogniwa.** Gdy ogniwo zostało już urządzone i druty połączone, zachodzą następujące zjawiska:

1. Cynk dzięki swej dążności do utraty elektronów (str. 324) poczyni tworzyć jony cynkowe,  $Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$ , dzięki czemu elektroda będzie się ładować ujemnie.

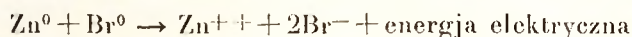
2. Cząsteczki bromu, które wchodzi w zetknięcie z drugą elektrodą, poczynają dzięki swej dążności do przyłączania elektronów, tworzyć jony ujemne,  $Br_2^0 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ , dzięki czemu druga elektroda ładuje się dodatnio.

3. Ponieważ obecnie jedna elektroda jest dodatnia, a druga ujemna, przez drut płynie prąd.

4. Nowe jony dodatnie ( $Zn^{++}$ ), otaczające lewą elektrodę, przyciągają wszystkie ujemne jony ogniwa i zmuszają je do przesuwania się na stronę lewą tak, żeby wszystkie części roztworu były elektrycznie obojętne.

5. Podobnie nowopowstałe jony ujemne po stronie prawej ( $Br^-$ ) przyciągają wszystkie jony dodatnie ogniwa i zmuszają je do powolnego przesuwania się na prawą stronę.

6. (Bardzo ważne). Widzimy, że *cynk i brom ulegają jonizacji zdala od siebie i w istocie nie łączą się z sobą*. Powolna wędrówka jonów  $Zn^{++}$  i  $Br^-$  sprowadzi oczywiście po kilku godzinach lub dniach nieco tych jonów w zetknięcie wewnątrz przegrody i pobliżu jej, utworzy się w ten sposób nieco bromku cynku. Działanie to nie wytworzy energii elektrycznej — wydzieli tylko lub pochłonie ciepło (str. 230). Nie stanowi ono istotnej części działania ogniwa. *Zmianą chemiczną, która wytwarza prąd jest jonizacja dwu pierwiastków, zachodząca oddzielnie*. Określenie »ogniwo z reakcją syntezy« nie jest ściśle mówiąc poprawne. Działanie ogniwa jako źródła energii elektrycznej polega tylko na wytwarzaniu dwóch rodzajów jonów z pierwiastków:



**Ogniwo, oparte na rugowaniu.** W podobny sposób urządzać można ogniwo, stosując cynk metaliczny i roztwór siarczanu miedziowego (ryc. 222). Cynk tworzy jeden biegun ogniwa, a roztwór siarczanu miedziowego musi być umieszczony po drugiej stronie przegrody. Jako materiałów nieczynnych użyć można płyty z miedzi, lub innego metalu, stojącego w szeregu napięciowym za miedzią i jakiegoś roztworu (np. roztworu chlorku cynkowego), który nie będzie reagował ani z cynkiem, ani z siarczanem miedziowym.

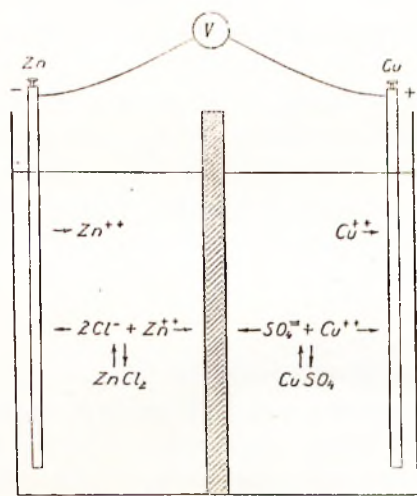
Działanie ogniwa jest zasadniczo takie samo, jak w poprzednim przykła-



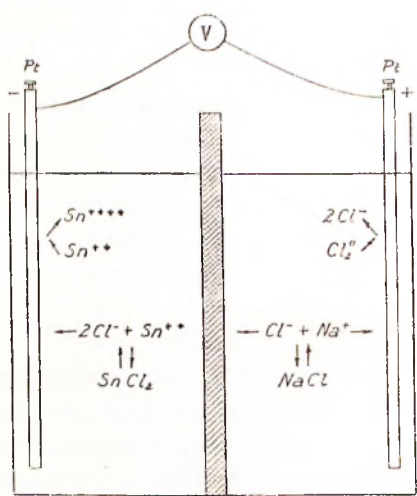
dzie. Cynk zaczyna tracić elektrony i dawać jon cynkowy  $Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + 2\ominus$ . Biegun po stronie lewej ładuje się ujemnie. Jony miedzi, stykające się z elektrodą po stronie prawej, dążą do wylądowania się i zaczynają przyłączać elektrony  $Cu^{++} + 2\ominus \rightarrow Cu^0$ , ładując elektrodę dodatnio. Wszystkie dodatnie jony w ogniwie dążą w stronę prawej elektrody, a wszystkie jony ujemne w stronę lewej, przyczem jony dodatnie tworzą się po stronie lewej, a znikają po stronie prawej:



**Ogniwo z reakcją utlenienia.** Urządzenie, przy którym jon-cynawy  $Sn^{++}$  utlenia się wodą chlorową na jon-cynowy  $Sn^{++++}$ , przedstawia ryc. 223. Chlor  $Cl_2^0$ , zetknąwszy się z biegunem po stronie prawej, przyłącza elektrony i ładuje się ujemnie, a równocześnie elektrodę — dodatnio. Przenoszenie

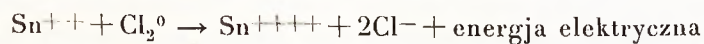


Ryc. 222. Ogniwo z reakcją ruginowania.



Ryc. 223. Ogniwo z reakcją utlenienia.

elektronów zachodzi wzdłuż całego przewodzącego drutu (p. str. 561). Źródłem tych elektronów jest reakcja, która zachodzi, gdy jony cynowe  $Sn^{++}$  zetkną się z elektrodą po stronie lewej  $Sn^{++} \rightarrow Sn^{++++} + 2\ominus$ . Całkowita reakcja jest więc:



Bardziej zawily przykład ogniwa z utlenieniem otrzymamy, gdy wprowadzimy do jednego przedziału naszego przyrządu kwas solny, a do drugiego roztwór nadmanganianu potasowego. Reakcja, która w tym przypadku zachodzi:



może być w ten sposób również zużytkowana jako źródło energii elektrycznej. Czytelnik powinien w tem miejscu powrócić do szczegółowej dyskusji tej reakcji, zamieszczonej w jednym z poprzednich rozdziałów (str. 359-60).



**Fakty, dotyczące wszystkich ogniw.** Jeśli drut się rozłączy, postęp reakcyj utleniania i redukcji przy elektrodach zostaje automatycznie zatrzymany. Ładunek, dostarczony elektrodzie, musi być odprowadzony, zanim dodatkowe ładunki będą mogły zostać tam wprowadzone.

Jeśli zastąpimy przegrodę porowatą przegrodą szklaną, ogniwo przestanie wytwarzać elektryczność. Przegroda musi pozwalać na przechodzenie jonów, co stanowi niezbędną część działania ogniwa.

Gdy obwód zostanie zamknięty, zmiany opisane odbywają się tak długo, dopóki jeden z aktywnych materiałów nie ulegnie praktycznie wyczerpaniu — na przykład, dopóki wszystkie jon-miedziowy nie zostanie osadzony, jako miedź, lub póki praktycznie wszystkie cynk nie zostanie zużyty.

Ilość wytworzonej elektryczności wynosi 96.500 kulombów na każdy równoważnik gramowy przetworzonych materiałów, np. na każde  $65,37/2$  g zużytego cynku. Szybkość, z jaką elektryczność wytwarza się, jest naogół tem większa, im większa jest powierzchnia elektrod. Amperaż pojedynczego ogniwa jest bardzo niski.

E. ogniwa nie zmienia się przy zmianie wielkości i kształtu elektrod, lub przy użyciu większej lub mniejszej ilości roztworów. Wpływa na nią jednak wszelka zmiana jakości materiałów aktywnych. Zmiana stężenia np. jonu-miedziowego (ryc. 222) lub wody bromowej wywiera wpływ bezpośredni. Jeszcze większy wpływ wywiera zastąpienie jednego metalu aktywnego drugim np. cynku magnezem (ryc. 221). Wyjaśnimy obecnie bliżej powody tych różnic.

**Pojedyncze różnice potencjałów wytwarzane przez metale.** Jak wynika z przeprowadzonej wyżej dyskusji, w każdym ogniwie odbywają się dwie reakcje chemiczne, są one współbieżne i niezależne. Możemy cynk (ryc. 221) nie ruszać całkiem, a tylko zmieniać stężenie bromu lub nawet zastąpić brom chlorem lub jodem. Reakcja:  $Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + 2 \ominus$  na biegunie ujemnym nie ulegnie zmianie. Z drugiej strony możemy zatrzymać bez zmiany wodę bromową, a wymienić cynk na inny aktywny metal, bez zakłócenia reakcji:  $Br_2^0 + 2 \ominus \rightarrow 2Br^-$  przy elektrodzie dodatniej. W ten sposób zatem E. każdego ogniwa jest wypadkową dwóch efektów. Efekty te można obecnie rozważyć oddzielnie.

Jeśli umieścimy cynk w roztworze, zauważymy, że powstanie od razu różnica potencjałów między metalem i roztworem. Atomy metalu posiadają indywidualną dążność do przechodzenia w stan jonowy czyli innymi słowy do oddawania elektronów (str. 324):  $Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + 2 \ominus$ . Z drugiej strony jony  $Zn^{++}$  już obecne w roztworze dążą do przyłączenia elektronów i stania się obojętnymi, według reakcji odwrotnej:  $Zn^{++} + 2 \ominus \rightarrow Zn^0$ . Jeśli pierwsza dążność (dążność do oddawania elektronów) jest silniejsza (jak to jest u roztworów o stężeniu zwyczajnym, przy użyciu metali aktywniejszych), wówczas powstaje różnica potencjałów, przyczem roztwór jest dodatni względem metalu. Jeśli przeważa druga dążność (jak to się dzieje u roztworów o zwykłym stężeniu z metalami mniej aktywnymi), wówczas zauważyć można, że roztwór

ładuje się ujemnie względem metalu. Zwiększenie stężenia jonów metalicznych wzmaga dążność do wydzielania i na o d w r ó t, podczas gdy dążność metalu do przechodzenia w stan jonowy jest stała (por. bardzo starannie dyskusję równowag w roztworze, str. 192). Przyjęto przy porównaniu różnic potencjałów, brać zawsze jako roztwory wzorcowe takie roztwory, których stężenie jonów metalicznych jest normalne (N). Również przyjęto, ponieważ dokładne oznaczenie bezwzględnych różnic potencjałów jest niemożliwe, uważać potencjał elektrody platynowej, nasyconej wodorem pod ciśnieniem jednej atmosfery, względem roztworu normalnego w odniesieniu do jonu-wodorowego, za równy zeru, oraz porównywanie wszystkich innych potencjałów z tym, jako wzorcowym. Nie znaczy to bynajmniej, że reakcja:  $H_2$  (przy 1 atm.)  $\rightarrow 2H^+$  (w roztworze normalnym)  $+ 2 \ominus$  nie pociąga za sobą wcale zysku lub straty energii elektrycznej, a tylko, że potencjały innych pierwiastków względem normalnych stężeń ich jonów różnią się od potencjału wodoru o wartości podane. W niżej podanej tabelicy znak przed liczbą jest znakiem ładunku wolnego metalu. Okazuje się, że metale najbardziej elektrododatnie osiągają najwyższe potencjały ujemne, dzięki najsilniejszej dążności do wytwarzania jonów dodatnio naładowanych:  $K \rightarrow K^+ + \ominus$ .

#### Potencjały metali w zetknięciu z N. roztworami

(szereg elektromotoryczny).

Li . . . . . — 3,02	Cr (Cr <sup>++</sup> ) . . . . . — 0,6 (?)	Sb . . . . . + 0,1 (?)
K . . . . . — 2,92	Cr (Cr <sup>+++</sup> ) . . . . . — 0,5 (?)	Bi . . . . . + 0,2 (?)
Na . . . . . — 2,72	Fe (Fe <sup>++</sup> ) . . . . . — 0,43	As . . . . . + 0,3 (?)
Ba . . . . . — 2,8 (?)	Cd . . . . . — 0,40	Cu (Cu <sup>++</sup> ) . . . . . + 0,34
Ca . . . . . — 2,5 (?)	Ni (Ni <sup>++</sup> ) . . . . . — 0,22	Cu (Cu <sup>+</sup> ) . . . . . + 0,51
Mg . . . . . — 1,55	Sn (Sn <sup>++</sup> ) . . . . . — 0,14	Hg (Hg <sup>+</sup> ) . . . . . + 0,79
Al . . . . . — 1,34	Pb (Pb <sup>++</sup> ) . . . . . — 0,13	Ag . . . . . + 0,80
Mn (Mn <sup>++</sup> ) . . . . . — 1,0 (?)	Fe (Fe <sup>+++</sup> ) . . . . . — 0,04	Hg (Hg <sup>++</sup> ) . . . . . + 0,86
Zn . . . . . — 0,76	H <sub>2</sub> . . . . . 0,00	Au (Au <sup>+</sup> ) . . . . . + 1,5 (?)

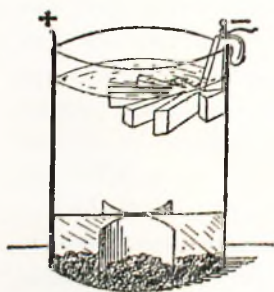
Można tu dodać »normalne potencjały« kilku niemetalu i kilku typowych reakcyj utleniania — redukcji:

F <sub>2</sub> . . . . . + 1,9 (?)	Br <sub>2</sub> . . . . . + 1,08
Cl <sub>2</sub> . . . . . + 1,35	I <sub>2</sub> . . . . . + 0,62
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4 $\ominus$ $\rightarrow$ 4OH <sup>-</sup> . . . . . + 1,66	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5 $\ominus$ $\rightarrow$ Mn <sup>++</sup> + 4H <sub>2</sub> O . . . . . + 1,52	
Pb + SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> $\rightarrow$ PbSO <sub>4</sub> + 2 $\ominus$ . . . . . — 0,34	
PbO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2 $\ominus$ $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O + PbO . . . . . + 1,66	

**Zastosowania: E. ogniwa, opartego na rugowaniu.** Na podstawie przytoczonych wyżej danych możemy obliczyć E. ogniwa w którym jeden metal przechodzi do roztworu, a drugi wydziela się — jak w przypadku cynku

i siarczanu miedziowego. Metaliczny cynk, w zetknięciu z roztworem normalnym jonu-cynkowego osiąga ujemny potencjał 0,76 volt. Metaliczna miedź w zetknięciu z normalnym roztworem jonu miedziowego osiąga potencjał dodatni 0,34 volt. Różnica potencjałów między dwoma elektrodami jest wobec tego różnicą algebraiczną tych wartości, t. j. 1,10 volt i tyle wynosić będzie  $E$ . ogniwa, przedstawionego na ryc. 222, gdy stężenia jonów metalicznych po obu stronach są normalne.

*Ogniwo Daniell'a* (ryc. 224) wyzyskuje powyższe fakty. Płyta miedziana umieszczona jest na dnie ogniwa, a cynk zawieszony jest nad nią. Ogniwo napelnia się rozcieńczonym roztworem chlorku sodowego, a na dno wrzuca kryształy siarczanu miedziowego. Dopóki ogniwo pozostaje w spokoju, na dnie utrzymuje się nasycony roztwór siarczanu miedziowego, wobec czego porowata przegroda staje się zbyt uczynna. Gdy prądu się nie pobiera i ogniwo nie pracuje, siarczan miedziowy dyfunduje w górę. Gdy jednak, obwód jest zamknięty, efekt dyfuzji zostaje zniesiony przez posuwanie się jonu w kierunku od cynku do elektrody dodatniej. Istotna  $E$ . tego ogniwa nie równa się ściśle wartości, obliczonej dla roztworów normalnych, ponieważ siarczan



Ryc. 224.  
Ogniwo Daniell'a.

miedziowy jest w roztworze nasyconym, a stężenie jonu-cynkowego jest zmienne, zaczyna się od zera i rośnie w miarę używania ogniwa. Siła elektromotoryczna jest jednak nieco wyższa, niż 1 volt.

Ogniwo *cynk-wodór*, które daje 0,76 volt (teoretycznie) przy normalnych stężeniach jonowych, pracuje bez przegrody porowatej, o ile zmniejszy się do minimum działanie kwasu na cynk przez należyte ortęcowanie cynku. Daje ono jednak bardzo zmienną siłę elektromotoryczną, ponieważ blaszka platynowa użyta, jako biegun dodatni, pokrywa się bańkami wodoru, a opór wewnętrzny ogniwa znacznie wzrasta. Polaryzacja (str. 281) wywołuje również zmniejszenie siły elektromotorycznej. Trudności te usuwa się i osiąga istotnie wielki wzrost  $E$ ., przez otoczenie dodatniej elektrody środkiem utleniającym, który zamienia wodór w wodę. Energja, jaką się w ten sposób otrzymuje, wynika nie tylko z działania kwasu na metal, ale i działanie silnego środka utleniającego na cynk. W *ogniwie Bunsena* dodatnią elektrodę stanowi blok węgla, otoczony stężonym kwasem azotowym. W *ogniwie chromowem* jest nią węgiel, otoczony kwasem chromowym. Oba te ogniwa dają  $E$ . 1,9 volt. W *ogniwie Leclanché'a* dodatnią elektrodę tworzy mieszanina węgla i dwutlenku manganu, a ciecz jest roztworem chlorku amonowego, z którego cynk wypiera wodór. Dwutlenek manganu jako ciało stałe utlenia wodór wolno i wobec tego ogniwo nie ulegając polaryzacji może być używane tylko przez kilka minut naraz.  $E$ . wynosi 1,48 volt. *Suche ogniwa* są tej samej natury, lecz zawierają ciało porowate (np. ziemię okrzemkową, str. 545), które zatrzymuje ciecz dzięki włoskowatości (o akumulatorach p. str. 768).



Ogniwo jest więc maszyną służącą do bezpośredniej zamiany energii chemicznej w elektryczną podobnie jak maszyna parowa, która cobywda w kilku stadjach zamienia energję chemiczną w mechaniczną. Ogniwo pracuje dzięki różnicy potencjałów między materiałami elektrod i ich otoczenia.

*Wzorcowe ogniwo Westona* składa się z elektrody rtęciowej w nasyconym roztworze siarczynu rtęciowego i elektrody kadmowej, zetkniętej z nasyconym roztworem siarczynu kadmowego. Woltaż tej kombinacji wynosilby przy normalnych stężeniach jonowych  $0,79 + 0,40 = 1,19$  wolt. W 20° ogniwo Westona posiada praktycznie 1,0183 wolt.

*Ogniwo wzorcowe Clark'a* zawiera zamiast kadmu cynk i roztwór siarczynu cynku zamiast kadmu. Kombinacja ta przy normalnych stężeniach jonowych dałaby  $0,79 + 0,76 = 1,76$  wolt. Z roztworami nasyconemi, których używa się w praktyce, daje ono 1,434 wolt.

**Elektroliza: potencjały rozkładu.** Gdy elektrolizuje się roztwór chlorku miedziowego, na elektrodach uwalnia się miedź i chlor. Po przerwaniu elektrolizy po pewnym czasie, przez wyłączenie baterji, i połączeniu obu drutów, zacznie płynąć prąd, zwany *polaryzacyjnym* (str. 281). Widocznie chlor i miedź, uwolnione na elektrodach i w ich otoczeniu, zamieniły całe urządzenie w ogniwo miedzi-chlorowe. Przyjmując normalne stężenia jonowe, znajdziemy, że E. prądu polaryzacyjnego wynosi  $1,35 - 0,34 = 1,01$  wolt. Ten właśnie przeciuprąd działa podczas całej elektrolizy. Aby go przewyciężyć i podtrzymać elektrolizę należy użyć E. conajmniej 1,01 wolta z baterji. Ta siła elektromotoryczna zwie się potencjałem rozkładowym chlorku miedziowego. Potencjały rozkładowe innych elektrolitów, w roztworach o stężeniu jonowem normalnem, student może sobie obliczyć z podanej wyżej tablicy.

**Rafinacja elektrolityczna.** Obecnie łatwiej można będzie zrozumieć elektrolityczny proces rafinacji miedzi (przeczytać str. 717). Obie elektrody sporządzone są z miedzi, a roztwór zawiera siarzyn miedziowy. Niema więc między płytami różnicy potencjałów; występować może conajwyżej bardzo mała, wywołana tem, że jedna płyta jest miedzią czystą, a druga nieczystą. Proces ten wymaga przeto bardzo małej E., potrzebnej jedynie do przewyciężenia wspomnianej wyżej różnicy i do poruszania jonów z odpowiednią szybkością między płytami (p. str. 282). Przy wysokim amperażu, mniej niż 0,5 wolta już wystarcza.

Co się tyczy samego *oczyszczania*, anoda z surowej miedzi, ulegająca zużyciu, zawiera oprócz miedzi małe ilości metali mniej aktywnych, jak srebro i złoto, i metali bardziej aktywnych, jak cynk. O ile chodziłoby o metale aktywniejsze, ogniwo (komora elektrolityczna) podobne jest do ogniwa, złożonego z cynku i siarczynu miedziowego (str. 759). Pracowałoby ono samo przez się, bez prądu zewnętrznego i samo wytwarzałoby istotnie prąd. Dlatego metale aktywne przechodzą w stan jonowy i wypierają jon miedziowy z roztworu. Z drugiej strony mniej aktywne metale wymagałyby do swej jonizacji



większej E. niż ta, której ogniwo dostarcza. Pozostają więc one, jako metale i opadają na dno komory elektrolitycznej (szlam) w miarę zużywania się anody z surowej miedzi.

*Ogniwa lokalne.* Nadmieniliśmy wyżej (str. 109, 230), że kontakt z drutem platynowym, lub obecność zanieczyszczeń (innych metali) w cynku przyspiesza działanie kwasu na cynk. Kawalki dwu metali zetknięte ze sobą tworzą *ogniwo lokalne*. Cynk i platyna w kwasie daje prąd, jak ogniwo krótko spięte. Cynk staje się ujemny, platyna dodatnia, i wodór uwalnia się na platynie. To ułatwia reakcję, ponieważ, jeśli platyna jest nieobecna, a wodór gazowy w bańkach uwalnia się na powierzchni cynku, powierzchnia ta częściowo tylko styka się z kwasem ( $H^+$ ) i w ten sposób wydzielanie wodoru odbywa się wolniej.

*Galwanizowane żelazo* jest również ogniwem lokalnym. Gdy pada nań deszcz (rozcieńczony kwas węglowy), cynk, jako metal bardziej aktywny, usiłuje przejść w stan jonowy (dając nierozpuszczalny węglan) i tworzy elektrodę ujemną. Żelazo, które nie tak łatwo ulega działaniu, staje się elektrodą dodatnią i pozostaje bierne. Węglan jednak tworzy na cynku ściśle przylegającą powłokę, a w ten sposób zużywa się niewiele tylko tego metalu, materiał jest przeto trwały. Z drugiej strony blacha żelazna bez powłoki cynkowej daje węglan żelazawy, który łatwo utlenia się na wodorotlenek żelazowy (zasłaba zasada, by utworzyć węglan). Ten ostatni tworzy kruchą porowatą warstwę, która nie chroni mechanicznie powierzchni przed dalszym działaniem i całe żelazo wkońcu się utlenia. Blacha biała (cyna na żelazie, ogniwo lokalne) nie ulega korozji, dopóki warstwa cyny jest wszędzie nienaruszona. Uszkodzona blacha biała rdzewieje szybko. Tu żelazo jest tym bardziej aktywnym metalem (str. 761) i tworzy ustawicznie węglan (żelazawy) i wodorotlenek, podczas gdy cyna nie ulega zmianom.

**Rdzewienie.** Przeczoza się naogół, że dwa czynniki określają *stopień* rdzewienia lub matowienia metalu. *Ceteris paribus* będzie ono zależało od stopnia aktywności danego metalu, ponieważ chodzi tu o działanie na powierzchnię wilgoci zawierającej kwas węglowy przy współdziałaniu tlenu, gdy metal nie uwalnia wodoru (np. miedź str. 709). Odnosi się to jednak tylko do początków działania. Fizyczne własności produktu rozstrzygają, czy rdzewienie ograniczy się do powierzchni, czy też posunie się głębiej. Magnez (str. 659) i żelazo (Rozdz. LI) dają węglany, a żelazo także kruchy, łuszczący się uwodniony tlenek. W obu przypadkach porowaty produkt więzi wilgoć i przyczynia się do dalszego rdzewienia. Glin jest bardziej aktywny, niż żelazo, lecz rogowaty, ściśle przylegający wodorotlenek, powstający z początku, chroni powierzchnię przed dalszym działaniem. To samo odnosi się do cynku i cyny.

**Ogniwo stężeniowe.** Jeśli dwa pręty metalu (np. srebra) umieści się w tym samym roztworze soli tego metalu (np. azotanu srebra  $AgNO_3$ ), niema wówczas różnicy potencjału, ponieważ stan obu elektrod jest pod każdym względem jednakowy. Jeśli jednak roztwór, otaczający jedną elektrodę, jest bardziej stężony, niż roztwór, otaczający drugą, powstaje różnica potencjału (ryc. 225). Dążności metalicznego srebra do utworzenia jonów są po obu stronach równe, lecz nierówne są dążności jonu-srebrowego do wydzielania się na elektrodach

(p. str. 760) i wobec tego, gdy obwód zostanie zamknięty, jony srebra wyładowują się na elektrodzie srebrnej, znajdującej się w roztworze bardziej stężonym, tworząc wydłużone kryształy srebra, a srebro z elektrody w rozcieńczonym roztworze, przechodzi równocześnie w tej samej ilości w stan jonowy.

Rycina 226 przedstawia proste doświadczenie wykładowe, gdzie stężony, gęstszy roztwór chlorku cynowego  $\text{SnCl}_2$  jest na dole, a bardziej rozcieńczony o mniejszej gęstości roztwór na górze. Pręt cynowy przechodzący przez obie warstwy tworzy jednocześnie dwie elektrody i połączenie. Jon-chlorowy wędruje przez roztwór w kierunku przeciwnym, niż jony cyny i w ten sposób przesuwają się w górę do roztworu rozcieńczonego, by zrównoważyć świeże jony cyny, które się ustawicznie tworzą. Zmiany te ustają, gdy tylko wyrównają się stężenia roztworów.

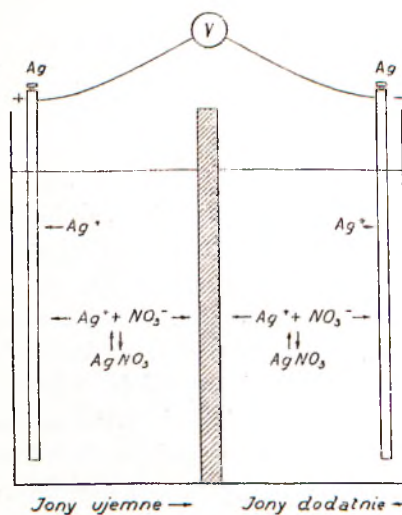
Wykazano w przypadku jonów jednowartościowych, że gdy stężenie jonowe w otoczeniu jednej elektrody jest dziesięć razy wyższe, niż w okolicy drugiej elektrody, E. w zwykłej temperaturze wynosi blisko 0,06 woltów. Sto



Ryc. 226.  
Ogniwo stężeniowe cynowe.

razy większe stężenie, daje 0,12 wolt, tysiąc razy większe 0,18 wolt i t. d. Dla dwuwartościowych jonów odpowiednie siły elektromotoryczne wynoszą połowę powyższych wartości; dla trójwartościowych jedną trzecią. Można więc użyć ogniwa stężeniowego do pomiaru *rozpuszczalności soli nierozpuszczalnych*. Tak np. trudno jest zmierzyć rozpuszczalność chlorku srebrnego zwykłą metodą (str. 176), ponieważ po odparowaniu roztworu pozostać może masa zanieczyszczeń, pochodzących z rozpuszczenia szkła, większa od masy rozpuszczonego chlorku srebra. Wobec tego bierzemy dwie elektrody srebrne, umieszczamy jedną z nich w normalnym roztworze azotanu srebra, drugą w nasyconym roztworze chlorku srebra (z nadmiarem ciała stałego), mierzymy różnicę potencjałów i obliczamy stosunek stężeń jonu-srebrnego w obydwu roztworach. Znając bezwzględną wartość stężenia roztworu azotanu srebrnego, możemy łatwo obliczyć wartość stężenia  $\text{Ag}^+$  w roztworze chlorku srebrnego. Ponieważ chlorek srebrny jest solą, jest on więc w tak rozcieńczonym roztworze (por. str. 309) bardzo mocno zjonizowany, wobec czego stężenie cząsteczkowe jonu-srebrnego jest praktycznie równe całkowitemu stężeniu cząsteczkowego srebra, a przeto i chlorku srebrnego w cieczy.

Ogniwo stężeniowe jest pouczające, ponieważ wykazuje, że następstwo



Jony ujemne — Jony dodatnie —

Ryc. 225.

Ogniwo stężeniowe ze srebrem.

metali w szeregu napięciowym zależy nie tylko od samego metalu, ale i od stężenia roztworu. Nastęstwo metali w szeregu napięciowym ulega zatem zmianom. Skrajny przykład spotkaliśmy niedawno. Cynk ruguje miedź z roztworu soli miedziowych (lub miedziawych); działanie to przebiega w każdym roztworze z wyjątkiem niezmiernie rozcieńczonego. Lecz roztwór, zawierający jon-cjanomiedzinowy  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  posiada właśnie to niezmiernie małe stężenie jonów miedzi, które odwraca skalę. Cynk więc nie będzie rugował miedzi z tego roztworu (str. 715). Naodwrot miedź rugować będzie cynk z roztworu soli cynkowej, zawierającej nadmiar cyjanku potasowego.

Ten stężeniowy czynnik ma tak wielkie znaczenie, że warto będzie rozpatrzyć powyższy przypadek z innego punktu widzenia, by wagę jego lepiej uwydatnić. Przypuśćmy, że bierzemy roztwór, który zawiera jednocześnie siarczan cynkowy i siarczan miedziowy, przy czym stężenia  $\text{Zn}^{++}$  i  $\text{Cu}^{++}$  są normalne (1 g równ. w litrze). Elektrolizujemy ten roztwór między elektrodami miedzianymi, stosując bardzo niską  $E$ . powiedzmy mniej, niż 0,5 wolt (str. 763). Co zajdzie na katodzie? Tak  $\text{Zn}^{++}$ , jak  $\text{Cu}^{++}$  zdążają ku niej, czy oba metale się wydzielą, a jeśli nie oba, to który z nich? Doświadczenie wykaze, że wydzielą się tylko miedź. Rzut oka na tablicę na str. 761 mówi nam, dlaczego tak się dzieje.  $\text{Zn}^{++}$  w roztworze normalnym wymaga na katodzie spadku potencjału o  $0,76 + 0,34 = 1,10$  wolta wyższego niż  $\text{Cu}^{++}$  w roztworze normalnym, aby przyłączyć elektrony i wydzielić się, jako wolny metal.  $\text{Zn}^{++}$  gromadzi się więc dokoła katody, lecz nie wydzielił się na niej.

Przypuśćmy jednak, że zatrzymując bez zmiany normalne stężenie  $\text{Zn}^{++}$ , zredukowaliśmy niezmiernie stężenie  $\text{Cu}^{++}$  przez dodanie do roztworu cyjanku potasowego, dzięki czemu prawie wszystkich  $\text{Cu}^{++}$  zamieniliśmy w niezmiernie trwałe jony zespolone  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ . Im mniej jest  $\text{Cu}^{++}$  w roztworze, tem trudniejsze jest jego wydzielenie (str. 760). Ilościowo potencjał wyładowania dla jonu dwuwartościowego wzrasta blisko o 0,03 wolt przy każdym dziesięciokrotnym zmniejszeniu stężenia. Redukując stężenie  $\text{Cu}^{++}$  dostatecznie, możemy wkońcu podnieść potencjał wyładowania  $\text{Cu}^{++}$  ponad ten, którego wymaga  $\text{Zn}^{++}$ . Elektroliza roztworu wymagać będzie zwiększenia naszej  $E$ . ponad pierwotne 0,5 wolta. Jeśli  $E$ . zwiększać będziemy stopniowo i zatrzymamy podwyższanie, skoro tylko poczną się coś dziać na katodzie, stwierdzimy, że osadzać się będzie nie miedź, lecz cynk.  $\text{Zn}^{++}$  o normalnym stężeniu posiada niższy potencjał wyładowania, niż  $\text{Cu}^{++}$  o niezmiernie niskim stężeniu, które obecnie w roztworze posiada (str. 715).

Operując stosunkami stężeń lub posilkując się jonami zespolonymi i tym podobnymi środkami, możemy tak pokierować elektrolizą, żeby zmusić każdy składnik, jaki sobie życzymy, do wydzielenia z roztworu lub każdą substancję, jaką pragniemy, do przejścia w stan rozpuszczalny. Na zasadzie tej oparto szereg procesów technicznych.

*Doświadczenie wykładowe.* Uderzającą ilustracją tego, jak czynnik stężeniowy wpływa na przebieg elektrolizy, otrzymać można, elektrolizując różne roztwory chlorku sodowego,

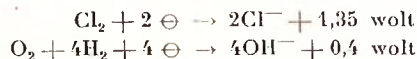


włączając przytem do obwodu takie opory, by spadek potencjału między elektrodami nie przewyższał zbytnio minimalnego potencjału rozkładowego (str. 763). W takich okolicznościach, bardzo rozcieńczony roztwór dawać będzie na anodzie praktycznie czysty tlen. W miarę wzrostu zawartości soli kuchennej, pojawiać się będzie obok tlenu chlor w coraz większej ilości. Stężony roztwór dawać będzie praktycznie czysty chlor. Na katodzie wydzielać się będzie wodór bez względu na stężenie.

Jak wyjaśnić te wyniki? Rozważymy najpierw zjawiska na katodzie. Jeśli jedynymi jonami obecnymi w roztworze są  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , dlaczego uwalnia się wodór zamiast sodu? Dawniej wyjaśniano to w ten sposób, że  $\text{Na}^+$  wyładowuje się na katodzie i że wolny metal reaguje bezpośrednio z wodą, dając  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}_2$ . Wyjaśnienie to nie może się utrzymać w świetle poprzednich ustępów. Chociaż stężenie  $\text{H}^+$  w roztworze chlorku sodowego jest stosunkowo małe ( $10^{-7} \text{N}$ ; takie jak w wodzie czystej), jednakże nawet przy stężeniu o wiele mniejszem, niż powyższe, potencjał wyładowania  $\text{H}^+$  byłby jeszcze znacznie niższy, niż  $\text{Na}^+$  przy stężeniu normalnem, jak to wynika z tablicy na str. 764.  $\text{Na}^+$  gromadzi się więc koło katody, lecz w zwykłych warunkach nie wyładowuje się nigdy.

Czy możemy zmusić  $\text{Na}^+$  do ustąpienia z roztworu? Tak, jeśli będziemy stosować woltaż znacznie przewyższający minimum, dużą gęstość prądu i katodę rtęciową. W warunkach tych powstaje na katodzie ortęć, która zawiera bardzo mało wolnego sodu, ponieważ przeważna część metalu związana jest z rtęcią. Opiera się na tem metoda Castner-Kellner'a wytwarzania wodorotlenku sodowego i potasowego (str. 578).

Jak wyjaśnić zjawiska na anodzie? Z drugiej tablicy na str. 918 wyprowadzamy następujące wartości:



Z danych powyższych wynika, że jonom  $\text{OH}^-$  jest o wiele łatwiej utracić elektron, niż jonom  $\text{Cl}^-$ ; potencjały wyładowania roztworów normalnych różnią się blisko o 1 wolt. Jeśli zatem początkowe stężenia obu jonów są małe (np. w bardzo rozcieńczonym roztworze  $\text{NaCl}$ ), będziemy otrzymywać przy elektrolizie praktycznie czysty tlen. Jeśli jednak zwiększymy stężenie  $\text{Cl}^-$ , osiągniemy punkt, w którym (zwłaszcza gdy prąd przechodzi już przez pewien czas) staje się równie łatwym wyładowanie  $\text{Cl}^-$ , jak wyładowanie  $\text{OH}^-$ . Otrzymujemy więc chlor zmieszany z tlenem na anodzie, zawartość chloru wzrasta, aż wreszcie przy stężonym roztworze  $\text{NaCl}$ , zacznie się wydzielać praktycznie czysty chlor.

Roztwory kwasów tlenowych, np. kwasu siarkowego, wykazują ślady rozkładu około 1,2 wolt, dzięki obecności jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Szybka elektroliza zaczyna się jednak dopiero wtedy, gdy E. M. F. osiągnie wartości rozkładowe dla  $\text{H}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz  $\text{H}^+$  i  $\text{HSO}_4^-$ , a mianowicie 1,96 wolt i 2,66 wolt. Ta obserwacja daje mimochodem odpowiedź na pytanie, czy przy tak zwanej »elektrolizie wody«, gdy użyty jest rozcieńczony kwas siarkowy, substancją, która ulega rozkładowi, jest woda czy też kwas. Otóż wyładowanie  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  przy 1,2 wolt jest bardzo nieznaczne z powodu niezmiernie małego stężenia  $\text{OH}^-$  w roztworze kwaśnym (około  $1 \times 10^{-14} \text{N}$  w normalnym kwasie), do stwierdzenia tego wyładowania potrzebaby lupy. Stosuje się więc stale bardziej energiczną reakcję, wynikającą z wyładowania  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HSO}_4^-$  przy użyciu 2—3 wolt.

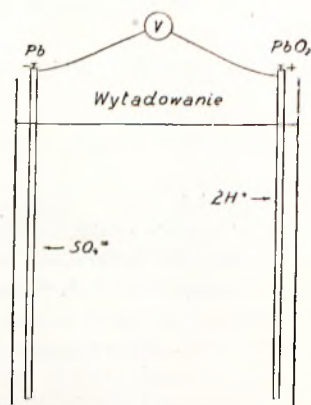
Z punktu widzenia przytoczonych wyżej faktów, najpoprawniej prawdopodobnie będzie powiedzieć, że gdy elektrolizujemy rozcieńczony kwas siarkowy, np. w doświadczeniu wykładowem, tlen uwalniany na anodzie, pochodzi głównie z wtórnej reakcji, wyładowanych anjonów z wodą (str. 278). Drobnny ułamek tlenu w takim doświadczeniu pochodzi wprost z elektrolizy wody, lecz działanie prądu jest zbyt słabe, by mogło być z odległości widzialne. Gdy z drugiej strony elektrolizowany roztwór zawiera sól sodową i wodór uwalnia się na katodzie, gaz ten musimy uważać, jako pochodzący głównie wprost z elektrolizy wody. Jednakże przy bardzo wysokiej E. M. F. i dostatecznej gęstości prądu wyładowuje się niewątpliwie w istocie jon-sodowy (p. wyżej) i w tym wypadku część uwalnianego wodoru pochodzi z reakcji metalu z wodą.



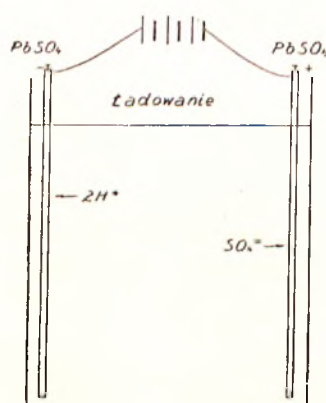
**Akumulatory.** Do zwykłych *akumulatorów ołowianych* używane są płyty z krat ołowianych. Otwory w tych kratkach napełnione są w jednej płycie delikatnie rozdrobnionym ołowiem, w drugiej dwutlenkiem ołowiu. One to i rozcieńczony kwas siarkowy stanowią w naładowanym akumulatorze substancje aktywne. Gdy akumulator służy, jako źródło prądu, jony  $\text{SO}_4^{=}$  dążą do płyty, wypełnionej ołowiem (ryc. 227) i zamieniają ołów w masę nierozpuszczalnego siarczanu ołowiowego:  $\text{SO}_4^{=} + \text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \ominus$ . Płyta staje się więc ujemnie naładowana. Równocześnie jony  $\text{H}^+$  poruszają się w stronę drugiej płyty i tam redukują wypełniający tę płytę dwutlenek ołowiu do jednotlenku:



Płyta ładuje się więc dodatnio i wskutek reakcji tlenku ołowiowego z kwasem siarkowym, wypełnia się podobnie, jak płyta ujemna siarczanem ołowiu. W ten sposób zużywa się w akumulatorze podczas jego wyladowania wiele kwasu siarkowego, dzięki czemu można stwierdzić bliskie wyczerpanie się akumula-



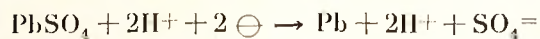
Ryc. 227. Akumulator ołowiany w użyciu.



Ryc. 228. Ładowanie akumulatora ołowianego.

tora, mierząc gęstość płynu akumulatorowego. E. M. F. akumulatora wynosi nieco więcej niż 2 wolty (dla stężeń normalnych E. M. F. wynosiłaby  $0,34 + 1,66$ , czyli ściśle 2 wolty, patrz tablicę na str. 761).

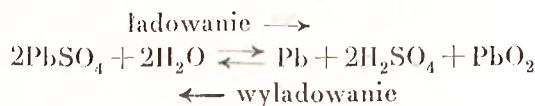
Akumulator można naładować, przepuszczając przez niego prąd o wysokim woltażu w kierunku przeciwnym (ryc. 228). Jony  $\text{H}^+$  są wtedy przyciągane przez płytę ujemną i tworzy się równoważna ilość jonów  $\text{SO}_4^{=}$  tak, że tylko ołów pozostaje:



Równocześnie jony  $\text{SO}_4^{=}$  przyciągane są przez płytę dodatnią i tworzą z obecnym tam siarczanem ołowiu siarczan ołowiowy:  $\text{SO}_4^{=} + \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2 \ominus$ . Ten ostatni, jako sól ołowiu czterowartościowego, ulega od razu hydrolizie (p. str. 746), a w ten sposób masa, wypełniająca tę płytę, zamienia się na dwutlenek ołowiu:  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tak więc obie płyty wracają do stanu, w którym się znajdowały przed wyladowaniem.

Ostatni szereg zmian zużywa energję, podczas gdy pierwszy uwalnia energję.

Oba szeregi zmian można ująć w jedno równanie:



W naładowanym *akumulatorze Edisona*, jedną płytę tworzy żelazo, druga zaś zawiera tlenek nikłowy  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Płynem akumulatorowym jest tu roztwór wodorotlenku potasowego. Gdy akumulator pracuje, tlenek nikłowy ulega redukcji do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , a żelazo utlenia się na  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Reakcja ta uwalnia energję:



Przy ładowaniu nikiel ulega ponownemu utlenieniu, a żelazo redukcji.

**Czynniki energii.** Widzieliśmy, że ilość danego zasobu energii elektrycznej wyraża się zapomocą dwóch czynników, *E*, i ilości elektryczności i że ciężar materiału, który pod wpływem tej energii ulega przemianie chemicznej jest proporcjonalny tylko do tego drugiego czynnika. Z drugiej strony pytanie, czy dany zasób energii może w ogóle wywołać daną przemianę chemiczną, zależy od wielkości pierwszego czynnika (str. 281). Całkowita ilość energii dostarczonej, nie wpłynie na wynik, jeśli *E* nie przekroczy pewnego minimum, które różni się w każdym indywidualnym wypadku. To samo odnosi się do innych postaci energii. Ilość każdej z nich można przedstawić iloczynem czynnika *natężenia*, przez czynnik *pojemności*. Wielkość pierwszego określa, czy energia może być przeniesiona lub przekształcona, czy nie. Energia cieplna, bez względu nato, jak wielki jest jej zapas, nie może nigdy przepływać ani też zamienić się w pracę, o ile źródło ciepła nie posiada temperatury (czynnik natężenia) wyższej, niż otoczenie. Źródło wody nie dostarczy pracy, o ile nie będzie połączone ze zbiornikiem na niższym poziomie. *Cisnienie* wody jest czynnikiem, który określa jej przydatność. *E* jest czynnikiem natężenia energii elektrycznej.

Możemy teraz przypuścić, że energję chemiczną można również wyrażać zapomocą dwóch czynników. Jeden z nich, czynnik pojemnościowy musi być proporcjonalny do ilości materiału, innemi słowy do liczby równoważników chemicznych. Drugim jest *potencjał chemiczny* (czynnik natężeniowy). Zmiany chemiczne, które nie zachodzą na małą skalę, nie występują, gdy użyje się więcej materiału, o ile względne ilości reagujących substancyj, oraz warunki nie ulegną zmianie<sup>1)</sup>. Przez cały czas rozważań nie przypisywaliśmy największego znaczenia czynnikom pojemnościowym. Zwracaliśmy zato uwagę na takie fakty, jak rugowanie bromu przez chlor, posiadający zatem wyższy potencjał energii chemicznej, jak redukowanie piasku magnezem, magnez jest więc aktywniej-

<sup>1)</sup> Zmiana stężenia jednak, jako zmiana warunku, wpłynie na aktywność, a tem samem zmieni potencjał chemiczny.

szym środkiem redukującym od wodoru, który nie redukuje piasku. Zwracaliśmy również uwagę na fakt, że kwas podchlorawy utlenia indygo, nie reagując z wolnym tlenem, a więc pierwszy jest silniejszym środkiem utleniającym. Porównując więc stopnie *aktywności*, próbowaliśmy określić względne potencjały chemiczne we wszystkich rodzajach substancyj. Niestety, obecny stan wiedzy pozwala na określenie ich w większości przypadków tylko zgrubsza.

**Zastosowania: pomiar aktywności.** Ponieważ pojemnościowy czynnik energii chemicznej proporcjonalny jest do liczby zamienionych równoważników, a czynnik pojemnościowy energii elektrycznej proporcjonalny jest również do tej samej wielkości (prawo Faraday'a), wobec tego natężeniowy czynnik energii chemicznej (potencjał chemiczny) w substancji, ulegającej przemianie, musi być proporcjonalny do odpowiedniego czynnika (E.) energii elektrycznej wytworzonej, gdy ta sama przemiana zachodzi w stosownem ogniwie. W ten sposób np. aktywność metali wyrażona w woltach (str. 761), wyraża dokładnie względne powinowactwo metali przynajmniej, gdy chodzi o reakcje jonowe. W istocie rzeczy wyraża ona w przybliżeniu także powinowactwo metali i w innych reakcjach. Dalej, jeśli użyjemy zamiast wody chlorowej (str. 759) innych środków utleniających i zmierzmy różnice potencjałów, będziemy mogli otrzymać liczby, przedstawiające względną aktywność różnych środków utleniających względem jonów, dających się utlenić. Różnice potencjałów, opisane wyżej, są zatem często daleko bardziej miarodajne, niż wyniki pomiarów termochemicznych, ponieważ ostatnie podają energję chemiczną w całości (w równoważnikach energii cieplnej), nie określając wartości czynników. Różnice potencjałów elektrycznych zbliżają się więc bardziej do wartości chemicznej aktywności, niż jakiegokolwiek inne posiadane przez nas.

Jak to już wyżej zauważyliśmy (str. 240), istnieje wiele substancyj, rozkład których wymagałby potencjału energii cieplnej niedostępnego, mimo rozległej skali temperatur, jaką rozporządzamy, sięgającej daleko poza 3500° w piecu elektrycznym. Z drugiej strony między substancjami, mogącemi po rozpuszczeniu lub stopieniu utworzyć elektrolit, mało jest takich, które nie dałyby się rozłożyć prądem o E., wynoszącej mniej, niż 10 wolt. Dlatego też nawet pierwiastki, dające najtrwalsze związki i najtrudniej się wyodosobniające, jak wapń i glin, można uwolnić nadzwyczaj łatwo metodami elektrycznymi.

Pogląd, według którego każdy rodzaj energii daje się wyrazić dwoma czynnikami, odgrywającemi różną rolę, pomaga do wyjaśnienia niektórych pojęć. Naprzykład jeden autor mówi: »Wartościowość jest postacią energii chemicznej«. Tymczasem wartościowość jest liczbą równoważników, zawartą w ciężarze atomowym. Jest to jedynie wartość współczynnika objętościowego energii, zawartej w ciężarze atomowym. Nie jest więc ona postacią energii, ponieważ nie obejmuje czynnika natężeniowego. W innem miejscu ten sam autor mówi: »Energja chemiczna jest identyczna z powinowactwem chemicznem«. Powinowactwo chemiczne jednego atomu sodu do jednego atomu chloru jest jednak takie samo, jak 23 kg jednego do 35,46 kg drugiego, choć ilość energii wytworzonej podczas łączenia się dwóch atomów jest niezmiernie mała w stosunku do ilości energii, wydzielonej w drugim przypadku. Powinowactwo chemiczne jest tylko natężeniowym czynnikiem energii,



musimy przeto znać także ilość materiału, (czynnik pojemnościowy), jeśli chcemy wiedzieć coś o ilości energii. Czternaście jest czynnikiem. Jeśli drugim czynnikiem są szpilki, ilość materiału jest wyszczególniona, lecz jest ona bardzo mała. Jeśli jednak drugim czynnikiem są słońce, wówczas ilość materji jest o wiele większa. Czternaście samo przez się nie daje wyobrażenia o ilości masy.

*Metody termochemicznej* (str. 238) można użyć w każdej przemianie chemicznej. Lecz ciepło reakcyj przedstawia wolną energję, a zatem aktywność tylko wówczas, gdy dokona się odpowiednich poprawek, uwzględniających np. różnicę między pojemnością cieplną produktów reakcji i substancyj wyjściowych, zmiany stężeń i t. p.

Do pomiaru *mocy kwasów* w rozcieńczonych roztworach służy, jak wspomniano kilka metod; w tym celu mierzy się: szybkość reakcji różnych kwasów z tym samym metalem (str. 116); przyspieszenie szybkości hydrolizy octanu etylowego (str. 645) i cukru trzcinowego (str. 619) pod wpływem różnych kwasów; ilości nierozpuszczalnych soli, np. siarczku cynkowego, które ulegną rozkładowi w różnych warunkach przy osiągnięciu przez układ równowagi; względny stopień hydrolizy soli różnych kwasów słabych (str. 386). Przewodnictwo elektryczne (str. 290, p. jednak str. 292), punkty wrzenia i zamarzania roztworów kwasów (str. 295-6), wkońcu potencjał jonu wodorowego w ogniwie stężeniowym (por. str. 765). W ostatnich metodach mierzy się metodą fizyczną tę samą wielkość, którą w innych metodach wyznacza się sposobami chemicznymi, a mianowicie dążność do jonizacji, od której zależy aktywność kwasów (str. 294, patrz także str. 316).

Pomiar *mocy zasad* możemy oprzeć na: względnych szybkościach zmydlenia estrów różnemi zasadami (str. 642); względnym stopniu hydrolizy soli różnych słabych zasad (str. 386); metodach przewodnictwa, metodach pomiaru punktów wrzenia i krzepnięcia, oraz na metodzie potencjału elektrodowego, jak przy kwasach.

Do mierzenia względnych *aktywności metali i niemetalu* mamy: pojedyncze różnice potencjału (str. 761); a dla pierwszych jeszcze szybkości reakcyj różnych metali z tym samym kwasem (str. 116).

Do mierzenia względnych *aktywności reakcyj odwracalnych* mamy: szybkości, z jakimi reakcje odbywają się w warunkach podobnych.

Do pomiaru względnych aktywności *reakcyj przeciwnie skierowanych w przemianach odwracalnych*, mamy: stężenia materiałów w stanie równowagi (str. 249). Względną aktywność w *przemianach odwracalnych pod różnemi warunkami* określać można także przez porównanie stężeń w jednym doświadczeniu, w stanie równowagi, ze stężeniami w innem doświadczeniu (por. str. 251).

Do pomiaru względnej *mocy środków utleniających i redukujących* mamy: różnice potencjałów ogni, urządzonych na wzór ogni Bunsen'a i Leclanche'a (str. 762, p. także str. 756).

Jeśli rozważymy całość zjawisk, musimy uznać, że naukowe badania, odnoszące się do ilości materiałów, osiągnęły znacznie wyższy poziom dokładności



i ogarnęły w wyższym stopniu dziedzinę wiedzy, niż badanie względnej aktywności. W ciągu kilku ubiegłych lat, także i w tym drugim kierunku dokonał się jednak istotny postęp.

*Ćwiczenia.* 1. Przedstawić schematycznie następujące ogniwa, wybierając starannie stosowne, nieczynne substancje, do uzupełnienia urządzenia: (a) woda chlorowa i glin; (b) woda chlorowa i chlorek żelazawy; (c) cynk i rozcieńczony kwas bromowodorowy; (d) woda chlorowa i jodek potasowy.

2. Obliczyć E. każdego z powyższych ogniw dla roztworów normalnych.

3. Jakie będą potencjały rozkładowe roztworów następujących substancyj, jeśli przyjmiemy N stężenia jonów: (a) chlorek manganowy; (b) jodowodór; (c) bromek żelazawy; (d) chlorek sodowy (uwalnia się wodór)?

4. Ile cynku musi ulec jonizacji w ciągu godziny w ogniwie, aby wytworzyć prąd o natężeniu 5 amperów? Na jak długo wystarczyłoby 500 g cynku do utrzymania tego prądu?

5. Dlaczego w ogniwie cynk-brom (str. 757) elektroda cynkowa nazywa się anoda, choć jest naładowana ujemnie względem platyny?

6. Jaki wpływ wywrze się na E. ogniwa, przedstawionego na ryc. 222, jeśli do roztworu dodamy w nadmiarze stężonego wodorotlenku amonowego: (a) po lewej stronie; (b) po prawej stronie? Sformułować wyjaśnienie w postaci równań jonowych.

7. Naszkicować ogniwo reakcji syntezy, stosując magnez jako jeden biegun, oraz roztwór chloru w okolicy drugiego bieguna. Które metale mogłyby, a które nie mogłyby tworzyć drugiego bieguna w takim ogniwie? Jakich soli możnaby użyć, a jakich nie możnaby użyć do sporządzenia roztworu przewodzącego? Opisać szczegółowo działanie ogniwa. Jeśli po pewnym czasie stężenie  $Mg^{++}$  w okolicy pierwszego bieguna będzie N i stężenie  $Cl^{-}$  w okolicy drugiego bieguna również N, jaka będzie E. ogniwa?

8. Naszkicować ogniwo z reakcją rugowania, stosując kadm jako jeden biegun, a przy drugim biegunie roztwór azotanu srebra. Podać odpowiedzi na te same pytania, co w ćwiczeniu 7, wprowadzając odpowiednie podstawienia.

9. Naszkicować ogniwo dla utlenienia, stosując w okolicach elektrod kwas solny i roztwór nadmanganianu potasu. Odpowiedzieć na te same pytania, co w ćwiczeniu 7, wprowadzając odpowiednie podstawienia.

10. Naszkicować ogniwo stężeniowe, stosując w okolicy jednej elektrody roztwór normalny azotanu srebra, a nasycony roztwór jodku srebrowego (z nadmiarem ciała stałego) w okolicy drugiej elektrody. Odpowiedzieć na te same pytania, co w ćwiczeniu 7, wprowadzając potrzebne podstawienia (p. także ćwiczenie 11 niżej).

11. Nasycony roztwór jodku srebrowego w  $18^{\circ}$  jest  $1 \times 10^{-8}$  normalny. Przy tak niezmiernym rozcieńczeniu, jonizacja jest praktycznie całkowita. Jaka jest E. ogniwa stężeniowego w ćwiczeniu 10?

12. Wyjaśnić szczegółowo, dlaczego złoto reaguje z wodą królewską, choć jego normalny potencjał elektrodowy jest o wiele niższy, niż wodoru.

13. Jakie są potencjały rozkładowe roztworów następujących substancji: (a) bromku kadmowego; (b) kwasu bromowego; (c) jodku kadmowego; (d) chlorku niklowego? Przyjąć normalne stężenia jonów.

14. Dlaczego dodanie kilku kropli azotanu srebra przyspiesza działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego na nikiel.

15. Opisać szczegółowo, w jaki sposób można oznaczyć rozpuszczalność bromku srebrowego w wodzie.

16. Jakie reakcje zachodzą: (a) na anodzie, (b) na katodzie akumulatora Edisona? Zastosować metodę jonowo-elektronową do analizy równań na str. 768.

---

## ROZDZIAŁ XLIX.

### ARSEN, ANTYMON, BIZMUT.

Rodzina ta jest blisko spokrewniona z pierwiastkami fosforem i azotem, poprzedzającymi ją w kolumnie układu okresowego. Czytając przeto ten rozdział należy ustawicznie wracać do chemii odpowiednich związków fosforu. Ogólne porównanie pierwiastków *arsenu* (As, c. at. 74,96), *antymonu* (Sb, c. at. 121,77) i *bismutu* (Bi, c. at. 209,9) ze sobą i dwoma pierwiastkami, wymienionymi wyżej, podamy na str. 784. Tu wystarczy powiedzieć, że arsen tworzy głównie kwasy, a zatem uważany jest ogólnie za niemetal, podczas gdy antymon daje jednocześnie kwasy i zasady, bismut wreszcie głównie zasady. Każdy z trzech pierwiastków daje jeden szereg związków, w którym jest trójwartościowy i drugi, w którym jest pięciowartościowy. Żaden z nich w stanie wolnym nie ruguje wodoru z rozcieńczonych kwasów.

#### ARSEN As.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Arsen tworzy z wodorem związek  $\text{AsH}_3$ , daje kilka pochodnych chlorowcowych  $\text{AsX}_3$ , które pod wpływem wody ulegają hydrolizie. Tlenki jego i wodorotlenki są kwasowe. Nie tworzy siarczanów, azotanów, węglanów i innych soli. Ważne są jego siarczki zespolone. Wszystkie rozpuszczalne związki arsenu są bardzo *trujące*.

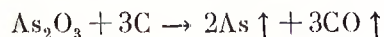
W wielu naturalnych siarczkach, jak piryt  $\text{FeS}_2$  i blenda cynkowa  $\text{ZnS}$ , siarka została częściowo zastąpiona przez arsen, który pełni tu funkcję pierwiastka dwuwartościowego.

**Występowanie i otrzymywanie.** Arsen znajduje się w przyrodzie w stanie rodzimym, występuje także z wieloma metalami, szczególnie w *arsenopirycie*  $\text{FeAsS}$ . Dwa siarczki, *auripigment*  $\text{As}_2\text{S}_3$  i *realgar*  $\text{As}_2\text{S}_2$ , oraz *arszenik*  $\text{As}_2\text{O}_3$  występują rzadziej.

Pierwiastek otrzymuje się albo z materiału rodzimego, albo przez ogrzewanie arsenopiryty:  $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$ . Podczas prażenia rud siarczkowych



metali, zawierających często arsen, tworzy się przez utlenienie ostatniego trójtlenek arsenu i gromadzi się w kanałach piecowych w postaci pyłu. Destylując ten pył z węglem, otrzymuje się wolny arsen:



**Własności i zastosowanie.** Pierwiastek w stanie wolnym jest barwy stalowoszarej, posiada wygląd metaliczny i postać krystaliczną. Srebrzysty połysk na świeżej powierzchni szybko matowieje. Przy ogrzewaniu para jego osiąga ciśnienie 760 mm poniżej punktu topnienia tak, że metal sublimuje przed stopieniem się. Przy nagłym ochłodzeniu pary, otrzymuje się odmianę żółtą, mniej trwałą, rozpuszczalną w dwusiarczku węglowym, fosforyzującą na powietrzu i wogóle podobną do białego fosforu.

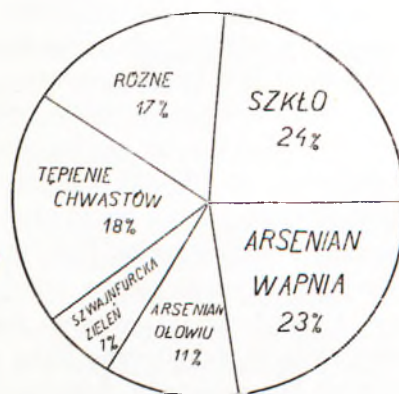
Gęstość pary, mierzona w 644°, daje 308,4 jako ciężar M. V. (22,4 l w 0° i 760 mm). Ciężar arsenu, łączący się z gramo-atomem (35,46 g) chloru, wynosi 25 g. Ilość trzy razy od ostatniej większa czyli 75 g, przedstawia najmniejszy ciężar, znajdujący w M. V. lotnych związków arsenu, została przeto przyjęta, jako ciężar atomowy (str. 168). Ponieważ 308,4 równa się w przybliżeniu  $4 \times 75 (= 300)$ , wzór pary arsenu w 644° jest więc  $\text{As}_4$ . W 1700° wzór jest  $\text{As}_2$  (por. str. 170).

Wolny pierwiastek spala się na powietrzu, dając dym stałego trójtlenku  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Łączy się bezpośrednio z chlorowcami, siarką i wieloma metalami. Przy gotowaniu z kwasem azotowym, wodą chlorową i innymi silnymi środkami utleniającymi (str. 355), arsen utlenia się podobnie do fosforu i daje kwas arsenowy  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Przy wyrobie *śrutu* dodaje się do ołowiu około 0,5% arsenu. Potem puszcza się stopiony ołów przez rodzaj sita, umieszczonego na szczycie wieży. Dzięki obecności arsenu, który podobnie, jak inne rozpuszczone substancje, (str. 190) obniża punkt krzepnięcia rozpuszczalnika (ołowiu), opóźnia się krzepnięcie ołowiu i krople przyjmują kształt doskonale kulisty. Na dole wieży krople wpadają do wody i tam stygną. Obecność arsenu podwyższa także twardość śrutu tak, że staje się on odporniejszy na odkształcenia przy wybuchu ładunku.

Związków arsenu używa się (p. ryc. 229) w hutach szklanych, także do wyrobu płynów do rozpylania (głównie arsenian wapniowy), służących do tępienia chwastów i owadów, do mycia bydła i owiec, i konserwowania skór. Roczne zużycie w Stanach Zjednoczonych wynosi około 24000 ton rocznie.

**Arsenowódz (arseniak)  $\text{AsH}_3$ .** Substancja ta odpowiada składem amonjakowi i fosforjakowi, i niektóre ze sposobów jej otrzymania są analogiczne ze stosowa-



Ryc. 229.  
Rozdział arsenu w przemyśle.

nemi przy tamtych substancjach. Tak np., gdy stopimy arsen z cynkiem w takim stosunku, by mógł utworzyć się *arsenek cynku*  $Zn_3As_2$ , i podziałamy na ten produkt rozcieńczonym kwasem solnym, otrzymamy wynik podobny do działania wodą lub rozcieńczonymi kwasami na fosforek wapnia. Arsenowódór wywiązuje się jako gaz:



Arsenjak tworzy się także, gdy dodamy chlorku arsenu  $AsCl_3$  lub kwasu arsenawego do mieszaniny cynku i kwasu solnego, umieszczonej w kolbie wydzielczej:



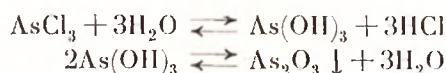
Metoda ta nie daje oczywiście czystego arsenjaku, ponieważ w gazie przeważa wodór. Jeśli jednak przepuścimy mieszaninę gazową przez  $U$ —rurkę, zanurzoną do ciepłego powietrza, arseniak skrapla się (p. wrz. —  $55^\circ$ ) na bezbarwną ciecz (p. top. —  $119^\circ$ ).

Arsenjak pali się niebieskawym płomieniem, wytwarzając wodę i dymy trójtlenku arsenu:  $2AsH_3 + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + As_2O_3$ . Ta sama substancja powstaje przy paleniu się mieszaniny arsenjaku i wodoru, wytworzonej w sposób, wyżej opisany. Ponieważ arseniak łatwo rozkłada się podczas ogrzewania na składniki (por. str. 498), wewnątrz takiego płomienia wodorowego zawiera parę wolnego arsenu. Powstający podczas palenia arsen można skondensować na dnie, włożonej do płomienia porcelanowej miseczki, w postaci nalotu brunatnawego, o wyglądzie metalicznym. Nawet wówczas, gdy do materiałów, zawartych w kolbie reakcyjnej, doda się tylko śladów związku arsenu, otrzymany nalot jest bardzo wyraźny. Na tem zachowaniu się arsenowych związków polega niezmiernie czuła reakcja rozpoznawcza (*próba Marsha*), pozwalająca wykryć arsen w każdej postaci. Tylko związki antymonu dają zjawiska podobne (p. str. 780). Wykonując próbę, łączymy kolbę reakcyjną z rurką z trzdnociwego szkła i ogrzewamy w miejscach, położonych blisko kolby, płomieniem bunsenowskim. Przy takim postępowaniu arsen osadza się w postaci ciemnego, lśniącego (lustra arsenowego) pierścienia, tuż za miejscem ogrzewaniem. Do wytwarzania wodoru musi być użyty cynk bardzo czysty, zwykły bowiem zawiera dostateczne ilości arsenu, by wywołać powstanie nalotu metalicznego bez osobnego dodawania związku arsenowego. Z tego względu należy właściwą próbę poprzedzić próbą ślepa, wykonaną przy użyciu tych samych odczynników i w ten sposób zabezpieczyć się przed możliwością dostania arsenu z któregoś z odczynników. Arsen łatwiej można wykryć, niż jakąś inną truciznę, która może być użyta w małych ilościach.

Arsenjak jest niezmiernie *trujący* i wdychiwanie nawet drobnych ilości wywołuje fatalne skutki. Podczas wojny stosowano pewne organiczne pochodne arsenjaku, jako gazy pobudzające do kichania (p. str. 703). Arsenjak różni się od amonjaku w większym jeszcze stopniu, niż fosfor, ponieważ nie tylko nie reaguje z wodą i kwasami, lecz nie łączy się bezpośrednio nawet z chlorowodorami.

Związki arsenu z chlorowcami. Należy tu ciekły *trójfluorek*  $\text{AsF}_3$ , dalej *pięćfluorek*, który może być otrzymany tylko w postaci podwójnego związku z fluorkiem potasowym, ciekły *trójchlorek*  $\text{AsCl}_3$ , stały *trójbromek*  $\text{AsBr}_3$  i stały *trójjodek*  $\text{AsI}_3$ .

*Trójchlorek*  $\text{AsCl}_3$ , dający się łatwo wytworzyć podczas przepuszczenia chloru gazowego przez naczynie, zawierające arsen, jest cieczą bezbarwną, wrzącą w  $130^\circ$ . Zmieszany z wodą zamienia się odrazu w biały, prawie nierozpuszczalny trójtlenek. Reakcja ta podobna jest poniekąd do reakcji wody z odpowiednim związkiem fosforu (str. 203), lecz kwas arsenowy traci w przeważnej części wodę i tworzy nierozpuszczalny trójtlenek:



Reakcja ta różni się jednak wyraźnie od tamtej, gdyż *jest odwracalna* i trójtlenek arsenu reaguje z kwasem solnym, dając roztwór chlorku arsenowego (p. str. 563). Gdy roztwór ten będziemy gotowali, chlorek arsenawy ulatniać się będzie z chlorowodorem (p. wrz.  $110^\circ$ , por. str. 505). Na tem oparto metodę oddzielenia arsenu od innych substancyj.

**Tlenki arsenu.** *Trójtlenek arsenu*  $\text{As}_2\text{O}_3$ , znany jako arsenik, powstaje przy spalaniu arsenu w powietrzu i podczas prażenia rud, zawierających arsen (str. 774). Oczyszcza się go przez sublimację pyłu kanałowego z cylindrycznych naczyń. W górnych częściach naczyń osadza się czysty trójtlenek w postaci szklistej. Przechodzi z wolna ze stanu bezpostaciowego w zwykłą odmianę krystaliczną. Jego gęstość pary wskazuje na ciężar cząsteczkowy  $\text{As}_4\text{O}_6$ , lecz prostszy wzór wyraża wystarczająco jego chemiczne własności.

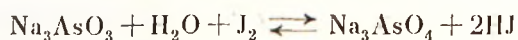
Traktowany wodą trójtlenek rozpuszcza się nieznacznie (1,8 : 100 w  $20^\circ$ ), tworząc kwas arsenawy w myśl drugiego z równań (p. wyżej), czytanego w kierunku odwrotnym. Odmiana bezpostaciowa, mniej trwała, jest jak zwykle łatwiej rozpuszczalna. Rozpuszczalność w wodzie wrzącej jest o wiele większa (11,5:100), lecz równowaga ustala się bardzo wolno. Trójtlenek wytwarza ze stężonym kwasem siarkowym siarczan o składzie dość złożonym, co dowodzi zasadowych własności trójtlenku, lecz siarczan ten rozpada się pod wpływem wody na trójtlenek i kwas siarkowy. Przy ogrzewaniu w rurce z węglem, tlenek arsenu ulega redukcji (p. str. 775), a na zimniejszych częściach rurki tuż poza płomieniem osadza się wolny arsen, będący jak wiemy, substancją lotną. Trójtlenek jest silną trucizną, ponieważ przechodzi w organizmie stopniowo do roztworu, wytwarzając kwas arsenawy. Dawka śmiertelna wynosi 0,06 — 0,18 g, lecz »zjadacze arsenu« są na nią niewrażliwi i mogą zażyć dawkę cztery razy większą, bez złych skutków.

*Pięciotlenek*  $\text{As}_2\text{O}_5$  jest białą krystaliczną substancją, powstającą przy ogrzewaniu kwasu arsenowego:  $2\text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ogrzany mocniej traci część tlenu i przechodzi w trójtlenek. Ze względu na tę nietrwałość nie można go otrzymywać przez bezpośrednie łączenie się tlenu z trójtlenkiem, jak w przypadku fosforu.



**Kwasy arsenu.** Gdy na wolny arsen lub tlenek arsenawy działać będziemy stężonym kwasem azotowym, lub chlorem i wodą, powstanie *kwasy ortoarsenowy*  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Kwas ten wydziela się w postaci białych, rozplywających się kryształów, o składzie  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Znane są sole tego kwasu, tudzież kwasu pyroarsenowego  $\text{H}_4\text{AsO}_7$  i metarsenowego  $\text{HAsO}_3$ , odpowiadające kwasom fosforowym (str. 501). Te dwa ostatnie kwasy nie są jednak znane w stanie wolnym. Menzies wykazał, że jedynym kwasem, dającym się otrzymać przy suszeniu półwodzianu kwasu arsenowego w  $100^\circ$ , jest kwas o składzie  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  ( $= 5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ ). Kwas ten, mocniej ogrzany, traci wodę i zamienia się w pięciotlenek  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Przy kwasach fosforowych zupełne usunięcie wody przez samo ogrzewanie jest niemożliwe (p. str. 501). Czekoladowobronzowy *ortoarsenian srebrowy*  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  i biały  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  są podobnie, do odpowiednich fosforanów, nierozpuszczalne w wodzie.

*Kwas arsenawy*  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , podobnie do kwasu siarkowego i węglowego, traci wodę, gdy usiłujemy go wydzielić z roztworu wodnego i daje bezwodnik, t. j. trójtlenek arsenu. *Arseniny potasowy i sodowy*  $\text{K}_3\text{AsO}_3$  i  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  można otrzymać, działając na trójtlenek arsenu wodorotlenkami alkalicznymi. Są one w wodzie mocno zhydrolizowane. Arseniny metali ciężkich, nierozpuszczalne w wodzie otrzymać można przez strącenie. Zielen szwajfurka i zielen Scheele'go (str. 716), są arseninami miedzi. Trujące działanie tapet, malowanych temi farbami, powodują, jak się zdaje, lotne organiczne związki arsenu, tworzące się pod działaniem pyłu. W przypadkach otrucia się białym arsenikiem, daje się jako odtrutkę świeżo strącony wodorotlenek żelazowy (lub ten sam związek w postaci zawiesiny koloidalnej), lub wodorotlenek magnezu, ponieważ wytwarzają one, reagując z kwasem arsenawym, nierozpuszczalne arseniny. Sole kwasu arsenawego ulegają łatwo utlenieniu, przechodząc w arseniany. W analizie miareczkowej stosuje się np. działanie mianowanego roztworu jodu na arsenin sodowy:



**Siarczki arsenu.** Znane są trzy siarczki arsenu  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  i  $\text{As}_2\text{S}_2$ . Pierwszy *pięciosiarczek arsenowy*  $\text{As}_2\text{S}_5$ , otrzymuje się w postaci żółtego proszku przy rozkładzie siarkoarsenianów (p. str. 745), lub przez wprowadzenie siarkowodoru do roztworu kwasu arsenowego w stężonym kwasie solnym. Z reakcji tej wynika, że w roztworze obecny jest jon  $\text{As}^{+++++}$ , powstający z  $\text{AsCl}_5$ .

*Siarczek arsenawy*  $\text{As}_2\text{S}_3$  występuje w przyrodzie, jako auripigment i używany był dawniej, jako żółta farba. Wyraz arsen wyprowadza się z greckiej nazwy tego mineralu (*ἀρσενίζον*). Siarczek ten otrzymuje się jako osad cytrynowożółty, przy wprowadzaniu siarkowodoru do wodnego roztworu chlorku arsenawego.

Gdy wprowadzamy siarkowodor do wodnego roztworu kwasu arsenawego, tworzy się siarczek, pozostający w *zawiesinie koloidalnej*. Jest to koloid, naładowany ujemnie (str. 652). Ścina się on po dodaniu roztworów soli, przy-

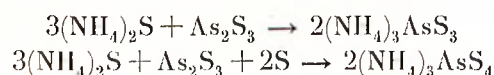
czem wystarczają tem niższe stężenia, im wyższa jest wartościowość dodatniego jonu soli (0,05 molarny KCl, 0,0007 M. BaCl<sub>2</sub>, 0,00009 M. AlCl<sub>3</sub>).

*Realgar* As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> jest naturalnym siarczkiem barwy czerwonobrunatnej; wytwarza się także przez sublimację mieszaniny arsenopirytu z pirytem:

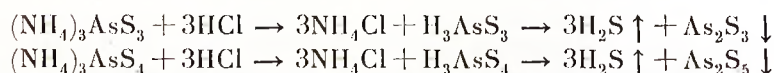


Spala się w tlenie na trójtlenek arsenu i dwutlenek siarki. Używa się go w mieszaninie z azotanem potasowym i siarką do wyrobu »ogni bengalskich«.

**Siarkoarseniny i siarkoarseniany.** Siarczki arsenu reagują z roztworami siareczków alkalicznych podobnie do siareczków cyny (str. 745), dając rozpuszczalne, zespolone siarczki. Siareczek arsenawy daje z berbarwnym siarczkiem amonowym siarkoarsenin amonowy, a z żółtym siarczkiem, siarkoarsenian amonowy;



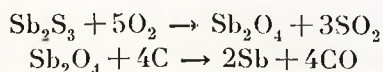
Z tworzenia się tych rozpuszczalnych związków korzysta się w analizie (p. Rozdz. LIH). *Prustył* jest naturalnym siarkoarseninem srebra. Siarkosole ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów i dają wolne kwasy: siarkoarsenawy wzgl. siarkoarsenowy. Te siarkokwasy rozpadają się jednak odrazu na siarkowodór gazowy i siarczki arsenu w postaci żółtych osadów:



#### ANTYMON Sb.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Antymon podobnie, jak arsen, tworzy wodortlenek SbH<sub>3</sub> i związki z chlorowcami typu SbX<sub>3</sub> i SbX<sub>5</sub>. Związki z chlorowcami, woda hydrolizuje częściowo. Tlenek Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest jednocześnie zasadowy i słabokwaśny (amfoteryczny), a tlenek Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest kwaśny. Składem swych związków zbliża się antymon do arsenu, daje jednak ponadto sole, jak Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wyprowadzające się z tlenku Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daje też podobnie jak arsen, zespolone siarczki.

**Występowanie i otrzymywanie.** Antymon występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Najwięcej jednak otrzymuje się go z czarnego trójsiarczku Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> antymonitu, występującego na Węgrzech, w Chinach i Japonji. Mineral ten tworzy lśniące kryształy słupkowate, w układzie rombowym. Rodzimy antymonit praży się w powietrzu, by usunąć siarkę, a powstały biały tlenek, miesza się węglem i redukuje przez mocne ogrzewanie:



Drugi sposób polega na stopieniu z żelazem antymonitu, przyczem tworzy się siarczek żelazawy i wolny antymon:



Stopiony siarczek żelazawy (gęstość 4,8) pływa po stopionym antymonie (gęstość 6,5), a ponieważ substancje te nie mieszają się ze sobą, łatwo je więc oddzielić.

Światowa produkcja antymonu wynosiła w 1924 w przybliżeniu 20000 ton.

**Własności.** Antymon jest metalem białym, krystalicznym, topiącym się w 630° (p. wrz. 1380°). Jest kruchy i łatwo daje się sproszkować. Para w 1640° posiada gęstość, odpowiadającą wzorowi  $\text{Sb}_2$ , podczas gdy w temperaturach niższych istnieje  $\text{Sb}_4$ . Antymonu *używa się* do wyrobu stopów, np. metalu na czeionki i płyty stereotypowe, i metalu brytyjskiego (p. str. 742). Stopy antymonu rozszerzają się przy krzepnięciu, dając dzięki temu wyjątkowo ostre odlewy.

Antymon łączy się z chlorowcami bezpośrednio. Na powietrzu na zimno nie utlenia się, lecz ogrzany pali się, tworząc trójtlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  lub ilenek wyższy  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Ogrzany z kwasem azotowym daje trójtlenek i z pewną trudnością kwas antymonowy  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ . Ogrzany ze stężonym kwasem siarkowym tworzy siarczan  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Antymonjak  $\text{SbH}_3$ .** Antymonjak (antymonowodór)  $\text{SbH}_3$  tworzy się pod działaniem cynku i kwasu solnego na rozpuszczalne związki antymonu. Działając rozcieńczonym zimnym kwasem solnym na stop antymonu z magnezem (1:2), można otrzymać mieszaninę wodoru i antymonjaku, zawierającego 11,5% objętościowych ostatniego. Oddziela się go przez oziębienie ciekłym powietrzem (p. wrz. — 17°, p. top. — 88°). Antymonjak rozkłada się łatwiej niż arsenjak i wytwarza nalot antymonu na parownicze porcelanowej, trzymanej w płomieniu antymonjaku. Zachowanie to podobne jest pod każdym względem do zachowania się arsenjaku (str. 776).

Naloty arsenu lub antymonu, otrzymane na białej parownicze w próbie Marsh'a (str. 776) odróżnić można łatwo kilkoma sposobami. Naloty arsenowe mają odcień brązowy, są lśniące i lotne. Naloty antymonowe są czarne, matowe jak sadza i nie ulatniają się w płomieniu bunsenowskim. Naloty arsenowe rozpuszczają się w świeżym roztworze wapna bielącego, wytwarzając chlorek wapniowy i kwas arsenowy, podczas gdy naloty antymonowe nie ulegają temu działaniu. Z drugiej strony arsenowe naloty ulegają z trudnością działaniu żółtego siarczku amonowego, antymonowe natomiast rozpuszczają się wówczas łatwo, wytwarzając siarkoantymonian amonu. Inną jeszcze różnicę znaleziono między arsenjakiem i antymonjakiem w działaniu ich na roztwór azotanu srebra. Antymonjak strąca antymonek srebra  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ , nie pozostawiając antymonu w roztworze. Arsenjak przeciwnie strąca srebro metaliczne, przyczem kwas arsenawy pozostaje w roztworze.



Związki chlorowcowe antymonu. Tu należą *trójchlorek*  $\text{SbCl}_3$ , *pięciochlorek*  $\text{SbCl}_5$ , *trójbromek*  $\text{SbBr}_3$ , *trójjodek*  $\text{SbI}_3$ , *trójfluorek*  $\text{SbF}_3$  i *pięciofluorek*  $\text{SbF}_5$ .

*Trójchlorek antymonu*  $\text{SbCl}_3$  otrzymuje się przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków. Tworzy on wielkie, miękkie kryształy (p. top.  $73^\circ$ , p. wrz.  $223^\circ$ ); zwany bywa często „masłem antymonowem”. Z małą ilością wody daje białą, nierozpuszczalną zasadową sól, tlenochlorek antymonu:



Z większą ilością wody, znaczna część chloru ulega usunięciu i powstaje  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  ( $= 2\text{SbOCl} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Przy gotowaniu z wodą tworzy się wkońcu tlenek. Rozkład nie jest całkowity, dopóki obecny jest kwas solny. Reakcja może więc odwrócić się tak, że po dodaniu kwasu solnego do mieszaniny tworzy się nanowo klarowny roztwór trójchlorku. Zmniejszając ponownie stężenie kwasu przez rozcieńczenie wodą, otrzymamy znowu osad tlenochlorku.

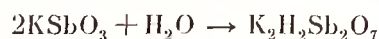
*Pięciochlorek* (p. top. —  $6^\circ$ , p. wrz.  $140^\circ$ ) tworzy się przy przepuszczeniu chloru nad trójchlorkiem. Jest to ciecz, silnie dymiąca na powietrzu, ulegająca pod wpływem wilgoci hydrolizie.

**Tlenki antymonu.** Znane są trzy tlenki: trójtlenek antymonu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , pięciotlenek antymonu  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  i tlenek pośredni  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Trójtlenek  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (gęstość pary odpowiada  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ), otrzymuje się przez utlenienie antymonu kwasem azotowym lub spalenie antymonu przy ograniczonym dostępie tlenu. Jest białą substancją, nierozpuszczalną w wodzie. Posiada charakter przeważnie zasadowy, reaguje z wieloma kwasami, dając sole antymonu. Reaguje także z alkalicami, dając rozpuszczalne *antymoniny*. *Pięciotlenek*  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  jest żółta, bezpostaciową substancją, otrzymywaną przez ogrzewanie kwasu antymonowego. Łączy się on tylko z zasadami na sole, jest więc wyłącznie kwasowy. *Czterotlenek*  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  tworzy się przy ogrzewaniu antymonu lub trójtlenku antymonu w nadmiarze tlenu. Jest on najtrwalszym ze wszystkich trzech tlenków. Nie jest ani kwasowy, ani zasadowy i można go uważać (por. str. 749), za antymonian antymonu ( $\text{SbSbO}_4$ ).

Uwodniony trójtlenek  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  otrzymać można, jako biały osad, dodając rozcieńczonego kwasu siarkowego do winianu antymonylu (p. niżej). Jest to związek nierozpuszczalny i łatwo traci wodę, przechodząc w trójtlenek.

**Sole antymonu.** *Azotan*  $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$  i *siarczan*  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  otrzymuje się, działając kwasem azotowym wzgl. siarkowym na trójtlenek. Ulegają one hydrolizie, dając sole zasadowe jak  $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ , które podobnie do  $\text{SbOCl}$ , wyprowadza się z wodorotlenku  $\text{SbO}(\text{OH})$ . Przy ogrzewaniu trójtlenku z roztworem kwasnego winianu potasowego  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  tworzy się zasadowa sól  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , zwana *emetykiem*. Jest to substancja biała, krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie, stosowana w medycynie. Jednowartościowa grupa  $\text{SbO}^I$  zwie się *antymonylem*, a wymienione wyżej związki noszą często nazwy soli antymonylu, np. siarczan antymonylu i t. p.

**Kwas antymonowy.** Przy energicznym utlenianiu antymonu kwasem azotowym lub rozkładzie pięciochlorku wodą, otrzymuje się białą nierozpuszczalną substancję o przybliżonym składzie  $H_3SbO_4$ . Substancja ta reaguje z wodorotlenkiem potasowym i przechodzi do roztworu. Lecz sole otrzymane, wywodzą się z kwasu pyroantymonowego i metaantymonowego. Jeśli np. stopi się antymon z saletrą, tworzy się *antymonian potasowy*  $KSbO_3$ . Sól ta przy rozpuszczeniu przyłącza wodę, tworząc roztwór *kwaśnego pyroantymonianu potasowego*:



Jeśli roztworu tej soli dodamy do stężonego roztworu soli sodowej, wydziela się *kwaśny pyroantymonian sodowy*  $Na_2H_2Sb_2O_7$ , związek, będący prawie jedyną trudnorozpuszczalną solą sodową (p. str. 594). Tworzy się także przy bezpośrednim działaniu wodorotlenku sodowego na kwas antymonowy.

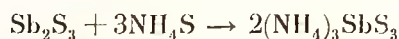
**Siarczki antymonu.** Są dwa siarczki, trójsiarczek  $Sb_2S_3$  i pięciosiarczek  $Sb_2S_5$ . *Trójsiarczek*  $Sb_2S_3$  występuje w przyrodzie, jako czarny krystaliczny antymonit. Pod działaniem siarkowodoru na roztwory soli antymonu wydziela się trójsiarczek w postaci pomarańczowego proszku, nabierającego jednak po stopieniu barwę antymonitu:



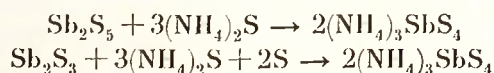
Reakcja ta odwraca się pod działaniem stężonego kwasu solnego, wobec czego trójsiarczek antymonu podobnie do siarczku kadmowego, może być strącony tylko w obecności rozcieńzonego kwasu (p. str. 665).

*Pięciosiarczek*  $Sb_2S_5$  otrzymuje się przez rozkład siarkoantymonianów (p. niżej). Z wyglądu podobny do trójsiarczku rozkłada się przy ogrzewaniu bardzo łatwo na trójsiarczek i siarkę. Używa się go do wulkanizacji kauczuku.

**Siarkoantymoniny i siarkoantymoniany.** Zachowanie się siarczków antymonu względem roztworów siarczków alkalicznych jest bardzo podobne do zachowania się siarczków arsenu (str. 779). Trójsiarczek rozpuszcza się w bezbarwnym siarczku amonowym z trudnością, tworząc nietrwały rozpuszczalny siarkoantymonin amonowy:



Przy użyciu pięciosiarczku antymonu lub żółtego siarczku amonowego reakcja przebiega łatwiej. Pozostaje wówczas rozpuszczalny siarkoantymonian amonowy:



Najlepiej znaną substancją z tej grupy jest sól Schlippe'go  $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ . Pyrargiryt  $Ag_3SbS_3$  (str. 726), jest naturalnym siarkoantymoninem srebra.

Po dodaniu kwasów do roztworów siarkoantymonianów, uwolniony kwas siarkoantymonowy rozkłada się. Strąca się przytem pięciosiarczek antymonu (p. pod arsen, str. 779).

## BIZMUT Bi.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Bizmut nie tworzy związków z wodorem. Jego związki z chlorowcami są typu  $\text{BiX}_3$  i ulegają hydrolizie, tworząc sole zasadowe. Tlenek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jest zasadowy, a tlenek  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , który tworzy nietrwałe bizmutany, jest słabokwaśny. Bizmut daje węglan, azotan, siarczan, fosforan i inne sole, w których występuje jako pierwiastek trójwartościowy. Nie tworzy rozpuszczalnych zespolonych siareczków.

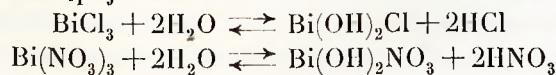
**Występowanie i własności.** Bizmut występuje w przyrodzie w stanie rodzimym, oraz poczęści jako trójtlenek  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i trójsiarczek  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Jest metalem lśniącem, kruchym, o czerwonawem zabarwieniu (p. top.  $271^\circ$ ). Bizmut należy do nielicznych substancyj, które przy krzepnięciu rozszerzają się, wobec czego kryształy są lżejsze w  $271^\circ$  od cieczy. Para jego w  $1600 - 1700^\circ$  posiada gęstość cokolwiek mniejszą, niżby to odpowiadało wzorowi  $\text{Bi}_3$ .

Mieszanie bizmutu z metalami topią się w temperaturach niższych, niż metale oddzielnie wzięte. Jest to nowa ilustracja faktu, że roztwór topi się w temperaturze niższej, niż czysty rozpuszczalnik (str. 189). Tak np. *metal Wood'a*, zawierający bizmutu (p. top.  $271^\circ$ ) 4 części, ołowiu (p. top.  $327^\circ$ ) 2 części, cyny (p. top.  $232^\circ$ ) 1 część i kadmu (p. top.  $321^\circ$ ) 1 część, topi się w  $60,5^\circ$ , a więc znacznie poniżej punktu wrzenia wody. Stopy takie stosowane są na czopy do urządzeń gaszących i do stalowych drzwi pożarowych. Gdy temperatura się podniesie w razie pożaru, stop topi się, wypływa woda, a drzwi pożarowe zamykają się. Czopy bezpieczeństwa przy kotłach, wyrabiane z podobnego, lecz trudniej topliwego stopu, topią się, gdy skutkiem popsucia się wentyla bezpieczeństwa, ciśnienie pary, a temsamem i temperatura, przekroczy dopuszczalną granicę. W ten sam sposób zachowują się one, gdy woda w kotle jest zbyt niska i metalowa ściana nad wodą ogrzeje się zbyt mocno.

Bizmut nie traci na powietrzu połysku. Ogrzany silnie, spala się na trójtlenek. Z chlorowcami tworzy *fluorek*  $\text{BiF}_3$ , *bromek*  $\text{BiBr}_3$  i *jodek*  $\text{BiJ}_3$ . Przy działaniu kwasów tlenowych na metal lub jakichkolwiek kwasów na tlenek, powstają sole bizmutu.

**Związki bizmutu.** Obok zasadowego *trójtlenku*  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , otrzymywanego jako żółty proszek, przez bezpośrednie utlenienie metalu lub wyprażenie azotanu i słabo kwaśnego *pięciotlenku*  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , znane są jeszcze dwa inne tlenki —  $\text{BiO}$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ . Żaden z nich jednak nie jest ani kwaśny, ani zasadowy.

Sole trójwartościowego bizmutu, dają przy rozpuszczeniu w wodzie, podobnie, jak sole antymonu, nierozpuszczalne sole zasadowe. Ponieważ reakcje te są odwracalne, sole zasadowe ulegają ponownemu rozpuszczeniu po dodaniu nadmiaru kwasu. W przypadku *chloroku*  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i *azotanu*  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zachodzą reakcje następujące:





Pierwszy z tych wytworów traci przy suszeniu cząsteczkę wody, dając *tlenochlorek*  $\text{BiOCl}$ . Tlenoazotan bizmutu  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  bywa stosowany w medycynie, przy leczeniu pewnych rodzajów niestrawności, pod nazwą »bismuthum subnitricum«. Wchodzi on również często w skład pudrów kosmetycznych.

Brunatnoczarny, nierozpuszczalny *trójsiarczek*  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  otrzymać można przez bezpośrednie łączenie się pierwiastków, lub przez strącenie siarkowodorem. Siarczek ten nie ulega działaniu roztworów siarczku amonowego lub potasowego. Różni się zatem wyraźnie swym zachowaniem od siarczków arsenu i antymonu.

#### RODZINA JAKO CAŁOŚĆ.

Gdy porównamy pierwiastki tej rodziny, zaczynając od azotu (choć jest on luźniej spokrewniony z resztą pierwiastków, niż reszta ich między sobą), znajdziemy podziwu godną ilustrację ogólnych zasad, rządzących układem okresowym.

Pierwiastki, w miarę wzrostu ciężarów atomowych, objawiają stopniowe zmiany własności fizycznych. Azot jest gazem, który po odpowiednim ochłodzeniu staje się białym ciałem stałym, fosfor jest ciałem stałym, barwy białej lub czerwonej, arsen, antymon i bizmut posiadają wygląd metaliczny. Pierwszy łączy się bezpośrednio z wodorem, następne trzy dają wodorki, a ostatni nie łączy się wogóle z wodorem. Wodorek azotu (amonjak) łączy się z wodą dając zasadę, inne natomiast wodorki nie wykazują takiej dążności. Amonjak łączy się z wszystkimi kwasami, nie wyłączając chlorowcowodorowych, wytwarzając sole; fosforjak łączy się tylko z chlorowcowodorami; reszta nie łączy się wogóle z kwasami. Co się tyczy ich własności metalicznych w znaczeniu chemicznym, azot i fosfor nie tworzą samoistnych jonów dodatnich, nie wytwarzają przeto soli. Arsen wytwarza trójwartościowy jon dodatni, który spotykamy w roztworach, lecz tylko jego związków chlorowcowych. Arsen nie tworzy normalnych siarczanów, azotanów lub innych soli. Antymon i bizmut dają trójwartościowe jony dodatnie; siarczany, azotany i t. d. antymonu, ulegają jednak łatwo rozkładowi pod wpływem wody, z wydzieleniem wodorotlenku. Z drugiej strony sole bizmutu niełatwo dają z wodą czysty wodorotlenek, aczkolwiek ulegają łatwo hydrolizie na sole zasadowe.

Związki chlorowcowe azotu i fosforu ulegają zupełnej hydrolizie i nie mogą istnieć wogóle w obecności wody, gdyby nawet użyto kwasu chlorowcowego w nadmiarze. Związki chlorowcowe arsenu ulegają również hydrolizie pod wpływem zimnej wody, lecz istnieją w roztworze w obecności nadmiaru kwasów. Związki chlorowcowe antymonu i bizmutu ulegają pod wpływem zimnej wody hydrolizie niecałkowicie.

Każdy z pierwiastków tej grupy daje trójtlenek i pięciotlenek. Tlenki azotu są kwasowe i stanowią bezwodniki kwasu azotowego. Trójtlenek i pięciotlenek fosforu są bezwodnikami kwasów. Trójtlenek arsenu jest zasadowy względem kwasów chlorowcowodorowych i jest pierwszym tlenkiem zasadowym, spotkanym w tej grupie. Pięciotlenek jednak jest kwasowy. Trójtlenek anty-

monu jest głównie zasadowy, jakkolwiek także słabo kwasowy. Pięciotlenek antymonu jest kwasowy. Trójtlenek bizmutu jest wyłącznie zasadowy, a jego pięciotlenek jest wyłącznie kwasowy choć w bardzo małym stopniu.

Ta charakterystyka, którą możnaby łatwo rozszerzyć, wystarcza do wykazania, że układ okresowy ułatwia nam w wysokim stopniu systematyczny opis grup chemicznych.

**Reakcje analityczne arsenu, antymonu i bizmutu.** Jonami, z którymi spotykamy się najczęściej, są  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{AsO}_4^{=}$  i  $\text{AsO}_3^{=}$ . Pierwsze trzy dają z siarkowodorem zabarwione siarczki, nie ulegają działaniu rozcieńczonych kwasów. Siarczki arsenu i antymonu można oddzielić od siarczku bizmutu przez rozpuszczenie w żółtym siarczku amonowym. Jon arsenianów  $\text{AsO}_4^{=}$  wykrywa się na podstawie jego reakcji z solami srebra i wytwarzania  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ , natomiast jon arseninowy  $\text{AsO}_3^{=}$  na podstawie jego zdolności redukujących. Próba Marsh'a (str. 776) umożliwia stwierdzenie obecności śladów związków arsenu i antymonu. Tlenowe związki arsenu przy ogrzewaniu z węglem, dają lotny nalot arsenu o wyglądzie metalicznym.

#### WANAD, NIOB, TANTAL.

Te trzy pierwiastki zajmują lewą stronę szóstej kolumny układu okresowego (str. 420). Wszystkie trzy są rzadkie, lecz *wanad* jest nieco bardziej rozpowszechniony, niż dwa pozostałe. Znajduje się on w związkach o złożonym składzie. Związki te przy ogrzewaniu z sodą i azotanem sodowym wytwarzają *metawanadan sodowy*  $\text{NaVO}_3$ , który można następnie wyługować wodą. Po dodaniu do takiego roztworu chlorku amonowego, wydziela się w żółtych kryształach metawanadan amonowy  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , który jest trudniej rozpuszczalny w roztworach soli amonowych, niż w czystej wodzie (por. str. 674). Przy ogrzaniu tej soli powstaje *bezwodnik wanadowy*  $\text{V}_2\text{O}_5$  w postaci żółtawo-czerwonego proszku. Tlenek ten reaguje z zasadami, dając wanadany, z których najtrwalsze są metawanadany. Wanad tworzy kilka *chlorków* jak  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  i pięć *tlenków*  $\text{V}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Pierwiastek ma własności bardzo słabo zasadowe i daje tylko kilka nietrwałych soli. Żelazowanad, stop z żelazem, służy do wyrobu stali wanadowej (p. Rozdz. II).

*Niob* (czyli kolumb), odkryty i nazwany kolumbem przez Hatchetta (1801) i *tantal* posiadają własności podobnie do wanadu, słabozasadowe, a głównymi ich związkami są niobiany i tantalany.

*Ćwiczenia.* 1. Jak można wyjaśnić fakt, że ciężar cząsteczkowy arsenu w  $644^\circ$  nie wynosi ściśle 300 i dlaczego nie przyjęto za ciężar atomowy arsenu wartości  $308,4 \div 4$ ?

2. Jakiego produktu należałoby się spodziewać przy reakcji arsenjaku ze stężonym kwasem azotowym?

3. Sformułować szereg przemian, zachodzących podczas rozpuszczania trój-

tlenku arsenu i przy reakcji, powstałego tu kwasu arsenawego, z kwasem solnym (por. str. 387).

4. Jakie jest w pełni znaczenie faktu, że z roztworu kwasu arsenowego w kwasie solnym, można siarkowodorem stracić pięciosiarczek arsenu? Ułożyć równanie.

5. Do jakiej grupy przemian chemicznych należą reakcje siarczku arsenawego i trojsiarczku antymonu z żółtym siarczkiem amonowym?

6. Skonstruować równania, przedstawiające reakcję: (a) stężonego kwasu siarkowego z antymonem, (b) arsenu z wodą chlorową, (c) antymonu z żółtym siarczkiem amonowym, (d) azotanu srebra z antymonjakiem, (e) wodorotlenku potasowego z trójtlenkiem arsenu, (f) stężonego kwasu azotowego z antymonem, (g) kwasów z siarkoantymonianem amonowym.

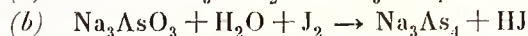
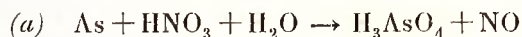
7. Jak możnaby otrzymać sól Schlippego?

8. Jaka objętość zajmie 74,96 g pary arsenu pod ciśnieniem jednej atmosfery (a) w 644°, (b) w 1700°? Przyjąć wzory  $As_4$  wzgl.  $As_2$ .

9. Ile arsenu trzeba do otrzymania 1000 kg arsenianu wapniowego?

10. Jaka jest procentowa zawartość arsenu w zieleni szwajnfurckiej (str. 716), jeśli posiada ona wzór  $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$ ? Jaka będzie chemiczna nazwa tej substancji? Jakiego to rodzaju sól? Jaka posiada ona zawartość procentową miedzi?

11. Uzgodnić następujące równania metodą jonowo-elektronową?





## ROZDZIAŁ I.

### CHROM I MANGAN.

Do rodziny *chromu* (Cr, c. at. 52,0), należą jeszcze *molibden* (Mo, c. at. 96,0), *wolfram* (W, c. at. 184,0) i *uran* (U, c. at. 238,2) i zajmują lewą stronę siódmej kolumny układu okresowego, wraz z rodziną siarki po prawej stronie.

**Stosunki chemiczne rodziny.** Rysy wspólne tych czterech pierwiastków upodabniają je bardzo do pierwiastków, sąsiadujących z nimi po prawej stronie kolumny. Tlenki o składzie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  i  $\text{UO}_3$ , są podobnie, jak  $\text{SO}_3$ , bezwodnikami kwasów i świadczą, że pierwiastki te są sześciowartościowe. Kwasy typu  $\text{H}_2\text{XO}_4$ , np. kwas chromowy  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , odpowiadają kwasowi siarkowemu, a sole tych kwasów podobne są do siarczanów. Tak np. chromian sodowy  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  jest izomorficzny z solą glauberską (str. 182), a chromian potasowy  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  z siarczanem potasowym.

Prócz chromianów chrom tworzy również dwa zasadowe wodorotlenki  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  i  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , z których wyprowadza się liczne sole chromawe ( $\text{Cr}^{++}$ ) i chromowe ( $\text{Cr}^{+++}$ ). Uran tworzy dwutlenek  $\text{UO}_2$ , któremu odpowiadają sole uranawe np.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ , lecz najlepiej znanymi solami tego metalu są sole zasadowe, pochodzące od tlenku  $\text{UO}_3$ . Posiadają one postać  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Molibden i wolfram nie tworzą tlenków zasadowych.

#### CHROM Cr.

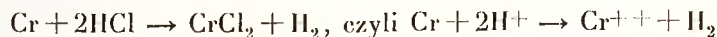
**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Chrom daje cztery szeregi związków, przeważnie zabarwionych (gr. *χρῶμα* = barwa). *Chromiany* wywodzą się z kwasu chromowego  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , który jednak jest nietrwały i pozostawia po odparowaniu roztworu bezwodnik  $\text{CrO}_3$ . Tlenek i wodorotlenek chromu trójwartościowego,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  są słabo zasadowe i jeszcze słabiej kwasowe. Istnieją wprawdzie *sole chromowe*, jak  $\text{CrCl}_3$  i  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , ulegające nieco hydrolizie, lecz niema ani węglanu, ani siarczku chromowego, które byłyby trwale wobec wody. Związkami, w których wodorotlenek chromowy występuje jako kwas,

są *chrominy*, wywodzące się z mniej uwodnionego tlenku  $\text{CrO}(\text{OH})$ . Chromin potasowy  $\text{K}_2\text{CrO}_2$  ulega jednak hydrolizie łatwiej, niż cynka potasowy lub glinian potasowy. *Sole chromawe* jak  $\text{CrCl}_2$  i  $\text{CrSO}_4$  odpowiadają wodorotlenkowi chromawemu  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , w którym chrom jest dwuwartościowy. Ten wodorotlenek jest wyraźniej zasadowy, niż wodorotlenek chromowy i tworzy węglan oraz siarczek, dające się strącić z roztworu wodnego. Sole chromawe ulegają łatwo utlenieniu na powietrzu, podobnie do soli cynawych i żelazowych (p. Rozdz. LI).

**Występowanie i otrzymywanie.** Głównym minerałem, zawierającym chrom jest *żelaziak chromowy (chromit)*, który jest chrominem żelazawym  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ . Kopie się go głównie w Kalifornji, Rodezji i Nowej Kaledonji. Produkcja St. Zjedn. w r. 1918, wywołana potrzebami wojennymi, przekroczyła 80000 ton. W r. 1924 natomiast spadła poniżej 300 ton. Chrom występuje w przyrodzie także jako *krokoit*  $\text{PbCrO}_4$ , chromian ołowiawy; w nim właśnie Vauguelin wykrył chrom w r. 1797. Metaliczny chrom otrzymać można łatwo przez redukcję tlenku opilkami glinowymi metodą Goldschmidta (str. 686).

**Własności fizyczne i chemiczne.** Chrom jest metalem białym, krystalicznym, bardzo twardym (p. top.  $1615^{\circ}$ ). W powietrzu nie utlenia się, ogrzany jednak w tlenie spala się, dając zielony tlenek chromowy  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Istnieje, jak się zdaje, w dwóch stanach, aktywnym i biernym. Stosunek między temi stanami nie jest jeszcze całkiem jasny. Próbką chromu, otrzymana metodą Goldschmidta lub zanurzona do kwasu azotowego staje się bierna i nie ruguje wodoru z kwasu solnego. Po ogrzaniu z kwasem solnym, zaczyna reagować i zachowuje się tak, jak metal, stojący w szeregu napięciowym między cynkiem i kadmem. Pozostawiony na powietrzu chrom staje się bierny nanowo.

Cyna i żelazo wytwarzają z kwasem solnym chlorek cynawy wzgl. żelazawy, ponieważ wyższe chlorki, gdyby były obecne uległyby redukcji pod działaniem rugowanego wodoru. Z tej samej przyczyny chrom daje z kwasem solnym chlorek chromawy, a nie chromowy:

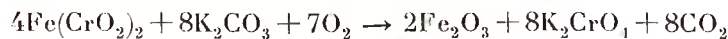


Chromu (3%) dodaje się do stali, aby zwiększyć jej twardość. Stal, zawierająca chrom wraz z niklem, służy na *plyty pancerne* i pociski do przebijania takich płyt. Stopy, złożone wyłącznie z metali aktywnych, nie ulegają niemal zupełnie działaniu nawet wrzących kwasów, o ile zawierają chrom (np. 60% Cr, 36% Fe, 4% Mo, 0%C). Stal nierdzewiczająca zawiera 12 — 14% Cr.

#### POCHODNE KWASU CHROMOWEGO.

**Chromian potasowy  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .** Sól tę, sól sodową i odpowiednie dwuchromiany (p. niżej) wyrabia się bezpośrednio z żelaziaka chromowego. Sole te stanowią punkt wyjścia przy otrzymywaniu innych związków chromu. Delikatnie zmie-

loną rudę, miesza się z potażem i kamieniem wapiennym i praży. Wapień służy głównie do rozpuhlenia całej masy i w ten sposób ułatwia dostęp tlenu atmosferycznego, co w przeciwnym razie, wobec łatwej topliwości związków potasowych, byłoby znacznie utrudnione:



Żelazo utlenia się na tlenek żelazowy, a chrom przechodzi ze stanu tlenku chromowego w chromicie ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) w stan bezwodnika chromowego w chromianie potasowym ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ ). Na stop działa się gorącym roztworem siarczanu potasowego, który reaguje z utworzonym ubocznie chromianem wapniowym, dając nierozpuszczalny siarczan wapniowy

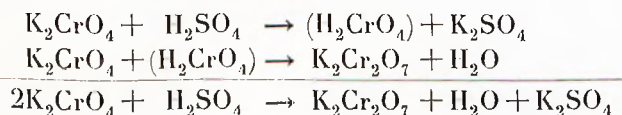


cały zaś chromian potasowy przechodzi do roztworu.

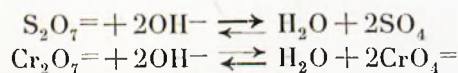
Chromian potasowy ma barwę bladeżółtą; tworzy bezwodne, rombowe kryształy, podobnie do siarczanu potasowego i bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie (61 : 100 w 10°).

*Chromian sodowy*  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  wyrabia się, używając w procesie wyżej opisanym sody zamiast potażu.

**Dwuchromiany.** Jeśli się zmiesza siarczan potasowy z równoważnikową ilością kwasu siarkowego i odparuje, otrzyma się kwaśny siarczan potasowy:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4$ . Sucha sól kwaśna traci podczas ogrzewania wodę (str. 405), dając pyrosiarczan (dwusiarczan):  $2\text{KHSO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , który po rozpuszczeniu przechodzi odrazu w siarczan kwaśny, innymi słowy, druga z powyższych reakcyj, ulega wobec wody natychmiastowemu odwróceniu. Można by obecnie oczekiwać, że analogicznie zachowywać się będzie chromian potasowy i że po dodaniu jakiegoś kwasu, uwolniony w ten sposób kwas chromowy utworzy kwaśny chromian (np.  $\text{KHCrO}_4$ ). Kwaśne chromiany nie są jednak znane i zamiast nich tworzą się pyrochromiany lub dwuchromiany z odszczepieniem wody. Innymi słowy, druga z powyższych reakcyj nie przebiega w przypadku chromianów w sposób dostrzegalnie odwracalny mimo obecności wody:



Biorąc pod uwagę jony, widzimy, że jon  $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$  jest nietrwały wobec wody i reaguje z jonami  $\text{OH}^-$ , w niej zawartemi, dając wodę i jon-siarczanowy, natomiast  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  trwałe jest wobec wody i tworzy się od działania wody na jon-chromianowy:



Po dodaniu zatem kwasu siarkowego do surowego roztworu chromianu, otrzymanego z chromitu, dostaje się dwuchromian potasowy. Krystalizuje



on po oziębieniu cieczy, a ług pokrystaliczny, zawierający siarczan potasowy i niewydzielony jeszcze dwuchromian, służy do ekstrakcji nowej porcji stopu. Ponieważ dwuchromiany są o wiele trudniej rozpuszczalne, niż chromiany, krystalizują z roztworów mniej stężonych, a przeto mogą być otrzymane w stanie czystszy. Dlatego w przemysłowej praktyce wyciągi stopów chromiano-nych przerabia się zawsze na dwuchromiany.

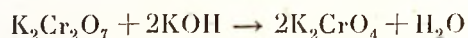
*Dwuchromian potasowy*  $K_2Cr_2O_7$  krystalizuje w niesymetrycznych tabliczkach barwy pomarańczowej. Rozpuszczalność jego w wodzie wynosi 8:100 w  $10^\circ$ , a 12,5:100 w  $20^\circ$ . Dwuchromian sodowy  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$  tworzy kryształy, również czerwonawe, o rozpuszczalności 109:100 w  $15^\circ$ . Sól ta jest dziś tańsza, niż dwuchromian potasowy, wyrugowała go więc w przemyśle (por. str. 583).

Działając na chromiany większymi ilościami wolnego kwasu, otrzymuje się jeszcze inne wielochromiany. Tak np. chromian amonowy, pod działaniem zwiększających się ilości kwasu azotowego, daje najpierw dwuchromian,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ , który można także pisać  $(NH_4)_2CrO_4 \cdot CrO_3$ , trójchromian  $(NH_4)_2CrO_4 \cdot 2CrO_3$ , a nawet czterochromian  $(NH_4)_2CrO_4 \cdot 3CrO_3$ ; wszystko to są substancje krystaliczne, barwy czerwonej.

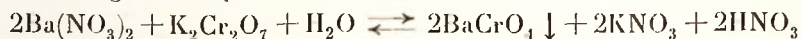
**Własności chemiczne dwuchromianów.** 1. Po dodaniu stężonego kwasu siarkowego do dwuchromianu (lub chromianu) wydziela się w czerwonych igłach *bezwodnik chromowy*  $CrO_3$ :



2. Aczkolwiek dwuchromian pozbawiony jest wodoru, ma on zasadniczo naturę kwaśnej soli tak, jak  $SbOCl$  mimo braku wodorotlenku jest właściwie solą zasadową. Dlatego po dodaniu wodorotlenku potasowego do roztworu dwuchromianu potasowego, powstaje chromian potasowy:



3. Po dodaniu dwuchromianu potasowego do roztworu soli metalu, którego chromian jest nierozpuszczalny, strąca się chromian, a nie dwuchromian. Pochodzi to stąd, że w roztworze dwuchromianu obecne jest zawsze nieco jonu-wodorowego i  $CrO_4^{=}$ :



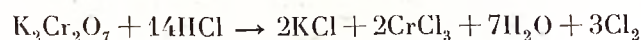
Będąc zasadniczo solą kwaśną, dwuchromian wytwarza sól i kwas tak, jak to czyni każda kwaśna sól. Naprzykład:



4. Dwuchromian potasowy i sodowy topią się przy ogrzewaniu, a w białym żarze ulegają rozkładowi, dając chromian, tlenek chromowy i wolny tlen. Aby ułożyć równanie musimy pamiętać, że każdy dwuchromian, np.  $K_2Cr_2O_7$ , można napisać w postaci  $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$ , a  $CrO_3$  rozkładać się będzie następująco:  $4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$ . Otrzymamy więc równanie:

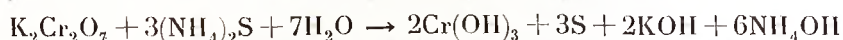


5. Dwuchromiany zmieszane z wolnemi kwasami, stanowią potężne środki utleniające, ze względu na dążność do tworzenia soli chromowych. Gdy użyje się stężonego kwasu solnego, kwas ten ulegnie utlenieniu (p. str. 215, 359):



Jeśli zastosujemy kwas siarkowy, musi być obecna substancja, podlegająca utlenieniu, jak np. siarkowódór (por. str. 383), kwas siarkawy, lub alkohol, żeby dwuchromian mógł ulec redukcji. Tego rodzaju reakcji używa się w praktyce do wytwarzania soli chromowych, oraz do utleniania, jak w przypadku wytwarzania aldehydu octowego (str. 529) z alkoholu, lub w ogniwie chromowym.

6. Jeśli użyjemy substancji, która nie tylko może się utlenić, ale jest również aktywnym środkiem redukującym, redukcja dwuchromianu może zajść także w nieobecności kwasu. Jeśli np. ogrzejemy dwuchromian z siarczkiem amonowym utworzy się wodorotlenek chromowy i wolna siarka:



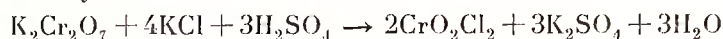
**Zastosowanie dwuchromianów.** Jeśli środek redukujący jest mniej czynny, przemiana może się odbyć również pod wpływem światła. Jeśli np. papier okryty żelatyną, zawierającą rozpuszczalny chromian lub dwuchromian, wystawimy po wysuszeniu na działanie światła, powstawać będzie skutkiem redukcji tlenek chromu i łączyć się będzie z żelatyną. Wytwór tej ostatniej reakcji nie pęcznieje, ani nie rozpuszcza się w letniej wodzie, jak czyni to czysta żelatyna. Reakcja powyższa znalazła rozliczne zastosowania do celów artystycznej reprodukcji. I tak np., jeśli do mieszaniny żelatyno-chromowej doda się sadzy, powlecze tą mieszaniną papier, wysuszy, nakryje negatywem i wystawi na działanie światła, części zasłonięte będzie można później rozpuścić w wodzie, natomiast miejsca, na które światło działało, nie ulegną zmianie i utworzą *druk węglowy*. Warstwę żelatynową można przenieść przed wymyciem na na drzewo lub miedź. Stosując zamiast sadzy farby, można w ten sam sposób otrzymywać odbitki o dowolnej barwie.

Dwuchromianu sodowego używa się zamiast kory dębowej do *garbowania* skór (*garbowanie chromowe*). Przy pomocy stosownego środka redukującego wytrąca się wodorotlenek chromowy  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  w skórze. Czas potrzebny do garbowania skraca się przy użyciu dwuchromianu z 8 lub 10 miesięcy do niewielu godzin. Skóra jest mieszaniną materiałów koloidalnych, które absorbują wodorotlenek chromowy.

**Chromiany nierozpuszczalne.** Niektóre dobrze znane chromiany otrzymuje się przez strącenie roztworem rozpuszczalnego chromianu lub dwuchromianu. Tu należy *chromian ołowiawy*  $\text{PbCrO}_4$ , służący, jako żółta farba. Pod wpływem wody wapiennej powstaje z niego zasadowa sól, o pięknie pomarańczowej barwie, zwana *czerwienią chromową*  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{CrO}_4)$ . Sole wapniowe dają żółty

uwodniony *chromian wapniowy*  $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , analogiczny do gipsu i również dość wyraźnie rozpuszczalny w wodzie (0,4 : 100 w 14°). *Chromian barowy*  $\text{BaCrO}_4$  jest również żółty. Reaguje on z mocnymi kwasami, tworząc dwuchromian i przechodząc do roztworu. Zbyt trudno jest jednak rozpuszczalny, by mógł ulec działaniu kwasu octowego. *Chromian strontowy*  $\text{SrCrO}_4$  natomiast rozpuszcza się w kwasie octowym. *Chromian srebrowy*  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  jest czerwony i łatwo reaguje z kwasami. Między rozpuszczalnością chromianów i siarczanów istnieje, jak widzimy, znaczne podobieństwo.

**Chlorek chromyłu**  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Związek ten odpowiada chlorkowi siarczku  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  i otrzymuje się przez destylację chromianu z chlorkiem i stężonym kwasem siarkowym:



Można przyjąć, że kwas solny uwolniony z chlorku, reaguje z kwasem chromowym z dwuchromianu:

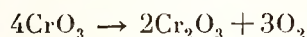


Chlorek chromyłu jest czerwoną cieczą (p. wrz. 118°). Dymi silnie w powietrzu wilgotnym, ulegając hydrolizie (odwrócić ostatnie równanie). Odpowiednie związki bromu i jodu są nietrwałe, a gdy traktować się będzie bromki lub jodki w sposób, wyżej opisany, chlorowce uwolnią się pod wpływem utlenienia i nie otrzymamy lotnego związku chromu. Jeśli przeto nieznaną mieszaninę chlorowcową zmieszamy z dwuchromianem potasowym i kwasem siarkowym i oddestylujemy, chwytając pary do wodorotlenku amonowego, obecność chromianu w destylacie, wskaże nam obecność chlorku w pierwotnej mieszaninie:



Reakcja ta służy do wykrycia śladów chlorków obok wielkich ilości bromków lub jodków.

**Bezwodnik chromowy.** Ten tlenek, zwany często «kwasem chromowym», otrzymuje się w sposób, wyżej opisany (str. 790). Rozpuszcza on się w wodzie i łączy z nią w pewnym stopniu, dając kwas dwuchromowy  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Roztwór, zawierający ponadto mocny kwas, używany jest do utleniania substancji organicznych. Reaguje on z kwasami w ten sam sposób jak dwuchromiany, dając sole chromowe i oddając tlen substancji utlenianej. Sam bezwodnik oddaje łatwo przy ogrzewaniu tlen, przechodząc w zielony tlenek chromowy:



#### ZWIĄZKI CHROMOWE I CHROMAWE.

**Chlorek chromowy.** *Uwodniony chlorek*  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  otrzymuje się, działając kwasem solnym na wodorotlenek  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i odparowując go następnie. Przy ogrzewaniu ulega on hydrolizie i pozostaje tlenek chromowy. *Bezwodny chlo-*

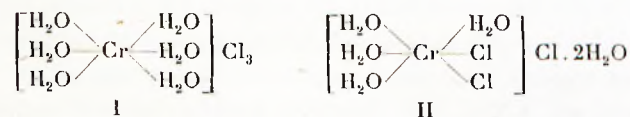


rek  $\text{CrCl}_3$  sublimuje w postaci lśniących, czerwoniolankowych łusek, podczas przepuszczania chloru nad ogrzany metalicznym chromem.

Chlorek bezwodny rozpuszcza się niezmiernie wolno nawet we wrzącej wodzie, lecz w obecności śladów chlorku chromowego, lub chlorku cynowego, jest łatworozpuszczalny. Roztwór jest zielony, jak wszystkie roztwory soli chromowych po ich zagotowaniu, lecz na zimno wydziela niebieskie kryształy  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kryształy te rozpuszczają się w zimnej wodzie, dając roztwór fioletowy, który po zagotowaniu nabiera barwy zielonej. Różnicę między obiema odmianami wywołuje odmienne położenie związanej wody i chloru w cząsteczce uwodnionego chlorku chromowego (p. niżej). Z zielonego zimnego roztworu, azotan srebra strąca naraz tylko jedną trzecią zawartości chloru w postaci chlorku srebrowego. Z roztworu fioletowego strąca się od razu wszystkie chlor.

Przy wyjaśnianiu różnic między fioletowymi i zielonymi roztworami chlorku chromowego, jak również przy systematycznym badaniu licznych zespolonych związków chromu, platyny, kobaltu i t. d. oddała nieocenione usługi teoria *wartościowości ubocznej* (str. 481). Przypomnijmy sobie, że według teorii Wernera można każdemu pierwiastkowi przypisać pewną *liczbę koordynacyjną*, wyrażającą maksymalną liczbę atomów, rodników lub grup cząsteczkowych, które mogą być bezpośrednio związane z atomem pierwiastka, zajmującego środek zespolonego rdzenia. Rodnik  $\text{NH}_3$  przedstawia prosty przykład takiego rdzenia, przyczem liczba koordynacyjna azotu wynosi cztery. W rdzeniu tym nietylko wszystkie cechy charakterystyczne wodoru, ale i azotu, uległy zupełnemu zatraceniu; rdzeń zachowuje się jak odrębny rodnik. Po wypełnieniu liczby koordynacyjnej, pozostałe atomy lub grupy w cząsteczce pochodnych owego rodnika, muszą być umieszczone na zewnątrz rdzenia. Atomy te, lub grupy, nie są bezpośrednio połączone z jakąś częścią rdzenia, lecz powinowactwo swe rozpościerają na rodnik zespolony, jako całość. W chlorku amonowym np., atom chloru łączy się z grupą  $\text{NH}_4$  jako całością, nie zaś z atomem azotu, lub z jakimś poszczególnym atomem wodoru. Dzięki zajmowanemu położeniu i pośredniemu wiązaniu, zewnętrzne atomy lub grupy, ulegają bardzo łatwo odszczepieniu, np. jako jony w roztworze wodnym. W ten sposób chlorek amonowy daje jony  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Ładunek rdzenia musi być oczywiście równy i o przeciwnym znaku, niż całkowity ładunek, dysocjujących atomów lub grup, gdy wiązania jonowe ulegną zerwaniu.

W przypadku chromu znaleziono, że liczba koordynacyjna wynosi sześć, a sześciowodnemu chlorkowi chromowemu  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  można nadać kilka różnych wzorów, zależnie od tego, w jaki sposób ugrupuje się resztę cząsteczki naokoło atomu chromu, jako środka rdzenia. Poniżej wypisano wzory dla dwóch możliwych przypadków:

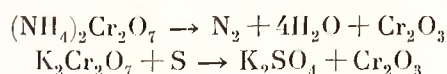


Badając pierwszy wzór w świetle tego, co było wyżej powiedziane, dochodzimy do wniosku, że wszystkie atomy chloru ulegną jonizacji i że w wodnych roztworach, substancja będzie dysocjowała na  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$  i  $3\text{Cl}^-$ . Substancja zilustrowana w drugim wzorze, zawiera tylko jeden atom chloru zewnętrzny i dysocjacja jej w wodnym roztworze ograniczy się do  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Wzór I uzmysławia pokrótce zachowanie się fioletowej odmiany soli, a wzór II zachowanie się odmiany zielonej. Roztwór pierwszej, oddaje przy strącaniu azotanem srebrowym wszystkie chlor, roztwór zaś drugiej tylko jedną trzecią. Należy nadmienić, że znany jest jeszcze trzeci izomer, barwy także zielonej, o wzorze pośrednim  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Liczba koordynacyjna niezależna jest od natury rodników, lub grup, bezpośrednio związanych z atomem centralnym tak, że możemy albo grupy wody, albo rodniki chloru w rdzeniach powyższych związków, zastąpić innymi grupami jak  $\text{NH}_3$ , lub innymi rodnikami ujemnymi, np. bromem Br, lub azotynem  $\text{NO}_2$ . Zdalekobymy nas to zaprowadziło, gdybyśmy chcieli wchodzić w szczegółowe konsekwencje w każdym odosobnionym przypadku, wobec czego odłożymy ten temat do chwili, kiedy zapoznamy się z zespolonymi związkami kobaltu; omówimy wówczas pokrótce typowy szereg zastapięń (p. Rozdz. LI).

**Wodorotlenek chromowy.** Po dodaniu wodorotlenku amonowego do roztworu soli chromowej, strąca się uwodniony wodorotlenek  $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bawy blade niebieskiej. Traci on wodę stopniowo, dając wodorotlenki o składzie pośrednim np.  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})$ , wkońcu powstaje  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Wodorotlenek chromowy reaguje z kwasami, dając sole chromowe. Rozpuszcza się także w wodorotlenku potasowym i sodowym, tworząc zielone roztwory *chrominów* typu  $\text{KCrO}_2$ . Przy gotowaniu roztworów chrominów alkalicznych, wolny wodorotlenek, wytworzony wskutek hydrolizy, przechodzi w odmianę zieloną, mniej uwodnioną i trudniej rozpuszczalną. Zaczyna się ona wydzielać i wkrótce cała reakcja ulega odwróceniu. Nierozpuszczalne chrominy, np. żelazawy  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , znajdują się w przyrodzie. Wiele z nich, np.  $\text{Zn}(\text{CrO}_2)_2$  i  $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$ , otrzymać można, stapiając tlenek metalu z tlenkiem chromowym; postępowanie to podobne jest do metod otrzymywania cynkanów (str. 663) i glinianów (str. 687). Wodorotlenek służy, jako zaprawa (str. 696) i stanowi aktywną substancję przy garbowaniu chromowem (str. 791).

**Tlenek chromowy.** Tlenek ten otrzymać można, jako zielony nietopliwy proszek, przez ogrzewanie wodorotlenku, lub — łatwiej — przez ogrzewanie suchego dwuchromianu amonowego; albo przez prażenie dwuchromianu potasowego z siarką i wymycie z pozostałości siarczanu potasowego:

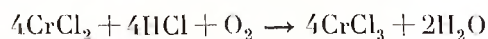


Tlenek chromowy nie ulega działaniu kwasów, lecz można go zamienić w siarczan, przez stopienie z kwaśnym siarczanem potasowym. *Używa* się go do wyrobu zielonych farb i barwienia szkła na zielono. Gdy tlenek, lub którą z soli chromowych, stopi się z substancją zasadową, np. węglanem potasowym, przechodzą one w chromiany, pobierając potrzebny tlen z powietrza. Dodanie azotanu alkalicznego, np.  $\text{KNO}_3$ , lub chloranu, przyspiesza utlenienie. Alkaliczny roztwór chrominu utlenić można, wprowadzając np. chlor lub brom. Tworzy się tu odpowiedni chromian.

**Siarczan chromowy  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .** Sól ta krystalizuje w czerwono-fioletkowych kryształach i może być otrzymana przez działanie kwasem siarkowym na wodorotlenek. Po zmieszaniu z roztworem siarczanu potasowego daje czerwono-fioletkowe, ośmiościenne kryształy *alunu chromowego* (por. str. 689),  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Tę podwójną sól najłatwiej otrzymać, redukując dwu-

chromian potasowy w rozcieńczonym kwasie siarkowym zapomocą kwasu siarkowego (str. 791) i poddając roztwór krystalizacji. Roztwór kryształów, zarówno samego siarczanu, jak alunu, jest niebieskofioletkowy ( $\text{Cr}^{+++}$ ), lecz po zagotowaniu staje się zielony. Zielone substancje zamieniają się z wolna w fioletkowe, gdy roztwór pozostaje w zimnie (por. chlorek chromowy).

**Związki chromawe.** Reakcja chromu z kwasem solnym, lub redukcja chlorku chromowego strumieniem wodoru, daje *chlorek chromawy*  $\text{CrCl}_2$ . Bezwodna sól jest bezbarwna, roztwór jej jest bladoniebieski ( $\text{Cr}^{++}$ ). Podobnie, jak chlorek cynawy, utlenia się on łatwo na powietrzu, wobec czego roztworu  $\text{CrCl}_2$  z nadmiarem kwasu solnego używa się w pracowni do absorpcji tlenu:



*Wodorotlenek chromawy*  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  otrzymuje się, jako żółty osad po dodaniu alkaliów do roztworu chlorku chromawego. Z kwasem siarkowym daje on *siarczan chromawy*  $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , izomorficzny z siarczanami metali dwuwartościowych (str. 664).

Sole chromawe dają z siarczkiem amonowym czarny osad *siarczku chromawego*  $\text{CrS}$ , a z octanem sodowym czerwony osad *octanu chromawego*. Ten ostatni jest dość trudno rozpuszczalny i wolniej od innych związków chromawych, utlenia się na powietrzu.

*Reakcje analityczne związków chromu.* Sole chromowe dają fioletkowiebieski jon chromowy  $\text{Cr}^{+++}$  lub zielone zespolone katjony, wobec czego stwierdzić można ich obecność w roztworze na podstawie zabarwienia. Chromiany i dwuchromiany wytwarzają jony  $\text{CrO}_4^{=}$ , oraz  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ , barwy żółtej, wzgl. pomarańczowej. Alkalja i siarczek amonowy strącają z soli chromowych niebieskawozielony wodorotlenek, a węglany dają zasadowe węglany, które ulegają niemal całkowitej hydrolizie na wodorotlenek. Po stopieniu soli chromowych z węglanem sodowym i azotanem sodowym powstaje stop, barwy żółtej, zawierający chromiany. Chromiany i dwuchromiany wykrywa się na zasadzie nierozpuszczalnych chromianów, które strącają i na podstawie działania utleniającego, które wykazują po zmieszaniu z kwasami. Wszystkie związki chromu barwią na zielono perłę boraksową, przyczem tworzy się boran chromowy. Perła taka różni się od perły, zabarwionej tlenkiem miedziowym (p. str. 716), odcieniem i tem, że nie ulega redukcji.

#### MOLIBDEN, WOLFRAM, URAN.

**Molibden.** Pierwiastek ten znajduje się w przyrodzie głównie jako *wulfenit*  $\text{PbMoO}_4$  i *molibdenit*  $\text{MoS}_2$ . Ten ostatni przypomina z wyglądu ołów, stąd też powstała nazwa pierwiastka (gr.  $\mu\omicron\lambda\beta\beta\alpha\iota\nu\alpha$  = ołów). Molibdenit zamienia się przy prażeniu w *bezwodnik molibdenowy*  $\text{MoO}_3$ . Z tego ostatniego przez działanie nań wodorotlenkiem amonowym, lub wodorotlenkiem sodowym, otrzymuje się *molibdenian amonowy*  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , wzgl. *molibdenian sodowy*



$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Sam *metal* uwalnia się przez redukcję tlenku lub chlorku, wodorem. W stanie czystym jest on srebrzystobiały, podobnie jak żelazo (Rozdz. LI), rozpuszcza w sobie węgiel i można go również hartować. Znane są *tlenki*  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , lecz nawet niższe tlenki nie są zasadowe. Otrzymano *chlorki*  $\text{Mo}_3\text{Cl}_6$ ,  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ . Główne zastosowanie związków molibdenu w pracowni polega na tem, że zapomocą nich *wykrywa* się i oznacza *kwasy fosforowy*. Gdy doda się nieco fosforanu do roztworu molibdenianu amonowego w kwasie azotowym i mieszaninę ogrzeje, powstaje obfity żółty osad zespolonego *fosfomolibdenianu amonowego*. Związek ten rozpuszcza się w nadmiarze kwasu fosforowego i w alkaljach, lecz nie w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

**Wolfram.** Minerale *szelit*  $\text{CaWO}_4$  i *wolframit*  $[\text{Fe}, \text{Mn}] \text{WO}_4$  są wolframianami wapnia, wzgl. żelaza i manganu. Przez stopienie wolframitu z węglanem sodowym i ekstrakcję wodą uzyskuje się *wolframian sodowy*  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Używa się go, jako zaprawy i nasycania tkanin niepalnych. Kwasy strącają z roztworów tej ostatniej soli *kwasy wolframowy*  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Pierwiastek ten daje *tlenki*  $\text{WO}_2$  i  $\text{WO}_3$ , przyczem ten drugi otrzymuje się przez prażenie kwasu wolframowego. Znane są *chlorki*  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{WCl}_3$ ,  $\text{WCl}_5$  i  $\text{WCl}_6$ .

Metal (g. 19,3) uwolnić można z tlenku przez redukcję wodorem lub węglem. Posiada on wyższy punkt topnienia  $3370^\circ$ , niż jakikolwiek inny metal i dlatego, oraz dzięki temu, że jest trudniej lotny od węgla, używa się go obecnie powszechnie do wyrobu włókna do lamp elektrycznych. Włókno węglowe wymaga ponadto przy natężeniu światła równem 1 świecy 3,25 wata, podczas gdy włókno wolframowe daje ten sam efekt przy zużyciu 1,25 wata, a przytem jest znacznie trwalsze. Sproszkowany metal uzyskany przez redukcję prasuje się, nadając mu postać drutu, a następnie walcuje, ogrzewając mocno prądem elektrycznym, póki nie uzyska się drucika o zwartej budowie. W r. 1925 w samych Stanach Zjednoczonych, wytworzono blisko 300 milionów lamp wolframowych. Zastosowanie *stali wolframowej* do wyrobu narzędzi, wywołało nieomal przewrót w warsztatach mechanicznej obróbki metali.

**Uran.** *Blenda smolista*, zawierająca tlenek  $\text{U}_3\text{O}_8$  obok mniejszych ilości wielu innych pierwiastków, występuje głównie w Joachimowie (Czechy) i Kornwalji. *Karnotyt*, uranian i wanadan potasu  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , występuje w Colorado. Blendę smolistą praży się z wapnem, a powstały w ten sposób uranian wapniowy  $\text{CaUO}_4$  rozkłada się kwasem siarkowym, otrzymując siarczan uranylu  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ . Do roztworu tego ostatniego, dodaje się następnie węglanu sodowego. Metale obce strącają się, a *dwuuranian sodowy*  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , który strąca się również, przechodzi wobec nadmiaru sody do roztworu jako  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ .

Po przesączeniu, strąca się ponownie dwuuranian sodowy przez zobojętnienie kwasem siarkowym i zagotowanie. Soli tej używa się do wyrobu *szkła uranowego*, które odznacza się żółtawozieloną fluorescencją. Uran tworzy

*tlenki*:  $\text{UO}_2$  tlenek zasadowy,  $\text{U}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  tlenek najtrwalszy,  $\text{UO}_3$  bezwodnik uranowy i  $\text{UO}_4$  nadtlenuk.

Działając na  $\text{UO}_2$  kwasami, otrzymuje się sole uranawe, np. *siarczan uranawy*  $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Bezwodnik uranowy i kwas uranowy, reagują z kwasami, dając sole zasadowe, np.  $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , zwane siarczanem uranylu, azotanem uranylu i t. d. Mają one barwę żółtą, o zielonej fluorescencji. Siarczek amonowy strąca z ich roztworów brunatny, nietrwały *siarczek uranylu*  $\text{UO}_2\text{S}$ .

Najbardziej uderzającą własność uranu i jego związków, a mianowicie promieniotwórczość, omówiliśmy w jednym z poprzednich rozdziałów (Rozdz. XXVI).

#### MANGAN Mn.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Mangan niedawno jeszcze zajmował sam jeden lewą stronę ósmej kolumny układu okresowego. Prawą stronę zajmują chlorowce.

W r. 1925, Noddack i Tacke odkryli ślady dwu nieznanych pierwiastków z liczbami atomowymi 43 i 75, badając widma rentgenowskie (ryc. 142, str. 434), stężonych pozostałości po rudach platynowych i *kolumbicie* (ruda niobu str. 785). Pierwiastki te nazwano *mazurem* (masurium, symbol Ma) i *renem* (rhenium, symbol Re). Są one bardzo podobne w swych chemicznych stosunkach do manganu.

Mangan nie jest nigdy jednowartościowy jak chlorowce, lecz jego siedmiotlenek  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  i odpowiadający temu tlenkowi kwas  $\text{HMnO}_4$  pozostaje z wielu względów w ścisłym stosunku do siedmiotlenku chloru i kwasu nadechlorowego  $\text{HClO}_4$ . Z niższych tlenków manganu,  $\text{MnO}$  jest zasadowy, a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  słabo zasadowy.  $\text{MnO}_2$  jest słabokwaśny,  $\text{MnO}_3$  silniej kwaśny, a kwas nadmanganowy (z  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) jest kwasem bardzo mocnym. W przeciwieństwie do cynku, glinu i cyny, których tlenki są słabo zasadowe, a jednocześnie słabokwaśne, mangan tworzy tlenki zasadowe, którym brak całkowicie własności kwasowych, oraz tlenki kwasowe, którym z wyjątkiem  $\text{MnO}_2$ , brak zupełnie własności zasadowych. Istnieje zatem pięć dość dobrze określonych szeregów związków, odpowiadających pięciu różnym wartościowościom pierwiastka. Związki, należące do szeregu pierwszego, czwartego i piątego, są najtrwalsze, a z zarazem najważniejsze.

1. *Związki manganawe*,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  i t. d., podobne są do związków rodziny magnezu (i żelaza  $\text{Fe}^{++}$ ). Sole słabych kwasów, jak węglan i siarczki, dają się łatwo otrzymać, a sole chlorowcowe ulegają tylko nieznacznej hydrolizie. Sole posiadają barwę blad różową.

2. *Związki manganowe*,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $[\text{MnCl}_3]$ . Sole zbliżają się zachowaniem do soli chromowych i glinowych, lecz są jeszcze mniej trwałe, niż nawet sole ołowiu czterowartościowego. Ulegają one już wobec małej ilości wody zupełnej hydrolizie. Posiadają barwę fioletową.

3. *Manganiny*,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ . Manganiny metali alkalicznych są silnie zhydrolizowane, podobnie jak ołowiany i cyniany.

4. *Manganiany*,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Sole podobne są do siarczanów i chromianów, lecz ulegają hydrolizie znacznie łatwiej, niż tamte. Wolny kwas podobny jest do kwasu chlorowego (str. 365) pod tym względem, że rozkładając się, daje wyższy kwas ( $\text{HMnO}_4$ ) i niższy tlenek ( $\text{MnO}_2$ ). Sole mają barwę zieloną.

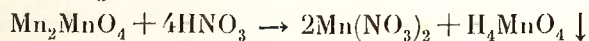
5. *Nadmanganiany*,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$  (uwodniony),  $\text{KMnO}_4$ . Sole podobne są do nadchloranów i nie ulegają hydrolizie. Posiadają barwę czerwono-fioletową.

Jak widzimy pierwiastek mangan zmienia całkowicie swój charakter chemiczny ze zmianą wartościowości i w każdej swej postaci związanej, podobny jest do pewnego szeregu pierwiastków o wartościowości identycznej z tą, jaką sam przyjmuje. Ponieważ wartościowość odpowiada liczbie elektronów przyłączonych, lub utraconych przez każdy atom (str. 439), wynika stąd w sposób oczywisty, że własności chemiczne pierwiastka zależą w wyższym stopniu od budowy elektronowej jego atomu, niż od ciężaru atomowego (p. str. 446).

**Występowanie i otrzymywanie.** Główną rudą jest dwutlenek, *pyroluzyt*  $\text{MnO}_2$ , który zawsze zawiera związki żelaza. Innymi minerałami manganowymi są: *braunit*  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , uwodniona jego postać *manganit*  $\text{MnO}(\text{OH})$ , *hausmanit*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *szpat manganawy*  $\text{MnCO}_3$ . Ten ostatni jest izomorficzny z kalcytem. Metaliczny mangan najłatwiej można otrzymać przez redukcję jednego z tlenków glinem, metodą Goldschmidt'a.

**Własności fizyczne i chemiczne.** Metaliczny mangan (p. top.  $1260^\circ$ ) ma barwę szarą o różowym odcieniu. Na powietrzu utlenia się powierzchownie i łatwo ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów, dając sole manganawe. Stopy jego z żelazem, np. *żelazo zwierciadliste* (5 — 15% Mn), ferromangan (70 — 80% Mn), wyrabia się w piecu szybowym z rud manganowych z dodaniem odpowiedniego naboju; dodaje się ich do żelaza przy wyrobie stali specjalnych (p. Rozdz. LI). Ze stopu zwanego *manganinem* (p. str. 573), odkrytego przez Westona, wyrabia się drut, stosowany przy wyrobie przyrządów elektromierniczych, ponieważ opór tego stopu nie ulega zmianom przy umiarkowanych zmianach temperatury.

**Tlenki.** *Tlenek manganawy*  $\text{MnO}$  jest zielonym proszkiem, otrzymywanym przy redukcji innych tlenków wodorem. *Hausmanit*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  jest ciemnobrunatny. Tlenek o takim samym składzie, powstaje podczas prażenia innych tlenków manganu w powietrzu, przyczem zachodzić może utlenianie lub redukcja (por. str. 748). Tlenek ten odpowiada raczej minji  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (str. 749), niż  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Rozdz. LI), ponieważ przy ogrzewaniu z rozcieńczonymi kwasami daje rozpuszczalną sól manganawą i osad dwutlenku:





Uwodniony dwutlenek  $H_4MnO_4$  traci potem wodę. Hausmanit krystalizuje w słupach kwadratowych. Ze względu na zachowanie się w kwasach i postać krystaliczną, uważa się go raczej za ortomanganin manganawy  $Mn_2MnO_4$ , niż za pochodną tlenku manganowego  $Mn(MnO_2)_2$ . W drugim przypadku byłby spinelem (str. 688). *Tlenek manganowy*  $Mn_2O_3$  jest brunatnoczarny i tworzy się przy ogrzewaniu innych tlenków w tlenie.

*Dwutlenek manganu*  $MnO_2$  jest czarny. Najłatwiej otrzymać go w stanie czystym przez ostrożne wyżarzenie azotanu manganawego. Uwodnione postaci tego tlenku powstają przy reakcji wyżej wspomnianej, lub po dodaniu podchlorynu albo podbromianu do wodorotlenku manganawego, zawieszzonego w wodzie. Dwutlenek manganu *nie* jest nadutlenkiem (p. str. 349), posiada wzór  $O = Mn = O$ . Służy do otrzymywania chloru, chociaż obecnie wypiera go z tej dziedziny proces elektrolityczny. Przy wyrobie szkła (str. 548), stosuje się go do utlenienia zielonego krzemianu żelazawego, pochodzącego z zanieczyszczeń piasku, na bladożółty związek żelazowy. Zabarwienie to znosi się optycznie z ametystową barwą, powstającego tu krzemianu manganawego, Dwutlenek służy także jako depolaryzator w ogniwach. Miesza się go z czarnymi farbami, by przyspieszyć ich »schnięcie« (środek utleniający).

*Trójtlenek manganowy*  $MnO_3$  jest proszkiem czerwonym, nietrwałym. *Siedmiotlenek manganu*  $Mn_2O_7$  jest lotnym olejem, barwy brunatnozielonej (p. str 802).

Gdy ogrzewamy którykolwiek z powyższych tlenków z jakimś kwasem, powstaje sól manganawa. Sole tego szeregu są właściwie jedynymi trwałymi substancjami, zawierającymi mangan w połączeniu z rodnikami kwasowymi. Przy reakcjach z kwasami, tlenki zawierające więcej tlenu, niż  $MnO$ , oddają tlen, lub utleniają kwas (p. str. 215). Przy ogrzewaniu tlenków z zasadami, w obecności powietrza, powstają zawsze manganiany. W przypadku tlenków, zawierających tlen w mniejszym stosunku, niż odpowiada to  $MnO_3$ , tlen pobrany zostaje z powietrza.

**Związki manganawe.** Sole manganawe tworzą się pod działaniem kwasów na węglan, lub któryś z tlenków. *Chlorek*  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  wydziela się w bladoróżowych kryształach z roztworu, otrzymanego w reakcji dwutlenku manganu z kwasem solnym, po odpędzeniu chloru, uwolnionego przez utlenienie (str. 215). *Wodorotlenek*  $Mn(OH)_2$  tworzy się jako biały osad, po dodaniu rozpuszczalnej zasady do roztworu soli manganawej. Związek ten przechodzi do roztworu po dodaniu soli amonowych i nie może być w ich obecności wydzielony, z powodu powstawania cząsteczkowego wodorotlenku amonowego i zmniejszenia się stężenia jonu-wodorotlenowego (por. wodorotlenek manganowy, str. 659). Wodorotlenek szybko ciemnieje na powietrzu i zamienia się w uwodniony tlenek manganowy  $MnO(OH)$ .

*Siarczan manganawy* daje kryształy różowe. Roztwór wodny poniżej  $6^\circ$ , wydziela  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ , witrjol manganu (str. 664). Między  $7^\circ$  i  $20^\circ$  wydziela się  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , trójskośny i izomorficzny z  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Powyżej  $25^\circ$  powstają jednoskośne słupy  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ .

Wymienione wyżej wodziany posiadają różne prężności pary i mogą być wytwarzane jeden z drugiego przez obniżenie lub podwyższenie ciśnienia pary wodnej nad odnośną substancją (str. 570). Znaczenie temperatur, potrzebnych do krystalizacji każdego z powyższych wodzianów (por. str. 192, 592, 601) polega na tem, że wodzian może wydzielić się tylko z takiego roztworu, który z jednej strony jest nasycony tym wodzianem, z drugiej zaś strony posiada prężność pary wyższą od tej, przy jakiej ów wodzian rozkłada się, a zarazem niższą od tej, przy jakiej łączy się on z wodą na wodzian wyższy. Warunki te są niezbędne do stanu równowagi między roztworem a wodzianem, przy którym zachodzi współistnienie roztworu i wodzianu w ciągu krystalizacji (p. str. 193). Dlatego właśnie wodziany z większą zawartością wody, trwałe przy wyższych prężnościach par, tworzą się z roztworów zimniejszych, zawierających jednak w stanie nasyconym mniej substancji rozpuszczonej, a przeto posiadających w danej temperaturze stosunkowo wysokie prężności pary.

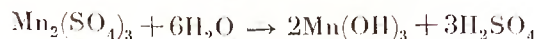
Obecność obcej substancji rozpuszczonej, działająca obniżająco na prężność pary roztworu, może również wywołać tworzenie się niższego wodzianu. Tak np. w zwykłych temperaturach roztwór siarczanu wapniowego posiada wyższą prężność pary, niż gips, a więc wydzielać będzie gips, jeśli zaś umieścimy w nim anhydryt, przechodzić on będzie w gips. Lecz roztwór siarczanu wapniowego, zawierający duże ilości chlorków sodowego i magnezowego, posiada niższą prężność pary, niż gips, wobec czego wydzielać się będzie anhydryt, a gips w zetknięciu z takim roztworem tracić będzie swą wodę hydratacji. Wyjaśnia to powstawanie osadów anhydrytu w pokładach solnych (p. str. 603). Podobnie, stopniowe dodawanie kwasu siarkowego do nasyconego roztworu siarczanu miedziowego przy zachowaniu temperatury pokojowej, w której pięciowodna sól  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  jest zwykle trwała, da nam najprzód trójwodną sól, potem jednowodną, a wkońcu bezwodną, jako trwałe fazy stałe.

**Węglan manganawy**  $\text{MnCO}_3$  tworzy się, jako biały proszek przez strącenie. *Siarczek*  $\text{MnS}$  otrzymuje się, jako zielony krystaliczny proszek, podczas przepuszczania siarkowodoru na którymś z tlenków. Lepiej znana jest cielistą, bezpostaciową odmianą  $\text{MnS}$  (często nieco uwodnioną), wydzielająca się z soli manganawych pod działaniem siarczku amonowego. Siarczek reaguje z mocnymi kwasami, a nawet z kwasem octowym, wobec czego nie może być strącony siarkowodorem (por. str. 665). Przy rozcieraniu w moździerzu staje się krystaliczny i zarazem zielony.

Sole manganawe słabych kwasów, np. węglan i siarczek, ciemnieją na powietrzu i utleniają się na uwodniony tlenek manganowy. W podobny sposób utlenia się wodorotlenek manganawy, a omówione wyżej sole są właśnie temi, które powinny wytwarzać wodorotlenek skutkiem hydrolyzy. Aczkolwiek istnieje ogólne podobieństwo między solami manganawymi z jednej strony, a cynawymi, chromawymi i żelazawymi z drugiej strony, sole manganawe mocnych kwasów nie ulegają utlenieniu pod działaniem powietrza, jak sole tamtych trzech metali.

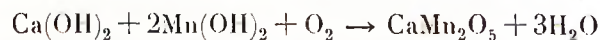
**Związki manganowe.** Podstawa tego szeregu związków, *wodorotlenek manganowy*  $\text{Mn(OH)}_3$ , wydziela się zwolna pod wpływem powietrza na amonjakałny roztwór soli manganawej, w obecności soli amonowych. W cieczy, otrzymanej pod działaniem kwasu solnego na dwutlenek manganu (p. str. 215), obecny jest *chlerek*  $\text{MnCl}_3$ , traci on jednak bardzo łatwo chlor i nie może być wyodrębniony. Znane są jednak podwójne sole, np.  $\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$  i  $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Siarczan manganowy*  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  osadza się, jako fioletowoczerwony proszek,

gdy uwodniony dwutlenek manganu ogrzewa się ze stężonym kwasem siarkowym do 160°. Rozplywa się on i ulega szybkiej hydrolizie nawet pod wpływem małej ilości zimnej wody i daje brunatnoczarny wodorotlenek:



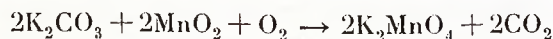
Najtrwalszym z tego szeregu związków jest jak się zdaje, alun eozowo-manganowy  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

**Manganiny.** Aczkolwiek dwutlenek manganowy przy stapianiu z wodorotlenkiem potasowym reaguje z nim, nie tworzą się jednak przytem proste sole, pochodzące od  $\text{H}_2\text{MnO}_3 (= \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2)$ , lub od  $\text{H}_4\text{MnO}_4 (= 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2)$ , lecz związki o złożonym składzie, jak  $\text{K}_2\text{Mn}_5\text{O}_{11}$ . Manganiny nieco mniej złożone, tworzą się w *procesie Weldonia*, podczas regeneracji dwutlenku manganu z chlorku manganowego, otrzymywanego dawniej przy wytwarzaniu chloru metodą, opisaną na str. 215. Regeneracja polega na tem, że roztwór chlorku manganowego miesza się z wapnem gaszonym, a przez otrzymaną mieszaninę wodorotlenków wapniowego i manganowego przepuszcza się strumień powietrza. Tworzą się wówczas czarne manganiny wapniowe, a mianowicie  $\text{CaMnO}_3 (= \text{CaO} \cdot \text{MnO}_2)$  i  $\text{CaMn}_2\text{O}_5 (\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2)$ :



Produkt zwany »szlamem Weldonia« zachowuje się pod wpływem działania kwasu solnego, podobnie do mieszaniny dwutlenku manganu i tlenku wapniowego tak, że ten sam materiał może być użyty wielokrotnie.

**Manganiany.** Gdy jakikolwiek tlenek manganu stopimy z węglanem potasowym (lub sodowym) i azotanem potasowym (lub innym czynnikiem utleniającym), otrzymamy zieloną masę. Wodny wyciąg tego stopu, barwy również zielonej, wydziela rombówce i prawie czarne kryształy *manganianu potasowego*  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , izomorficzne z siarczanem potasowym:



Nieznany w stanie wolnym kwas  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  musi być słaby, gdyż jego sól potasowa ulega łatwo hydrolizie. Sól ta nie zmienia się jedynie w obecności wolnych alkaliów, gdyż wówczas jon-wodorotlenowy alkaliów wiąże i obniża stężenie jonu-wodorowego wody, t. zn. tego właśnie jonu, którego łączenie się z  $\text{MnO}_4^-$  stanowi o hydrolizie. Gdy jednak stężenie jonu-wodorotlenowego zmniejszy się przez rozcieńczenie, lub jeszcze lepiej przez zubożenie go kwasem, sól rozkłada się według następującego równania:



Otrzymuje się zatem osad dwutlenku manganu i roztwór nadmanganianu potasowego. Wyrażając w jonach (p. str. 360) otrzymujemy równanie prostsze:





Alkaliczny roztwór manganianu potasowego reaguje łatwo z substancjami, dającymi się utlenić. Np. kwas szczawiowy utlenia na kwas węglowy, a alkohol na kwas octowy. Szczegóły przemiany zależą od stężenia wolnego wodorotlenku alkalicznego i natury produktu utlenienia. Zazwyczaj strącają się przytem niższe tlenki manganu, np.  $\text{MnO}_2$ .

**Nadmanganiany.** *Nadmanganian potasowy*  $\text{KMnO}_4$  wytwarza się w sposób opisany wyżej przez hydrolizę manganianu; otrzymuje się go po odparowaniu roztworu w postaci purpurowych kryształów, o zielonym połysku. Mają one kształt słupów rombów i są izomorficzne z nadehloranem potasowym. W celu uniknięcia straty manganu, strącającego się jako dwutlenek, wykonuje się technicznie powyższą reakcję, przepuszczając ozon przez roztwór manganianu:



Analogiczną metodą otrzymuje się *nadmanganian sodowy*  $\text{NaMnO}_4$ . W handlu otrzymać można roztwór nadmanganianu glinowego pod nazwą «odkazyjącej cieczy Condy'ego». Płyn ten zawdzięcza swe własności utleniające obecności kwasu nadmanganowego, powstającego pod wpływem hydrolizy soli. *Kwas nadmanganowy* jest kwasem bardzo mocnym, t. zn. silnie zjonizowanym w roztworze wodnym. Stały wodzian tego kwasu otrzymać można w postaci czerwono-brązowych kryształów po dodaniu kwasu siarkowego do roztworu nadmanganianu barowego i odparowaniu przesączu:

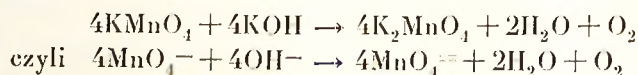


Wodzian ten rozkłada się przy ogrzaniu do  $32^\circ$ , dając tlen i dwutlenek manganu.

Gdy bardzo małą ilość suchego nadmanganianu potasowego zwilżymy stężonym kwasem siarkowym, otrzymamy brązowozielone oleiste krople *bezwodnika nadmanganowego* (siedmiotlenku manganu)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Jest to związek lotny, dający parę fioletowej barwy i rozkładający się przy wybuchu na tlen i dwutlenek manganu. Zdolność utleniająca jest tak wielka, że ciała palne np. papier, eter i gaz świetlny zapalają się przy zetknięciu się z nim.

**Nadmanganian potasowy jako środek utleniający.** Reakcje mają przebieg różny zależnie od tego, czy nadmanganian stosuje się (1) w alkalicznym, czy (2) w kwaśnym roztworze.

1. Po dodaniu wodorotlenku alkalicznego, np. potasowego, reakcja w której nadmanganian się utworzył, ulega odwróceniu i roztwór staje się zielony pod wpływem powstawania manganianu:



W razie obecności substancji, ulegającej utlenieniu, redukcja postępuje dalej i strąca się dwutlenek manganu.

2. W obecności kwasu i substancji, ulegającej utlenieniu, tworzy się za-

wsze sól manganawa. Przykład tego typu reakcji (utlenienie kwasu solnego na chlor) był już wyżej szczegółowo omówiony (str. 360).

Iość soli żelazawej w próbce roztworu można oznaczyć przez miareczkowanie roztworu (str. 315) mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego, przyczem dodaje się ostatniego, dopóki barwa nie przestanie znikać i notuje się zużytą objętość. Dla ułatwienia, roztwór wzorcowy może być sporządzony w ten sposób, żeby jeden jego  $\text{cm}^3$  utleniał 0,01 g  $\text{Fe}^{++}$ . W podobny sposób wykonać można łatwo ilościową analizę roztworu nadtlenku wodoru (p. str. 350).

Gdy ogrzewa się *suchy* nadmanganian potasowy, rozkłada się on następująco:



Wodny roztwór barwi palce na brunatno, ponieważ wskutek redukującego działania nietrwałych związków organicznych w skórze powstaje osad dwutlenku manganu. Na podobnej reakcji opiera się bakterjobójcze działanie płynu Condy'ego. Gdy sproszkowaną sól zwilży się gliceryną, wybucha natychmiast płomieniem.

**Reakcje analityczne związków manganu.** Do zwykle spotykanych jonów należy jon-manganowy  $\text{Mn}^{++}$  barwy bardzo bladuróżowej, jon-nadmanganianowy  $\text{MnO}_4^-$  purpurowy i jon-manganianowy  $\text{MnO}_4^{=}$  zielony. Związki manganawe dają z siarczkiem amonowym cielisto zabarwiony siarczek, rozpuszczalny w kwasach. Zasady wytwarzają biały wodorotlenek, ciemniejący pod wpływem utleniania, rozpuszczalny w solach amonowych. Wszystkie związki manganu zabarwiają perłę boraksową na ametystowo (boran manganowy). Barwa ta znika w płomieniu redukującym (boran manganawy). Stop z węglanem sodowym i saletrą zabarwia się na zielono z powodu powstawania manganianu.

*Ćwiczenia.* 1. Co mamy na myśli, mówiąc, że (a) chlorek chromawy jest trwały (str. 142), lecz łatwo utlenia się w powietrzu, (b) kwas nadmanganowy jest mocnym środkiem utleniającym w obecności kwasu?

2. Sformułować utlenienie siarkowodoru, siarczanu żelazawego, kwasu szczawiowego  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  (na dwutlenek węgla) i kwasu azotowego (na kwas azotowy) pod działaniem nadmanganianu potasu w roztworze kwaśnym. Zastosować przytem obie metody, podane na str. 357-60.

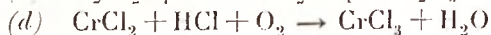
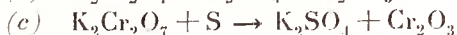
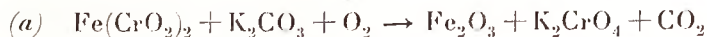
3. Ułożyć równania, przedstawiające reakcje: (a) tlenku chromowego z glinem, (b) azotanu strontowego z dwuchromianem potasowym w roztworze, (c) wodorotlenku potasowego z wodorotlenkiem chromowym i reakcję odwrotną przy gotowaniu, (d) chloru i chrominu potasowego wobec nadmiaru wodorotlenku potasowego (co stanowi tu istotny środek utleniający?).

4. Jaką objętość tlenu w  $0^\circ$  i 760 mm, (a) można otrzymać z gramocząsteczki dwuchromianu potasowego, (b) ile tlenu trzeba do utlenienia jednej gramocząsteczki chlorku chromawego?

5. Przedstawić w równaniach wszystkie reakcje, stosowane przy otrzymywaniu dwuuranianu z blendy smolistej.

6. Ile dwuchromianu potasowego otrzyma się ze 100 kg chromitu (str. 788), zakładając, że chromit jest 80% czystości, a wydajność procesu wynosi tylko 90%?

7. Uzgodnić następujące równania metodą jonowo-elektronową:



8. Zmieszano w stosunkach równoważnych chlorek chromowy z chromianem potasowym. Co z tego wyniknie? Wyjaśnić.

9. W jaki sposób możnaby sporządzić: (a) chromian potasowy, (b) chromian srebrowy, (c) bezwodnik chromowy, (d) chlorek chromowy, (e) tlenek chromowy, (f) chromin potasowy, (g) chlorek chromawy, (h) chrom metaliczny, wychodząc zawsze z dwuchromianu potasowego? Podać pełne równania.

10. Pod jakimi względami dwuchromian potasowy jest analogiczny do pyrosiarczuanu potasowego, a pod jakimi się różni? Podać równania. Czy można uważać za poprawną nazwę dwuchromianu potasowego pyrochromian, albo kwaśny chromian potasowy? Odpowiedź tę uzasadnić.

11. Wyjaśnić szczegółowo, dlaczego dodanie siarczku amonowego do roztworu siarczuanu chromowego daje osad wodorotlenku chromowego zamiast siarczku chromowego.

12. Pod jakimi względami wodorotlenek manganawy podobny jest do wodorotlenku magnezowego, a czym się różni? Przedstawić w równaniach.

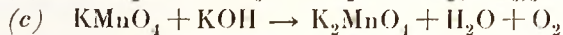
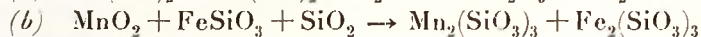
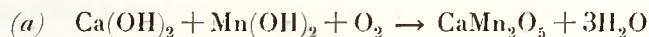
13. Pod jakimi względami podobne są sole manganowe do soli chromowych, a czym się od nich różnią? Przedstawić w równaniach.

14. Pod jakimi względami manganian potasowy podobny jest do chromianu potasowego, a czym się różni? Przedstawić w równaniach.

15. Pod jakimi względami nadmanganian potasowy podobny jest do nadchloranu potasowego, a czym różni się od niego? Przedstawić w równaniach.

16. Przepowiedzieć główne własności fizyczne i chemiczne pierwiastków mazurow i renu (str. 797).

17. Uzgodnić metodą jonowo-elektronową następujące równania:



18. Zmieszano roztwory chlorku manganawego i nadmanganianu potasowego w ilościach równoważnych. Jaki będzie wynik? Wyjaśnić.

19. Jak należy postąpić, chcąc sporządzić: (a) manganian potasowy, (b) manganin potasowy, (c) dwutlenek manganu, (d) wodorotlenek manganowy, (e) chlorek manganawy, (f) mangan, wychodząc za każdym razem z nadmanganianu potasowego? Podać całkowite równania.



## ROZDZIAŁ LI.

### ŻELAZO, KOBALT, NIKIEL.

Pierwiastki *żelazo* (Fe, c. at. 55,84), *kobalt* (Co, c. at. 58,94) i *nikiel* (Ni, c. at. 58,69), nie są odpowiedniami członami następujących po sobie okresów, jak rodziny dotąd rozważane. Są one sąsiadującymi z sobą członami pierwszego długiego okresu, położonemi między pierwszą oktawą i drugą (str. 419) i tworzą grupę przejściową w stosunku do pierwiastków, graniczących z niemi w tych dwóch oktawach. Żelazo np. tworzy żelaziany  $M_2Fe^{VI}O_4$ , sole żelazowe  $Fe^{III}Cl_3$ , oraz sole żelazawe  $Fe^{II}Cl_2$ . Związki te odpowiadają chromianom i manganianom, względnie solom chromowym i manganowym, wzgl. solom chromawym i manganawym. Kobalt zwoń tworzy sole kobaltowe i kobaltawe, np.  $Co_2^{III}(SO_4)_3$  i  $Co^{II}Cl_2$ . Nikiel wreszcie daje tylko sole niklawe, np.  $NiCl_2$ , i w ten sposób tworzy pomost, łączący żelazo i kobalt z miedzią i cynkiem, pierwiastkami dwuwartościowemi. W związku z tem należy przestudjować różne ugrupowania elektronów w atomach omawianych trzech pierwiastków, wywołane przesunięciem elektronów z ostatniej zewnętrznej powłoki do jednej z wewnętrznych, niewypełnionej, i zwrócić baczną uwagę na podobieństwa w układzie elektronów, wykazywane przez atomy pierwiastków podobnych (p. str. 447).

Wolne metale tej rodziny są magnetyczne, przyczem żelazo wykazuje tę własność w silnym stopniu, a kobalt wyraźnie.

#### ŻELAZO Fe.

**Stosunki chemiczne pierwiastka.** Tlenki i wodorotlenki  $FeO$  i  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3$  i  $Fe(OH)_3$  są zasadowe, przyczem dwa pierwsze w wyższym stopniu, od pozostałych. Sole żelazawe, pochodzące od  $Fe(OH)_2$ , podobne są do soli grupy magnezu, oraz  $Cr^{++}$  i  $Mn^{++}$  i tylko nieznacznie hydrolizują. Sole żelazowe, wywodzące się od  $Fe(OH)_3$ , wykazują podobieństwo do soli  $Cr^{+++}$  i  $Al^{+++}$  i ulegają znacznej hydrolizie. Żelazo tworzy także kilka żelazianów  $K_2FeO_4$ ,  $CaFeO_4$  i t. d., wywodzących się od kwasu  $H_2FeO_4$ , który podobnie do kwasu

manganowego  $H_2MnO_4$ , (str. 801) jest zbyt nietrwały, by można go było wyodrębnić. Dobrze znane są anjony zespolone tego pierwiastka, np. anjon soli  $K_4Fe(CN)_6$ , natomiast nieznanne są zespolone katjony, zawierające amonjak (p. str. 654).

Sole żelazawe różnią się od większości soli manganawych tem, że utleniają się łatwo na powietrzu, przechodząc w związki żelazowe. Przypominają więc sole chromawe i cynawe, które jednak utleniają się łatwiej jeszcze, niż żelazawe.

**Występowanie.** Wolne żelazo spotyka się w niektórych bazaltach, w postaci drobnych cząstek. Pozatem stanowi ono pospolity składnik wielu meteorytów. Meteoryczne żelazo, zawiera w odróżnieniu od żelaza pochodzenia ziemskiego, zawsze 3—8% niklu. Głównymi rudami żelaza są tlenki, *hematyt*  $Fe_2O_3$  i *magnetyt*  $Fe_3O_4$ , oraz węglan  $FeCO_3$  zwany *syderytem*. Pierwszy z nich jest barwy czerwonej i posiada zwykle budowę włóknistą; spotyka się jednak także odmianę, tworzącą czarne lśniące romboedry (błyszcz żelaza). Pospolite są także tlenki uwodnione, np. limonit  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Syderyt jest barwy jasnobrunatnej i tworzy romboedry, izomorficzne z kalcytem. Syderyt, zamieniony częściowo w wodorotlenek, zmieszany z gliną, tworzy ważną rudę zwaną *sferosyderytem*, lub szpatem żelaznym ilastym. Ruda ta z domieszką 20—25% węgla zwie się *żelaziakiem smolistym*. Anglja otrzymuje większość żelaza z dwóch ostatnich rud, lecz dla produkcji Stanów Zjednoczonych stanowią one mniej niż 1%. *Piryty*  $FeS_2$  występuje w złocistożółtych kostkach lub dwunastocianach pięciobocznych. Ruda ta ma ze względu na zawartość siarki, zastosowanie przy fabrykacji kwasu siarkowego, lecz z utlenionej pozostałości trudno jest otrzymać żelazo dostatecznie czyste. Związki żelaza są zasocjowane z chlorofilem, oraz występują w krwi (*hemoglobina*) i niewątpliwie odgrywają ważną rolę w spełnianiu funkcji życiowych powyższych substancyj. Pod wpływem reakcyj z organicznymi związkami żelaza, obecnego w tkankach, siarcezek amonowy czerni skórę, wytwarzając siarcezek żelazawy.

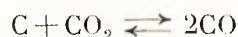
**Hutnictwo żelaza. Wielki piec.** Rudy żelaza poddaje się naprzód prażeniu, by rozłożyć obecne w nim węglany, a siarceki utlenić. Tlenki poddaje się następnie redukcji w wielkim piecu przy pomocy koksu. Istotnym czynnikiem redukującym jest tlenek węgla  $CO$ , wytwarzany przy paleniu się koksu:



Węgiel kamienny, zastosowany zamiast koksu, byłby nieodpowiedni, ponieważ traci się przy nim wiele ciepła na usunięcie lotnych materj i wilgoci, od których koks jest już wolny. Rudy, zawierające wapno lub magnezję miesza się z topnikiem kwaśnym, np. piaskiem lub lupkiem ilastym, aby mogła utworzyć się łatwopłynna szlaka. Rudy, zawierające krzemionkę i glinę, miesza się natomiast z wapieniem, jako topnikiem.

Wielki piec (ryc. 230) jest to budowla z cegieł szamotowych, wysoka na 20 — 30 m, wspierająca się na rusztowaniu żelaznym. Okrężna rura doprowadza do otworów (dysz) w dolnej części pieca ogrzane powietrze, pod ciśnieniem. Rudę, koks i kamień wapienny ładuje się od góry. Redukcja rudy odbywa się w sposób ciągły w miarę, gdy stałe materiały, opuszczając się w dół, ogrzewają się coraz mocniej dzięki spalaniu się koksu. W końcu, w części dolnej, zwanej garem, zbiera się w dwóch warstwach (niemieszających się) wytopione żelazo, (żeliwo) i szlaka (żużel). Od czasu do czasu wypuszcza się szlakę przez otwór w górnej części garu, a żeliwo przez podobny otwór w pobliżu dna garu. Otwory zatyka się czopami z wilgotnej gliny, która szybko wypala się na twardą masę. Płynne żeliwo przewozi się w kadziach do innych części huty, lub odlewa w formy piaskowe, gdzie tężeje, dając bloki zwane »gęsianic«.

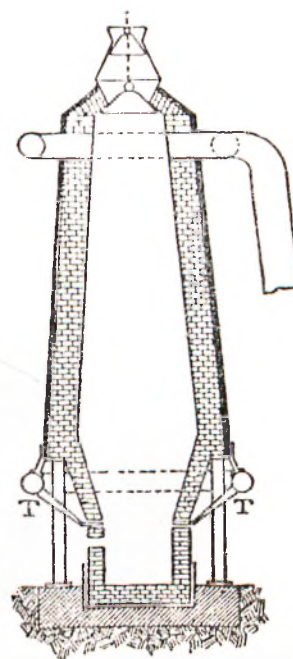
**Reakcje w wielkim piecu.** Obie wyżej podane reakcje są odwracalne i dwutlenek węgla usiłuje wejść w reakcję i wytworzyć substancje wyjściowe. Należy więc przy każdej poszczególnej temperaturze utrzymywać stosunek  $\text{CO}_2$  do  $\text{CO}$  w gazach piecowych, poniżej pewnej wartości, aby zapobiec reakcjom odwrótnym. Stosunek ten,  $\text{CO}_2$  do  $\text{CO}$ , reguluje jednak trzecia reakcja odwracalna:



Ta ostatnia reakcja w wysokich temperaturach (powyżej  $1000^\circ$ ) jest w swym przebiegu ku stronie prawej, niemal całkowita. W miarę jednak gdy temperatura spada, zawartość  $\text{CO}_2$  w mieszaninie, odpowiadającej stanowi równowagi, szybko wzrasta.

Gdyby wszystkie trzy reakcje miały dość czasu na osiągnięcie w wielkim piecu warunków równowagi, redukcja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na  $\text{FeO}$  i  $\text{FeO}$  na  $\text{Fe}$  zachodziłaby w  $645^\circ$  wzgl. w  $690^\circ$  i gazy wylotowe zawierałyby stosunkowo niewiele  $\text{CO}$ . W praktyce jednak powolność reakcyj zmusza do użycia temperatur znacznie wyższych i wielkiego nadmiaru  $\text{CO}$ . Uchodzące z wielkiego pieca gazy są więc palne, dlatego też odprowadza się je wylotem w szczytowej części pieca i stosuje do podgrzewania powietrza, którym następnie zasila się dysze.

W 1924 Stany Zjednoczone wyprodukowały ponad 31.000.000 ton żeliwa. Wytwórczość Anglii przekroczyła 7.000.000 ton <sup>1)</sup>. Liczby te są znacznie niższe od normalnych z powodu depresji handlowej. Maksymalna światowa produkcja w r. 1913 wyniosła 79.000.000 ton.



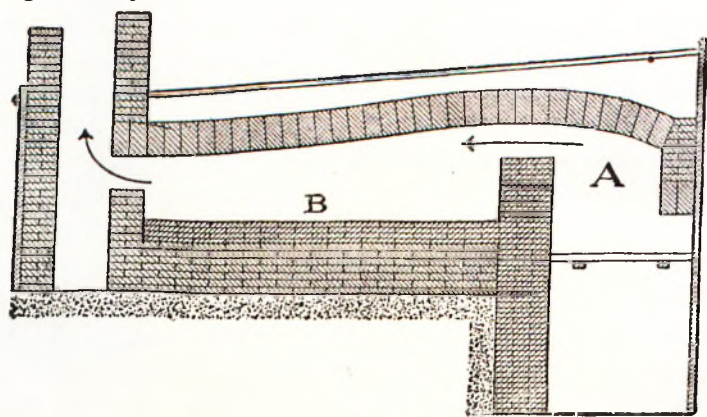
Ryc. 230. Wielki piec.

<sup>1)</sup> W Polsce w r. 1929 wytwórczość żeliwa wyniosła 704.000 ton, stali 1.377.000 ton.



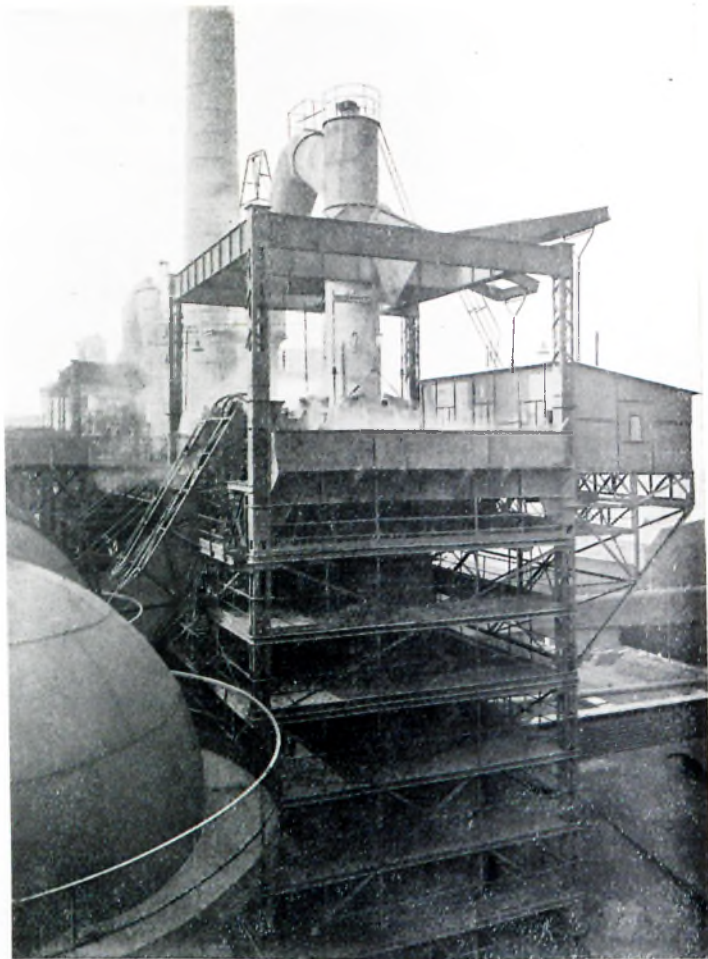
**Żelazo lane.** Czystego żelaza nie wytwarza się, ponieważ byłoby ono za miękkie do większości celów. Drut fortepianowy jednak jest w 99,7% czystym żelazem. Produkt otrzymywany z wielkiego pieca (surowiec), zawiera 92—94% żelaza obok 2,6—4,3% węgla, często prawie tę samą ilość krzemu, zmienne ilości manganu i nieco fosforu i siarki. Te ostatnie składniki uwalniają się ze swych połączeń z tlenem pod działaniem węgla w najgorętszej części pieca i łączą się lub stapiają z żelazem. Żeliwo nie mięknie przed stopieniem, lecz topi się ostro w 1150—1250°, zależnie od ilości zawartego w niem obcego materiału. Przy nagłym oziębieniu powstaje żeliwo białe, a wszystek węgiel znajduje się w niem pod postacią węgla żelaza  $Fe_3C$  (cementytu), w stałym roztworze z metalem. Roztwór stały jest bardzo twardy, lecz równocześnie bardzo kruchy. Przy powolnym oziębianiu, następuje wydzielenie się części węgla w postaci grafitu; pojawia się on w drobnych czarnych łuskach i powstaje *żeliwo szare*. Mieszanina ta jest znacznie miększa, dzięki obecności wolnego, stosunkowo czystego żelaza.

Z żeliwa szarego *odlewa się* rury, ruszty, piece, części składowe maszyn i t. p. Rozszerza się ono przy krzepnięciu, dzięki czemu wypełnia dobrze każdy szczegół formy.

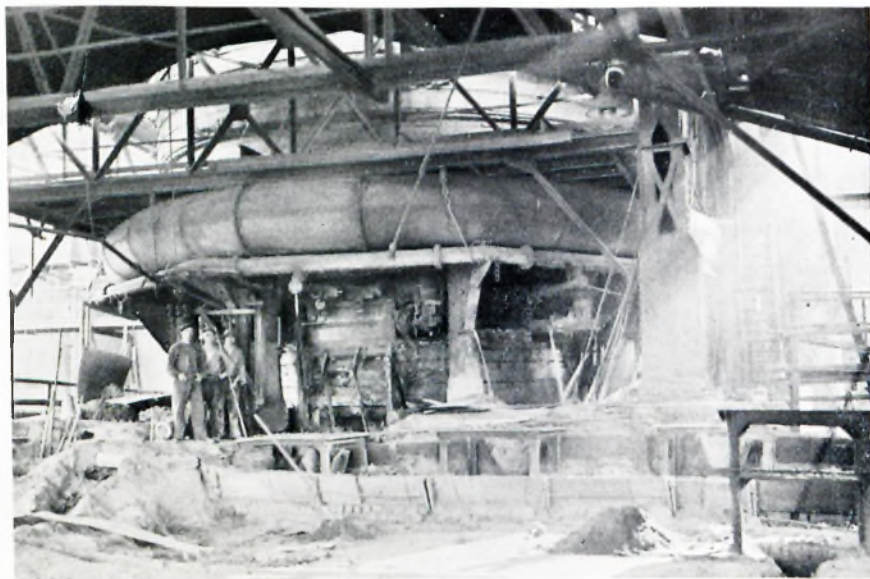


Ryc. 231. Piec płomienny.

**Żelazo kute.** Żelazo kute, wynalezione przez Henry Corta'a (1784), otrzymuje się przez ogrzewanie brył surowca w *piecu płomiennym* (ryc. 231), którego trzon *B*, wyłożony jest warstwą materiału, zawierającego tlenki żelaza i młotowiny (zasadowy krzemian żelaza). Płomień i gorące gazy, utleniające, z paleniska *A*, odbijają się od niskiego sklepienia, padają bezpośrednio na żeliwo leżące na trzonie *B* i topią je. Węgiel, krzem i fosfor łączą się z tlenem tlenków i ostatnie dwa pierwiastki przechodzą do szlaki. Siarka znajduje się w szlacie, jako siarczek żelazawy. Z powodu burzliwego uchodzenia tlenu węgla, żeliwo w tem stadium procesu »wrze«. Miesza się je wówczas żelaznemi dragami, »pudluje«. W miarę oczyszczania się, żelazo gęstnieje, a wkońcu wyciąga się je z pieca w bryłach i uwalnia częściowo od szlaki przez walcowanie. Otrzymane w ten sposób bloki przecina się na wąskie kawałki zwane

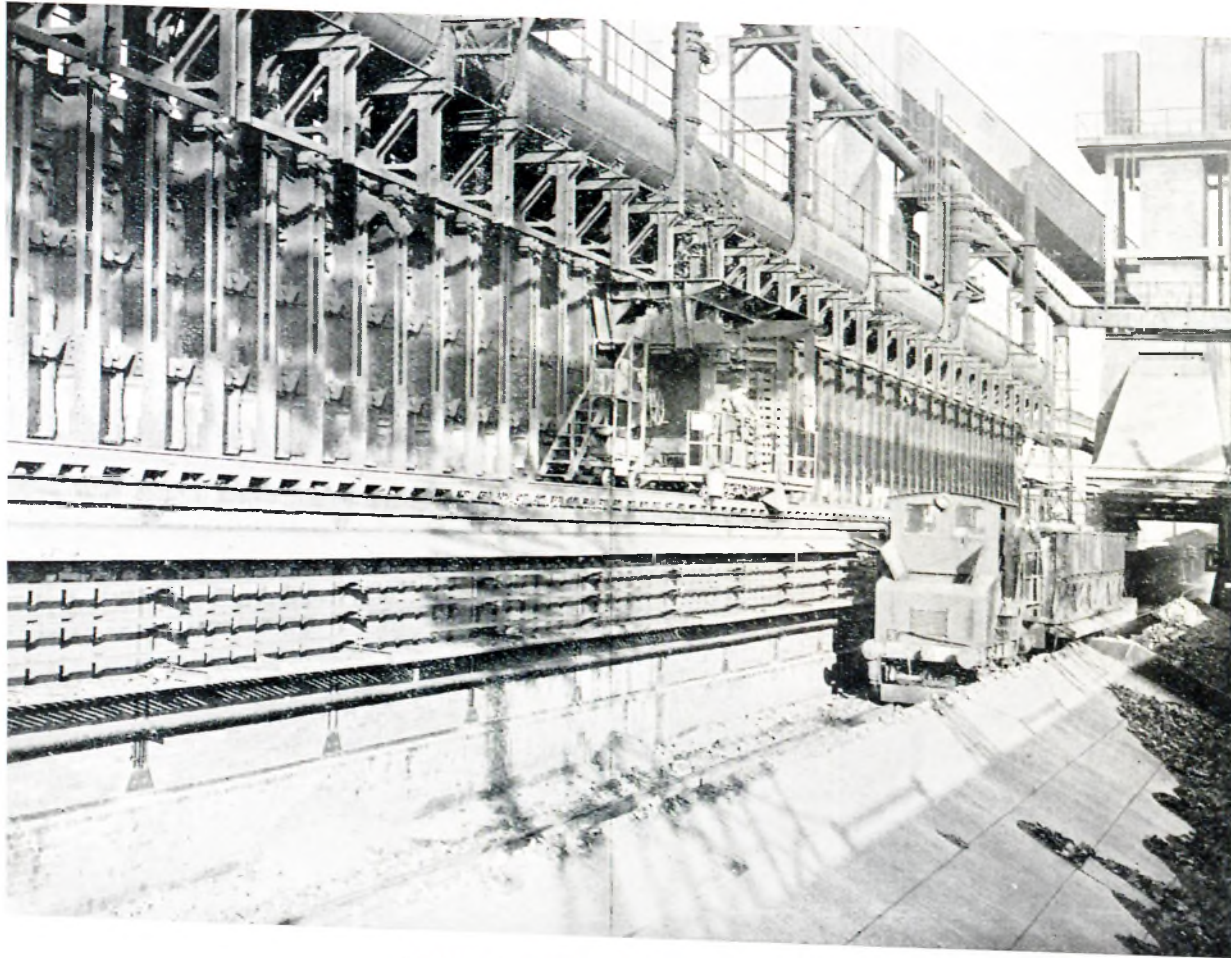


OGÓLNY WIDOK WIELKICH PIECÓW W HUCIE FALVA



HUTA BATORY. WIELKI PIEC, CZĘŚĆ DOLNA





OGÓLNY WIDOK KOKSOWNI Z ROKU 1931



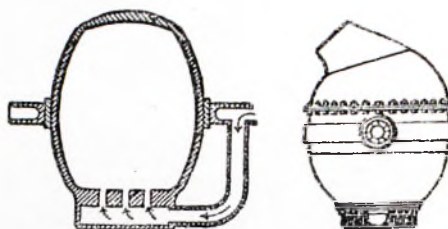
kęsami, wiąże w »sнопce«, żarzy mocno i ponownie walcuje. Proces ten powtarza się kilkakrotnie, w celu jak najdokładniejszego wyciśnięcia szlaku. Żelazo otrzymane tą metodą staje się poniżej 1.000° dostatecznie miękkie do spawania, a topi się około 1.500°.

Jeśli żelazo zawiera jeszcze, choćby cokolwiek więcej, niż ślady, fosforu związanego, staje się kruche na zimno. Nieznaczna zawartość siarczku żelazawego nadaje mu tę samą własność nagorąco i czyni je niezdatnym do kucia. Żelazo kute powinno zawierać tylko 0,1-0,2% węgla. Włóknistą jego strukturę wywołują w części warstewki szlaku, która nie została przy walcowaniu całkowicie wyciśnięta. Dzięki swej ciągliwości, żelazo kute służy do wyrobu kotwic, łańcuchów i nitów, oraz do wyrobu drutu. Jako względnie czyste (99,8-99,9%) jest ono trudniej topliwe, niż żelazo lane, dlatego stosuje się je na przegrody ogniowe. Opisany wyżej proces otrzymywania żelaza lanego został dziś wyparty przez procesy Bessemer'a i Siemens'a-Martin'a, dające żelazo równie czyste.

**Stal.** Jest to gatunek żelaza wolny niemal zupełnie od fosforu, siarki i krzemu, lecz bogatszy w węgiel, niż żelazo kute. Stal narzędziowa zawiera 0,9-1,5% węgla, stal budowlana tylko 0,2 do 0,6%, a stal miękka 0,2% lub nawet mniej. Stal łączy własności żelaza lanego i kutego, gdyż jest jednocześnie twarda i elastyczna, przytem daje się kuć i spawać, o ile zawartość węgla nie jest zbyt wielka. Stal można hartować (p. str. 811). Odnacza się też większą wytrzymałością, niż żelazo kute, i może być trwale namagnesowana.

Światowa produkcja stali w 1924 r. wynosiła w przybliżeniu 72.000.000 tonn. W 1917 r. przekroczyła 85.000.000 tonn.

**Proces Bessemer'a.** Duże ilości otrzymuje się metodą Bessemer'a (Kelly 1852, Bessemer 1855). Stopione żeliwo wlewa się do konwertera (ryc. 232), wyłożonego gliną, zmieszaną z piaskiem, i wdmuchuje się strumień powietrza przez otwory w dnie. Utlenienie manganu, węgla, krzemu i niewielkiej ilości żelaza, wytwarza dostateczną ilość ciepła, by podwyższyć temperaturę zawartości konwertera ponad punkt topnienia żelaza kutego. Dodaje się następnie czystego żelaza lanego, żelaza zwierciadlistego (str. 798) lub koksu, by doprowadzić zawartość węgla do pożądanego stosunku, a w końcu opróżnia się konwerter przez przychylenie, przyczem naprzód splywa szlaka, potem stopiona stal. Jeśli żeliwo zawiera wiele fosforu, tlenek tego pierwiastka redukuje się pod wpływem żelaza, gdy tylko utworzy się pod wpływem wdmuchiwanego powietrza. W takich przypadkach konwerter Bessemer'a otrzymuje zasadową wyściółkę, zawierającą

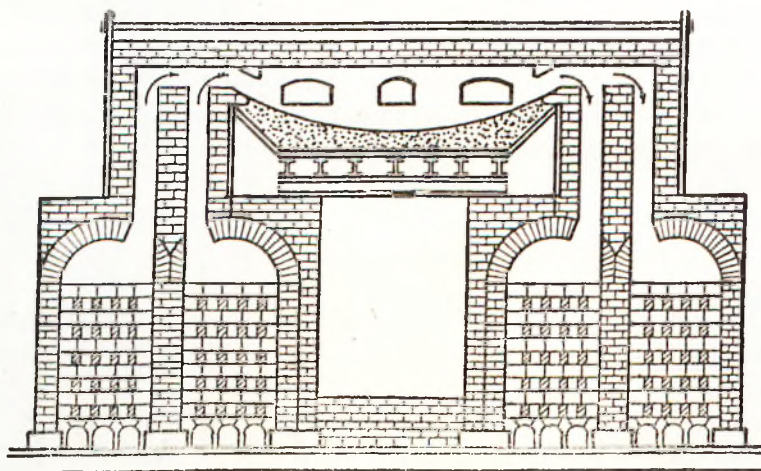


Ryc. 232. Konwerter Bessemera.

wapno i magnezję; powstaje wówczas szlaka, zawierająca zasadowy fosforan wapniowy. Na tej modyfikacji polega proces zasadowy Thomas'a-Gilchrist'a. Szlaka (żużel Thomas'a), służy po sproszkowaniu jako wartościowy nawóz sztuczny (p. str. 693).

Ze stali bessemerowskiej odlewa się części składowe maszyn, oraz walcuje się ją na żelazo budowlane i do konstrukcji mostowych. Zawiera 0,1% (miękką) do 1% (twardą) węgla. W Stanach Zjednoczonych<sup>1)</sup> bardziej rozpowszechniony jest obecnie, opisany niżej, proces zasadowy Siemens-Martina.

**Proces Siemens-Martina.** W tym procesie topi się żelazo lane w miskowatym zagłębieniu (ryc. 233), które wyłożone jest piaskiem, gdy proces jest kwaśny, a wapnem i magnezją, gdy proces jest zasadowy. Dodaje się potem w odpowiednim stosunku żelaza odpadkowego (w celu rozcieńczenia), oraz hematytu lub innych rud tlenowych. Materiały (50-75 ton jeden nabój) ogrzewa się w płomieniu gazowym przez 8 do 10 godzin. By uzyskać w sposób ekonomiczny wysoką temperaturę, potrzebną do utrzymania produktu (prawie czyste żelazo) w stanie stopionym, Siemens opracował metodę podgrzewania gazu opałowego i powietrza zapomocą urządzenia regeneratoro-



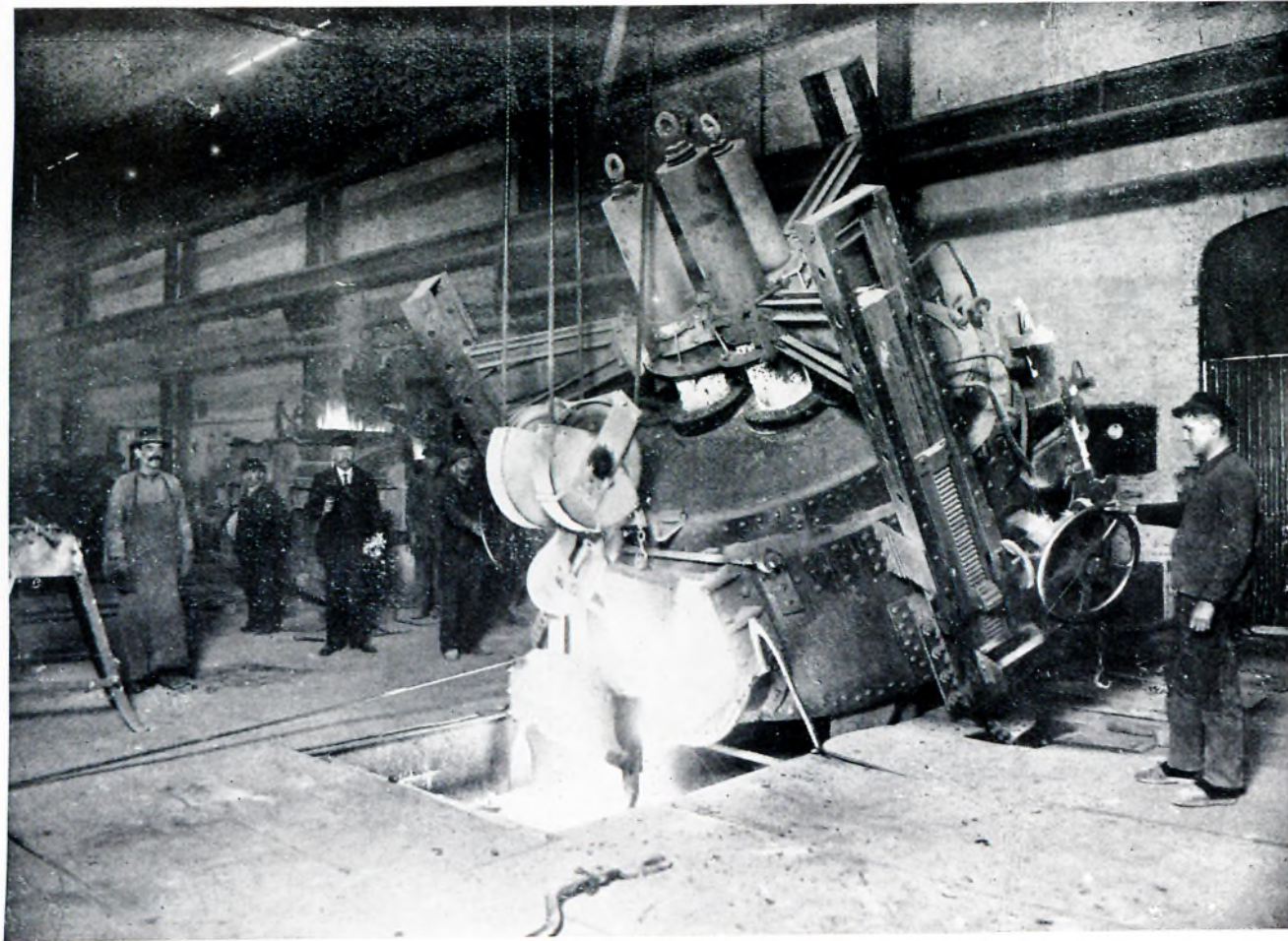
Ryc. 233. Piec Siemens-Martina.

wego. Gazy spalinowe przechodzą przez komory, zawierające cegły ułożone w kratę. Gdy komory te ogrzeją się, przesuwa się zawory, wobec czego gaz opałowy i powietrze ciągną obecnie przez komory ogrzane, a po spotkaniu się i spalaniu w piecu Martina, biegną przez komory położone po stronie przeciwległej i ogrzewają je.

Reakcje w piecu Martina przebiegają podobnie do reakcyj w procesie bessemerowskim. Przy odlewaniu dodaje się nieco glinu, aby związać tlen (obecny jako CO) i uzyskać bloki (ingoty) pełne. W ostatnich czasach zaczęto używać zamiast glinu żelazo, zawierające 10-15% tytanu. Tytan wiąże prócz tlenu także azot, a powstałe związki przechodzą do szlaku taksamo, jak tlenek gli-

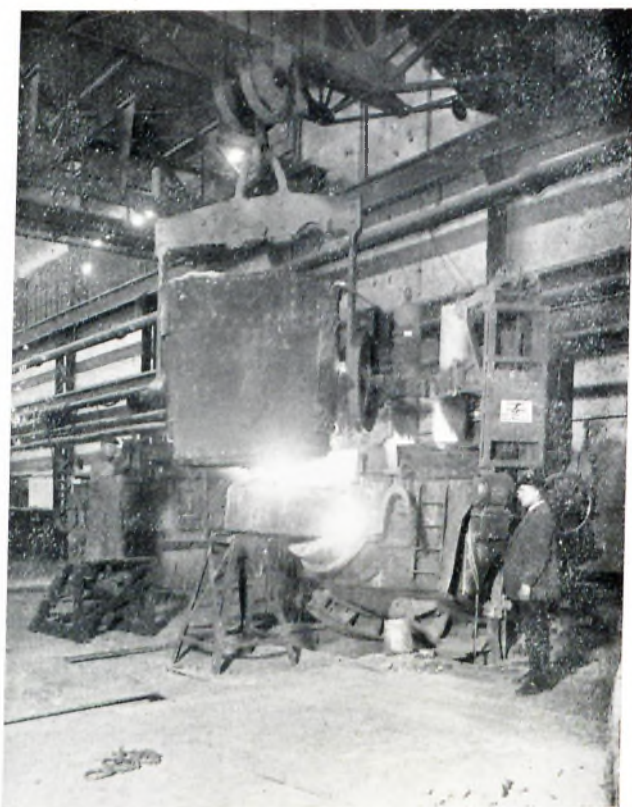
<sup>1)</sup> Także w Polsce (przytłum.).





PIEC ELEKTRYCZNY





PIEC ELEKTRYCZNY DO WYROBU STALI



PIEC MARTINA PRZECHYLENY W HUCIE FALVA

nowy. Szyny otrzymane ze stali oczyszczonej tytanem trudniej pękają (najczęstsza przyczyna katastrof) i są o 40% trwalsze, niż szyny, wyrabiane ze zwykłej stali martinowskiej.

Proces martinowski zawdzięcza wyższość nad procesem bessemerowskim temu, że nie jest tak pospieszny, wobec czego da się lepiej kontrolować. Materiał można badać co pewien czas na wyjętych próbkach i regulować przebieg procesu, dopóki nie otrzyma się produktu o pożądanym składzie. Odnacza się on nadto większą niż stal bessemerowska jednorodnością. Jeszcze rozważniejszą przeróbkę umożliwia *ogrzewanie elektryczne* (np. w piecu Héroult'a), używane przy wyrobie stali szczególnie czystej (p.niżej).

Stali martinowskiej używa się do wyrobu lepszego gatunku szyn, na mosty kolejowe, waly maszynowe, płyty pancerne i ciężkie działa, i wogóle, gdzie stal wystawiona jest na wielkie wstrząśnienia.

**Stal tyglowa.** Najwyższe gatunki stali wyrabia się w tyglach szamotowych (lub z grafitu i gliny) w porcjach po 30 do 50 kg. Bardzo czystą stal martinowską przetapia się tam z węglem drzewnym lub czystym żelazem lanem. Stali tyglowej używa się do wyrobu brzytw (1,5% C), narzędzi (1% C), stalówek, igieł i noży.

**Stal elektryczna.** Piec elektryczny, jak już wyżej wspomniano, pozwala na jeszcze starszy dobór warunków, towarzyszących wyrobowi stali, niż jest to możliwe w procesie martinowskim, wobec czego służy do otrzymywania produktów, od których wymaga się jak największej pewności, jak maszyny, osie i koła. W piecu elektrycznym można doprowadzić utlenienie i redukcję do każdego żadanego punktu, temperaturę uregulować w obrębie niewielu stopni, a dwa najszkodliwsze zanieczyszczenia, zawsze w stali obecne — siarkę i fosfor, — usunąć aż do niedostrzegalnych śladów. W porównaniu z innymi gatunkami stali, stal »elektryczna« jest giętsza, nie zawiera miejsc pustych, okładowanych gazów i żużli i jest mocniejsza, bardziej ciągliwa i giętsza. Temperatura, jaką tu można otrzymać, jest również wyższa, niż w procesach dawniejszych, co ułatwia przygotowanie trudno topliwych stopów i skraca czas operacji.

**Hartowanie stali.** Jeśli stal ogrzać do czerwoności, a następnie zwoła oziębic, będzie ona stosunkowo miękka. Nagle oziębiona staje się jednak twardsza od szkła. Twardość tę przez ostrożne ogrzewanie można zmniejszyć w dowolnym stopniu. Pierwsza część postępowania, polegająca na nagłym oziębieniu, zwie się *hartowaniem* stali, druga, polegająca na zmniejszaniu twardości przez ogrzewanie, *odpuszczaniem*. Czy ogrzewanie było wystarczające, ocenia się w przybliżeniu na podstawie barw interferencyjnych nalotowych, wywołanych przez cienką błonkę tlenku, powstającą na powierzchni. I tak blado-żółta barwa (200-220°) odpowiada napuszczeniu stali na brzytwy, żółta (240°)—stali na scyzoryki, brązowa (260°)—na nożyczki, purpurowa (275°)—noże stołowe, niebieska (300-315°)—stali na sprężyny zegarowe i klingi sza-

bel, ciemno-niebieska (340°) stali na pily. Owe blonki barwne usuwa się później przy szlifowaniu; pozostawia się je tylko na sprężynach zegarowych.

Aby zrozumieć proces hartowania i napszczenia stali, trzeba zauważyć, że żelazo istnieje w trzech różnych odmianach krystalicznych, zwanych  $\alpha$ —ferrytem,  $\gamma$ —ferrytem i  $\delta$ —ferrytem. Każda z tych odmian jest trwała w obrębie pewnych temperatur i posiada określony punkt przejścia, w którym pozostaje w równowadze z drugą odmianą alotropową (por. siarkę str. 378). Postacią trwałą poniżej 900° jest  $\alpha$ —ferryt (żelazo kute). Jest ono magnetyczne i, jak wynika z badań rentgenograficznych, posiada sieć sześcienną, przestrzennie centryczną. Między 760° i 900°  $\alpha$ —ferryt traci stopniowo własności magnetyczne, nie ulegając poza tem, zmianom. Pierwotnie uważano postać niemagnetyczną za odrębną odmianę alotropową żelaza ( $\beta$ —ferryt), lecz nie można było ustalić dla niej określonego punktu przejścia i badania promieniami — X nie wykazały zmiany w budowie krystalicznej. W 900° jednak zachodzi niewątpliwie zmiana fazy z pochłonięciem ciepła na  $\gamma$ —ferryt, który posiada sieć sześcienną płaskocentryczną. W 1400°  $\gamma$ —ferryt zamienia się na  $\delta$ —ferryt, a ostatni w 1535° topi się.

Stopione żelazo rozpuszcza łatwo węgiel, który istnieje w roztworze części w stanie wolnym, w części zaś jako węgiel żelaza  $Fe_3C$  zwany *cementytem*. Gdy rozżarzoną do białości stal (z zawartością do 2% C) ochłodzi się nagle, wówczas brak jest czasu, by w ciągu chłodzenia mogły dokonać się jakieś zmiany i otrzymuje się roztwór stały przesycony, który jest bardzo twardy i kruchy (p. str. 573). Jeśli jednak oziębianie jest powolne tak, żeby odpowiednia równowaga miała czas się ustalić, wówczas z żelaza, które krzepnie, wydziela się część węgla w postaci grafitu i cementytu, pozostawiając jedynie roztwór stały nasycony. Skład tego ostatniego zmienia się stopniowo w obrębie temperatur, w których  $\delta$ —ferryt i  $\gamma$ —ferryt są trwałe. Skoro jednak nastąpi zamiana w  $\alpha$ —ferryt, w którym węgiel już się nie rozpuszcza, wówczas roztwór stały rozdziela się na mechaniczną mieszaninę  $\alpha$ —ferrytu (żelazo kute), węgliku żelaza, oraz, o ile pierwotna ilość węgla była dostateczna, grafitu. Składniki te można wyróżnić przy mikroskopowym badaniu wypolerowanej powierzchni i śledzić ich powstawanie, chłodząc nagle próbki w dowolnych stadjach. Miękkie żelazo, które przeważa w produkcji powoli chłodzonym, sprawia, że cały produkt jest miękki. Ogrzewanie do wysokiej temperatury, połączone z nagłym oziębieniem, wywołuje ponowne powstanie jednorodnego roztworu stałego węgla w  $\gamma$ —ferrycie i przywraca charakterystyczne własności stali. Z drugiej strony umiarkowane ogrzanie (odpuszczenie) stałej masy, pociąga za sobą w mniejszym lub większym stopniu częściowe dokonanie się przemian, właściwych powolnemu ochładzaniu, i w następstwie tego mniejsze, lub bardziej ściśle, zbliżenie się do stanów, towarzyszących powolnemu oziębieniu. W jakim stopniu utworzy się materiał miękki przy odpuszczaniu, zależy będzie od temperatury, do której odpuszczano, oraz szybkości, z jaką później chłodzono. Zmieniając te warunki, osiągnąć można pożądany stopień twardości.



Obecność obcych substancji, wpływa hamująco na różne przemiany, zachodzące w oziębianej stali, podobnie jak w przypadku siarki obecne substancje działają opóźniająco na przemianę  $S_{\mu}$  w  $S_{\lambda}$  i pozwalają na przechłodzenie pierwszej i wystąpienie jej jako siarki bezpostaciowej. Mangan, nikiel, a poczęści i inne metale, utrudniają przechodzenie  $\gamma$  — ferrytu w  $\alpha$  ferryt. I tak, żelazo z 12% manganu, zawiera po oziębieniu z wysokiej temperatury tylko przechłodzony  $\gamma$  — ferryt i nie jest magnetyczne. Chcąc zamienić je na  $\alpha$  — ferryt, należy ogrzewać je przez kilkanaście godzin (zamiast kilku minut) do temperatury, bliskiej punktu przejścia, np. 500-600°. Mangan jest więc cennym składnikiem stali, ponieważ sprzyja zachowaniu się  $\gamma$  — ferrytu, w którym jedynie węgiel jest rozpuszczalny, a tem samem pozwala na wyrób jednorodnej stali o wielkiej zawartości rozpuszczonego węgla, oraz umożliwia wolne chłodzenie bez zmniejszenia twardości.

**Inne gatunki stali.** Musimy odróżniać przypadki, w których stosujemy mangan, glin, krzem, lub tytan w małych ilościach, w celu oczyszczenia żelaza, poczem dodatki te, w sposób opisany wyżej, przechodzą (w stanie związanym) do szlaku, od wypadków, którymi się obecnie zajmujemy, a w których dodatki pewnych metali mają na celu otrzymanie prawidłowych stopów.

*Stal manganowa* (7-20% Mn) jest niezwykle twarda nawet wtedy, gdy się ją wolno studzi (p. wyżej). Nie traci ona przeto łatwo swej twardości, gdy się ogrzeje pod wpływem tarcia. Używa się jej do wyrobu łamaczy kamieni i kas.

*Stal chromo-wanadowa* (1% Cr, 0,15% V) odznacza się wielką giętkością; daje się zginać we dwoje, gdy jest zimna, a prócz tego jest bardzo wytrzymała na ciągnięcie i skręcenie. Używa się jej na ramy i osie do samochodów.

*Stal wolframowa* (wolframu 8-20%, chromu 3-5%) używana jest do wyrobu narzędzi t. zw. szybkoosprawnych, np. noży tokarskich, gdyż może się ogrzać nawet do czerwoności (wskutek tarcia), nie tracąc na twardości.

*Stal niklowa* (zawierająca 2-4% niklu) jest odporna na rdzewienie, posiada bardzo wysoką granicę sprężystości i wielką twardość. Służy do wyrobu płyt pancernych, kabli i wałów samolotowych. Stop o 36%-ach niklu, zwany *inwarem*, ma bardzo mały współczynnik rozszerzalności linjowej, stanowi przeto doskonały materiał do wyrobu podziałek mierniczych i wahadeł.

*Żelazo krzemowe* (15% Si) nie ulega rdzewieniu, ani działaniu kwasu siarkowego, azotowego, lub octowego, zarówno nagorąco jak na zimno, tak rozcieńczonych, jak stężonych. Naczynia z tego stopu stosowane są w przemyśle zagęszczania kwasów.

**Własności chemiczne żelaza.** Aczkolwiek najczystsze żelazo nie rdzewieje w zimnej wodzie, zwykle żelazo rdzewieje w wilgotnem powietrzu (str. 9) i pod wodą. Korozja zachodzi niezmiernie wolno w wodzie wolnej od dwutlenku węgla, lecz obecność kwasu węglowego silnie przyspiesza działanie. Rdza jest to krucha, porowata, luźnie przylegająca powłoka o zmiennym składzie, złożona głównie z uwodnionego tlenku żelazowego  $3Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Nie

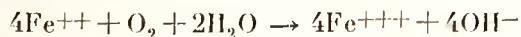
zabezpiecza ona metalu, znajdującego się pod nią, od dalszych zmian. Olej zabezpiecza żelazo przed rdzewieniem, jakkolwiek tlen rozpuszcza się w większości olejów łatwiej, niż w wodzie (str. 75), i ma swobodny dostęp do żelaza, gdyż woda nie rozpuszcza się w oleju i w ten sposób wilgoć niema dostępu.

Żelazo pali się w tlenie i reaguje w stanie ogrzonym z parą wodną, wytwarzając magnetyczny tlenek żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (str. 77). Cienka warstwa tego tlenku przylega silnie i chroni żelazo przed rdzewieniem. Przedmioty, które mają być tym sposobem zabezpieczone przed rdzewieniem, umieszcza się w zamkniętych retortach i poddaje najpierw działaniu przegrzanej pary wodnej, a następnie trzyma się je przez pewien czas w prądzie gazu generatorowego (str. 517), aby zredukować wyższe tlenki, które mogłyby się utworzyć. Wskazówki do zegarków, sprzączki i t. p. można pokryć ochronną powłoką, zanurzając je do kąpieli utleniającej np. stopionej saletry. Inna metoda zabezpieczania przed rdzewieniem, polega na zanurzaniu przedmiotów żelaznych do gorącego fosforanu żelazawego. Sól ta jest bardzo zhydrolizowana w roztworze, więc wolny kwas działając na żelazo, zamienia jego powierzchnię na silnie przylegającą błonę zasadowego fosforanu.

Żelazo ruguje łatwo wodór z rozcieńczonych kwasów. Stal i surowiec, zawierające żelazo, węgiel żelaza i grafit, dają z rozcieńczonymi kwasami prawie czysty wodór, przyczem węgiel i grafit pozostają nienaruszone. Natomiast kwasy bardziej stężone zwłaszcza gorące, wytwarzają obok wodoru węglowodory, pod wpływem reakcji z węglikiem (str. 528). Zapach powstającego gazu pochodzi od związków fosforu i siarki.

Żelazo reaguje energicznie z rozcieńczonym, oraz ze stężonym kwasem azotowym, natomiast zachowuje się biernie wobec dymiącego kwasu azotowego ( $\text{NO}_2$  w roztworze, str. 477) i przechodzi w stan *bierny*. W tym stanie nie ruguje już wodoru z rozcieńczonych kwasów. Zanurzone do roztworu siarczanu miedziowego, nie pokrywa się jak zwykle czerwoną powłoką metalicznej miedzi. Jeśli jednak metal zadrapamy lub uderzymy, wówczas stan bierny ustępuje i miedź zaczyna się osadzać naprzód w miejscu zdrapania, a potem w innych, przyczem działanie rozszerza się szybko na całą powierzchnię. Nie mamy dotąd zadowalającego wyjaśnienia tego zjawiska, choć występuje ono także u innych metali np. chromu i kobaltu.

**Związki żelazawe.** *Chlorek żelazawy* otrzymuje się w postaci bladezielonego wodzianu  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pod działaniem kwasu solnego na metal lub węgiel. Bezwodna sól sublimuje w kryształach, gdy nad ogrzonym metalem przepuszcza się chlorowodór. W roztworze sól utlenia się pod wpływem powietrza na zasadowy chlorek żelazowy:



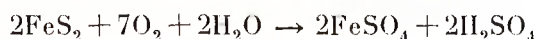
Wobec nadmiaru kwasu tworzy się wtedy chlorek żelazowy normalny. Z kwasem azotowym chlorek żelazawy wytwarza chlorek żelazowy i tlenek azotu (str. 478).

*Wodorotlenek żelazawy*  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  strąca się po dodaniu zasad do roztworów czystych soli żelazawych jako biały osad, który jednak szybko staje się brudnozielony, a w końcu brązowy pod wpływem utlenienia. Rozpuszcza się w roztworach soli amonowych, gdyż będąc podobnie, jak wodorotlenek magnezowy (str. 651) dość wyraźnie rozpuszczalny w wodzie, wymaga stosunkowo znacznego stężenia  $\text{OH}^-$  do swego strącenia. *Tlenek żelazawy*  $\text{FeO}$  jest czarny i tworzy się przy ostrożnej redukcji tlenku żelazowego wodorem (około  $300^\circ$ ). W powietrzu zapala się samorzutnie.

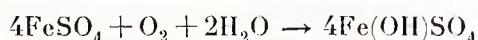
*Węglan żelazawy*  $\text{FeCO}_3$ , występuje w przyrodzie jako syderyt; można go otrzymać w cokolwiek zhydrolizowanej postaci przez strącenie. Osad w pierwszej chwili jest biały, lecz szybko ciemnieje i w końcu staje się brązowy, ponieważ powstający pod wpływem hydrolizy wodorotlenek żelazawy, utlenia się na wodorotlenek żelazowy. Sól ta rozpuszcza się w wodzie, zawierającej kwas węglowy, podobnie do węglanu wapniowego, dając  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  (str. 604) i w tej postaci znajduje się w wodach naturalnych (żelazistych).

*Siarczek żelazawy*  $\text{FeS}$ , powstaje w postaci czarnej, o metalicznym wyglądzie masy, przy ogrzewaniu żelaza z siarką (str. 18). Można go również otrzymać przez strącenie siarczkiem amonowym, lecz nie siarkowodorem. Rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonych kwasach. Strącony osad utlenia się z wolna pod wpływem powietrza na siarczan żelazowy.

*Siarczan żelazawy* tworzy się przy utlenieniu pirytu pod wpływem powietrza:



Produkty reakcji wylugowuje się wodą, do otrzymanej cieczy dodaje się odpadków żelaznych, a następnie odparowuje obojętny roztwór, dopóki nie wydzieli się kryształy wodzianu  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , zwane »koperwasem żelaznym«. Kryształy te na powietrzu wietrzeją i utleniają się na brązowy siarczan żelazowy zasadowy:



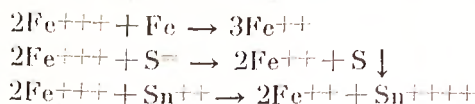
Wobec nadmiaru kwasu siarkowego i powietrza, lub środka utleniającego, jakim jest np. kwas azotowy, powstaje siarczan żelazowy. Siarczan żelazawy stosowany jest w farbiarstwie, przy wyrobie *atramentu* (p. str. 819), czerwieni angielskiej (str. 816) i do oczyszczania wody (str. 691).

*Sole podwójne* typu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sól Mohra) nie wietrzeją i ulegają w stanie stałym utlenieniu trudniej, niż siarczan żelazawy.

**Związki żelazowe.** Jeśli do roztworu chlorku żelazawego wprowadzimy chlor a następnie odparujemy, póki odpowiednia zawartość wody nie zostanie osiągnięta, otrzymamy żółte, rozplywające się kryształy *sześciowodnego chlorku żelazowego*  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Jeśli ten wodzian ogrzewać będziemy dalej, nastąpi hydroliza i pozostanie tlenek. Podczas przepuszczaniu chloru nad ogrzaniem żelazem, sublimuje *bezwodny* chlorek żelazowy w ciemnozielonych łuskach, czerwonych w świetle przechodzącym. Chlorek żelazowy w roztworze można zredukować podobnie, jak inne sole żelazowe, do soli żelazawej,



gotując z żelazem. Tę samą redukcję sprawia siarkowodór i chlorek cynawy (por. str. 743):



Z ostatniej reakcji wynika, że sole żelazawe są słabszym środkiem redukującym, niż sole cynawe.

Jon-żelazowy jest niemal bezbarwny, a żółtobrunatna barwa roztworów chlorku żelazowego wywołana jest obecnością wodorotlenku żelazowego, powstałego pod wpływem hydrolizy. Barwa ciemnieje przy ogrzewaniu roztworu (wzrost hydrolizy) i błędnie znowu bardzo wolno, wskutek reakcji odwrotnej, gdy roztwór pozostawiać będzie w zimnie. Można też hydrolizę odwrócić i roztwór prawie całkiem odbarwić, zwłaszcza w przypadku azotanu, jeśli doda się do roztworu nadmiaru kwasu:



*Jodek żelazowy* ulega redukcji pod działaniem jodowodoru, powstającego wskutek hydrolizy jodku i dlatego też jodek żelazawy nie łączy się z jodem na jodek żelazowy. Przypadek ten przypomina zachowanie się jodku miedziowego (str. 711).

*Wodorotlenek żelazowy*  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  występuje jako brunatny osad po dodaniu zasady do soli żelazowej. Z nadmiarem zasady nie reaguje. Przy suszeniu daje tlenek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nie tworząc określonych tlenków o pośrednim stopniu uwodnienia. W przyrodzie jednak znajdują się takie wodziany, jak  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$  (żelaziak brunatny) i  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}(\text{OH})_3$  (żelaziak żółty). Wodorotlenek przechodzi łatwo w koloidalną zawiesinę w roztworze chlorku żelazowego. Stosując dializę przez papier pergaminowy, można oddzielić całą sól i uzyskać niemal zupełnie czystą koloidalną zawiesinę wodorotlenku. Wodorotlenek żelazowy jest koloidem dodatnim i ścina się (osad brunatny) po dodaniu soli, przyczem jony dwuwartościowe ujemne są bardziej skuteczne, niż jony jednowartościowe (str. 644).

*Tlenek żelazowy*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  występuje w handlu pod nazwą «czerwieni angielskiej» i «czerwieni weneckiej». Otrzymuje się go z siarczanu żelazowego, pozostającego przy oczyszczaniu towarów żelaznych, które mają być poddane cynowaniu lub cynkowaniu (galwanizowaniu, p. str. 662). Tę ostatnią sól pozostawia się, by uległa utlenieniu w powietrzu, strąca się następnie wodorotlenek żelazowy wapnem i praży. Produkt zależnie od grubości ziarna posiada różne odcienie od jasno-żółtawoczerwonego do ciemno-fioletowobrunatnego. Najlepszy gatunek czerwieni otrzymuje się przez prażenie szczawianu żelazowego  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Tlenek żelazowy nie jest wyraźnie kwaśny, lecz przy stopieniu go z tlenkami bardziej zasadowymi, otrzymać można takie związki jak np. franklinit  $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ . Wodór w temperaturze około  $300^\circ$  redukuje go na tlenek żelazawy, a w  $700\text{--}800^\circ$  na żelazo metaliczne.

*Magnetyczny tlenek żelaza*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , występuje w przyrodzie jako magnetyt i tworzy się z żelaza pod działaniem gorącego powietrza (zendra, młotowiny), pary wodnej, lub bezwodnika węglowego. Krystalizuje w osmiościanach podobnie do spineli (str. 688) i w istocie, jako tlenek żelazawo-żelazowy  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , czyli  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ , spokrewniony jest z franklinitem.

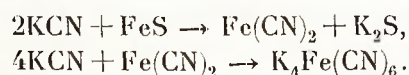
*Siarczek żelazowy*  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  otrzymać można przez stopienie siarki z żelazem, albo przez strącenie siarczkiem amonowym z roztworu soli żelazowej. Siarkowodorem strąca się tylko siarka (p. wyżej).

*Siarczan żelazowy*  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  tworzy się przy utlenianiu siarczanu żelazowego w obecności kwasu siarkowego, a po odparowaniu pozostaje, jako biała masa. Daje aluny (str. 690), np. alun żelazowo-amonowy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Aluny te są prawie bezbarwne w stanie czystym, zazwyczaj jednak posiadają odcień różowofioletkowy.

**Piryty.** Mineral piryt  $\text{FeS}_2$  jest tym siarczkiem żelaza, który jest odporny na działanie powietrza. Nie ulega działaniu rozcieńczonych kwasów, lecz stężony kwas solny zamienia go zwolna na chlorek żelazawy i siarkę. Wodór redukuje go na siarczek żelazawy.

**Cyjanki.** Gdy do roztworów soli żelazawych lub żelazowych, dodawać cyjanku potasowego, powstawać będą żółtawe osady, lecz prostych cyjanków w stanie czystym nie zdoła się otrzymać. Osady te reagują z nadmiarem cyjanku, dając rozpuszczalne cyjanki zespolone. Otrzymamy żelazocyjanek, względnie żelazocyjanek potasowy.

*Żelazocyjanek potasowy*  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , inaczej »żelazosinek potasowy żółty« wyrabia się przez ogrzewanie odpadków zwierzęcych, obfitujących w azot, np. krwi, z opilkami żelaza i potażem. Produkt reakcji zawiera cyjanek potasowy i siarczek żelazawy, które pod działaniem ciepłej wody reagują ze sobą i wytwarzają żelazocyjanek:

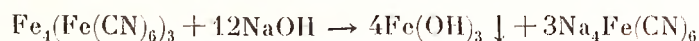


Trójwodna sól tworzy długie żółte, jednoskośne tabliczki. Roztwór wodny zawiera niemal wyłącznie jony  $\text{K}^+$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , i nie daje wcale reakcji na jon żelazawy  $\text{Fe}^{++}$ . Jedną z reakcyj podwójnej wymiany tej soli z solami żelazowymi, jest szczególnie ważna, ponieważ prowadzi do otrzymania galaretowatego osadu *blękitu pruskiego* (żelazocyjanku żelazowego):



Blękit pruski używany jest do wyrobu farb i jako *farbka niebieska do prania*. Mimo że w istocie nierozpuszczalny, jest jednak tak delikatnym proszkiem, że wydaje się rozpuszczalny w wodzie. Zastosowanie tej farbki w praniu ma na celu usunięcie żółtego odcienia, pochodzącego od kwaśnego węglanu żelazowego w wodzie (str. 606). Jeśli jednak bielizna nie została należycie wy-

plukana z mydła i sody, wówczas uwolniony, pod wpływem hydrolizy tych ostatnich, wodorotlenek sodowy, wchodzi w podwójną wymianę z błękitem pruskim, wytwarzając jeszcze więcej rdzy:

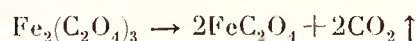


**Żelazicyjanek potasowy**  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{\text{III}}$ . Różnicę między tą solą a poprzednią łatwo dostrzec, pisząc wzory w następujący sposób:  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  i  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ . W żelazicyjanku potasowym, żelazo jest trójwartościowe i anjon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$  jest też jako całość trójwartościowy. Jest to sól rozpuszczalna, barwy czerwonej. Otrzymać ją można przez utlenienie żelazocyjanku chlorem. Z solami żelazowymi daje ona tylko brązowy roztwór, a z solami żelazawymi ciemnoniebieski osad żelazicyjanku żelazawego — *błękit Turnbulla*:



Dzięki tej reakcji możemy odróżnić jon-żelazawy  $\text{Fe}^{++}$  od jonu-żelazowego. Równie ostra różnica występuje po dodaniu siarkocyjanianu potasowego, ponieważ aczkolwiek oba siarkocyjaniany, żelazawy i żelazowy, są rozpuszczalne, drugi posiada krwisto-czerwone zabarwienie (p. str. 247).

**Niebieskie druki.** Niektóre sole żelazowe ulegają pod wpływem światła redukcji na sole żelazawe. Należy do nich szczawian żelazowy  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Nie zmienia się on w ciemności, lecz na świetle daje szczawian żelazawy  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ :



Gdy zanurzymy papier w roztworze szczawianu żelazowego i wysuszymy, a następnie na tak przygotowanym papierze położymy np. liść paproci (lub rysunek tuszem na przezroczystej kalce) i wystawimy na światło słoneczne, wówczas żelazo ulegnie redukcji do stanu żelazawego, z wyjątkiem miejsc, zasłoniętych przed światłem przez liść paproci, lub linje rysunku. Gdy potem zanurzy się papier do roztworu żelazicyjanku potasowego (wywoływacz), szczawian żelazowy utworzy tylko brunatną substancję, którą łatwo można wymyć i splókać. Natomiast części wystawione na światło, zabarwią się ciemnoniebiesko od wydzielonego na papierze żelazicyjanku żelazawego. Otrzymamy zatem biały rysunek na niebieskim tle. W handlu znajduje się papier na tego rodzaju druki, który zamiast szczawianu zawiera cytrynian-żelazowo-amonowy, a równocześnie domieszkę żelazicyjanku, tak że do otrzymania niebieskiego druku wystarcza tylko naświetlenie i wyplókanie w czystej wodzie.

Każdy może sobie sporządzić taki papier w sposób następujący: Rozpuścić 10 g żelazicyjanku potasowego w  $100 \text{ cm}^3$  wody dystylowanej, a w drugich  $100 \text{ cm}^3$  wody 13 g cytrynianu żelazowo-amonowego. Zmieszać równe objętości obydwu roztworów i w razie potrzeby przesączyć. Roztwór rozprawać czystym pędzlem równomiernie po papierze, wysuszyć i przechować w ciemności do dalszego użytku.



**Atrament.** Atrament do pisania wyrabia się najczęściej, dodając siarczanu żelazawego do wyciągu z galasówek. Aktywną substancją tego wyciągu jest kwas garbnikowy, używany także w farbiarstwie (str. 697) i garbarstwie (str. 791). Ścisłe mówiąc, kwas garbnikowy nie jest substancją prostą, lecz mieszaniną złożonych kwasów fenolowych (p. str. 534). Garbnikan żelazawy jest rozpuszczalny i prawie bezbarwny, na powietrzu utlenia się zwolna na nierozpuszczalny czarny garbnikan żelazowy. Aby pismo widoczne było odrazu, dodaje się do atramentu barwnika niebieskiego lub czarnego.

Świeże plamy atramentowe, można wymyć wodą, o ile użyje się jej bezzwłocznie. Jeśli zaszło już utlenienie, należy garbnikan żelazowy zredukować wprzód, przez moczenie części poplamionej przez 12 godzin lub dłużej w roztworze szczawianu amonowego, poczem atrament może być wypłukany. Plamy od rdzy można często zamienić w stan rozpuszczalny zapomocą szczawianu amonowego.

**Karbonylki żelaza.** Podczas przepuszczania tlenu węgla nad delikatnie rozdrobnionem żelazem w  $40^{\circ}$  —  $80^{\circ}$ , lub pod ciśnieniem 8 atmosfer w temperaturze zwykłej, powstają lotne związki o składzie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  *czterokarbonylek żelaza*, i  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  *pięciokarbonylek żelaza*. Gdy gazową mieszaninę ogrzeje się mocniej, karbonylki ulegają rozkładowi i wydziela się żelazo. Palniki gazowe wykazują często osad żelaza, pochodzący z tego źródła.

**Żelaziany.** Czerwony roztwór żelazianu potasowego  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  otrzymuje się, przepuszczając chlor przez wodorotlenek potasowy, w którym zawieszono wodorotlenek żelazowy, lub przez ogrzewanie sproszkowanego żelaza z suchym azotanem sodowym. Sól krystalizuje w czerwonych rombicznych słupach, izomorficznych z siarczanem i chromianem potasowym. W roztworze ulega szybko rozkładowi pod wpływem hydrolizy z wydzieleniem wodorotlenku żelazowego i tlenu. Sole baru, strontu i wapnia tworzą się jako czerwone osady dzięki wymianie podwójnej.

**Reakcje analityczne związków żelaza.** Są dwie postaci jonowe żelaza: jon-żelazawy  $\text{Fe}^{++}$ , bladozielonawy, i jon-żelazowy  $\text{Fe}^{+++}$ , prawie bezbarwny. Żółta barwa soli żelazowych pochodzi z ich hydrolizy. Pierwszy daje z siarczkiem amonowym czarny siarczek żelazawy, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. Wodorotlenek pierwszego jest biały, a drugiego brunatny. Z żelazocyjankiem potasowym sole żelazawe dają osad biały, a sole żelazowe niebieski. Z żelazicyjankiem potasowym pierwsze dają osad ciemnoniebieski, drugie roztwór brązowy. Rodanek żelazowy  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  jest ciemnoczerwony (str. 247). Z boraksem związki żelaza dają zieloną perlę (boran żelazawy), w płomieniu redukującym, a po utlenieniu bezbarwną, lub w obecności wielkiej ilości żelaza żółtą (boran żelazowy), a nawet brunatną.

## KOBALT Co I NIKIEL Ni.

W dawnych czasach brano często rudy, zawierające nikiel i kobalt, za rudy żelaza i miedzi i przerabiano je odpowiednio. Niepowodzenie w otrzymaniu spodziewanych metali, przypisywano siłom nadprzyrodzonym i dlatego »kobalt« wyprowadza się z niemieckiego Kobold, złośliwy duch. Tak samo widoczny jest związek między słowem nikiel, a niemiecką nazwą złego ducha Nix. Kobalt usprawiedliwiał swą nazwę aż do ostatnich niemal czasów; dopiero w ostatnich dziesiątkach lat znalazł pewne zastosowanie. Nikiel natomiast dawno już stał się użyteczny z wielu względów.

**Stosunki chemiczne kobaltu.** Kobalt tworzy tlenki i wodorotlenki kobaltawe i kobaltowe  $\text{CoO}$  i  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  i  $\text{Co(OH)}_3$ , przyczem zarówno jedne, jak i drugie są zasadowe, pierwsze jednak w silniejszym stopniu, niż drugie. Sole kobaltawe ulegają nieznacznie hydrolizie, woda rozkłada jednak sole kobaltowe w dużym stopniu. Sole kobaltowe uwalniają też łatwo jedną trzecią rodnika ujemnego, podobnie do soli manganowych i przechodzą w sole kobaltawe. Zespolone katjony i anjony, zawierające kobalt, są bardzo liczne i trwałe.

**Występowanie i własności.** Kobalt występuje obok niklu w *smaltynie*  $\text{CoAs}_2$  i *kobaltynie*  $\text{CoAsS}$ . Czysty metal można otrzymać metodą Goldschmidta, oraz przez redukcję szczawianu lub tlenku wodorem. Metal jest srebrzystobiały z lekkim odcieniem różowym. Ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów powoli, z kwasem azotowym reaguje szybko.

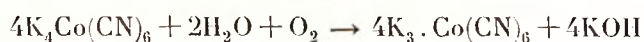
Stopu kobaltu, chromu i wolframu zwanego *stellitem*, używa się do wyrobu narzędzi szybkoobrotowych. Przy ogrzaniu zachowuje hartowność jeszcze lepiej, niż inne gatunki stali wysokowartościowych (str. 813).

**Związki kobaltawe.** *Chlorek*  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  otrzymać można, działając kwasem solnym na tlenek. Tworzy czerwone słupy, które po odwodnieniu częściowym lub całkowitem, nabierają barwy ciemnoniebieskiej. Pismo, nakreślone rozcieńczonym roztworem na papierze jest prawie niewidoczne, dopiero po ogrzaniu nabiera wyraźnie barwy niebieskiej, poczem znów znika, gdy pochłonie wilgoć z powietrza (atrament sympatyczny). Większość soli kobaltowych jest czerwona w stanie uwodnionym lub w roztworze ( $\text{Co}^{++}$ ), a niebieska po odwodnieniu. Po dodaniu wodorotlenku sodowego do soli kobaltowej, strąca się niebieska sól zasadowa. Po zagotowaniu mieszaniny, tworzy się różowy *wodorotlenek kobaltawy*  $\text{Co(OH)}_2$ . Ten znów pod wpływem utlenienia na powietrzu staje się brązowy. Z wodorotlenkiem amonowym daje rozpuszczalny wodorotlenek amonjako-kobaltawy, który na powietrzu utlenia się szybko na wodorotlenek amonjako-kobaltowy (p. niżej). Rozpuszcza się także w solach amonowych podobnie do wodorotlenku manganowego (str. 659, 799). Przy odwodnieniu daje czarny *tlenek kobaltawy*  $\text{CoO}$ . Czarny *siarczek kobaltawy*  $\text{CoS}$  strąca się siarczkiem amonowym z roztworów wszystkich soli, a nawet siar-

kowodorem z octanu. Pewien rodzaj *szkła kobaltowego*, otrzymanego przez stopienie piasku, tlenku kobaltu i azotanu potasowego, daje po sproszkowaniu niebieską farbę, zwaną *smaltą*, używaną do malowania porcelany i obrazów.

**Związki kobaltowe.** Po dodaniu podchlorynu do roztworu soli kobaltowej, strąca się jako czarny proszek *wodorotlenek kobaltowy*  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Ostrożne wyżarzenie azotanu daje *tlenek kobaltowy*  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Silniejsze ogrzanie daje tlenek, występujący w handlu, a mianowicie tlenek kobaltowo-kobaltowy  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Tlenek kobaltowy rozpuszcza się w zimnym kwasie solnym, roztwór oddaje jednak przy grzewaniu chlor.

**Związki zespolone.** Cyjanek potasowy strąca z soli kobaltowych jasnobrunatny cyjanek. Reaguje on z nadmiarem odczynnika, dając roztwór *cyjano-kobaltynu potasowego*  $\text{K}_4 \cdot \text{Co}(\text{CN})_6$  (por. str. 817). Związek ten utlenia się łatwo pod działaniem chloru, lub nawet przy gotowaniu na powietrzu, dając bezbarwny *cyjano-kobaltan potasowy*:

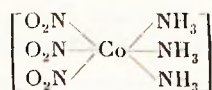


Roztwór nie daje reakcyj na  $\text{Co}^{+++}$ , a z kwasami uwalnia bardzo trwałe kwas cyjanokobaltowy  $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ .

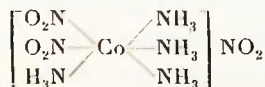
Gdy do soli kobaltowej doda się kwasu octowego i azotynu potasowego, sól kobaltawa utlenia się pod wpływem kwasu azotawego (uwalnianego pod działaniem kwasu octowego) i strąca się żółta zespolona sól  $\text{K}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6$  *azotyno-kobaltan potasu*.

Sole kobaltowe dają wiele różnych zespolonych związków z amonjakiem. Kationy zawierają często grupy ujemne np.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{++}$ , lub  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{++}$ . Roztwory soli zespolonych kobaltowych nie dają zazwyczaj wcale reakcji na jony kobaltowe, ani też na anjony pierwotnej soli.

Azotyn kobaltowy  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$  łączy się z trzema cząsteczkami amonjaku na związek cząsteczkowy  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$ . Przyjmując dla kobaltu według teorii Wernera liczbę koordynacyjną sześć, musimy przypisać temu ostatniemu związkowi wzór:



i widzimy, że niema zewnątrznych atomów lub rodników, zdolnych do jonizacji. Związek ten łączy się jednak łatwo z amonjakiem, który wypiera jeden z rodników azotynowych z rdzenia, zajmując jego miejsce. Wyparta grupa staje się zdolna do reakcji i może być uwolniona, jako kwas azotawy po dodaniu rozcieńczonego kwasu. Nowy związek wykazuje w rozcieńczonych roztworach przewodnictwo, odpowiadające solom jednowartościowym, typu NaCl. Własności te uzasadniają przeto wzór:



Ten sam proces może być powtórzony, a pochłonięcie drugiej cząsteczki amonjaku daje związek, którego wzór można napisać  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_2)_2$ , zgodnie z faktem, że prze-



wodnietwo tego związku, odpowiada spotykanemu u soli dwu-jednowartościowych, typu  $\text{CaCl}_2$ . Dodanie jeszcze jednej cząsteczki amonjaku wypiera z rdzenia ostatni rodnik azotynowy, dając związek  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ , którego przewodnictwo w rozcieńczonych roztworach, odpowiada soli trój-jednowartościowej, typu  $\text{FeCl}_3$ .

**Stosunki chemiczne niklu.** Nikiel tworzy niklawe i nikłowe tlenki i wodorotlenki,  $\text{NiO}$  i  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , z których tylko pierwsze są zasadowe. Sole niklawe podobne są do soli kobaltowych i żelazawych, nie dają się jednak utlenić na odpowiednie związki nikłowe. Ponieważ niema soli nikłowych, niema też tu związków analogicznych do cyjano-kobaltanów lub azotyno-kobaltanów. Zespolone sole niklawe są podobnie do zespolonych soli kobaltowych, a odmiennie, niż zespolone sole kobaltowe, nietrwale, dają przeto niektóre reakcje na  $\text{Ni}^{++}$ .

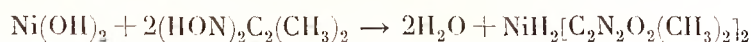
**Występowanie i własności.** Nikiel występuje w stanie wolnym w meteorytach. Głównym źródłem, dostarczającym niklu jest dziś *petlandyt* ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ )  $\text{S}$ , wydobywany w Sudbury (Ontario) i *garnieryt*, krzemian niklu i magnezu, występujący w Nowej Kaledonji. W pierwszym przypadku rudę praży się, stapia i bessemeryzuje. Powstały stop miedzi i niklu służy do wyrobów blacharskich (*metal Monela* około 1:1). Czysty nikiel oddziela się od miedzi metodą elektrolityczną (str. 717) i metodą Monda (p. str. 823).

Metal jest biały, o lekkim odcieniu żółtawym, bardzo twardy. Przy polewaniu nabiera świetnego połysku (p. top.  $1452^\circ$ ). Używa się go do wyrobu aljaży (stopów), np. argentanu (miedź, cynk, nikiel, 2:1:1) i »niklu« na monety (miedź, nikiel, 3:1). Niklowanie żelaza odbywa się tak, jak srebrzenie (str. 731). Kąpiel zawiera amonjakalny roztwór siarczanu amonowo-niklawego  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a płyta nikłowa tworzy anodę.

Metal utlenia się w wilgotnem powietrzu bardzo wolno. Ruguje wodór z rozcieńczonych kwasów z trudnością, łatwo natomiast reaguje z kwasem azotowym.

**Związki niklu.** *Chlorek*  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wytwarza się pod działaniem kwasu solnego na jeden z tlenków. Posiada barwę zieloną (w stanie bezwodnym brunatną). Najpospolitszą solą jest *siarczan*  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Wodorotlenek niklawy*  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  tworzy się jako osad barwy jabłkowozielonej, a po ogrzaniu wytwarza zielony *tlenek niklawy*  $\text{NiO}$ . Rozpuszcza się w wodorotlenku amonowym, dając zespolony katjon niklawo-amonjakowy. Rozpuszcza się on także w solach amonowych (por. str. 820). Przez ostrożne wyżarzenie azotanu, otrzymuje się *tlenek nikłowy*  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  w postaci czarnego proszku. Tlenki i sole, ogrzane mocno w tlenie, dają tlenek  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ . Dwa ostatnie tlenki uwalniają przy ogrzewaniu z kwasem solnym chlor i dają chlorek niklawy. *Wodorotlenek nikłowy*  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  powstaje jako czarny osad po dodaniu podchlorynu do którejkolwiek soli niklawej. *Siarczek niklawy* strąca się siarczkiem amonowym i zachowuje podobnie do siarczku kobaltowego (str. 820).

Po dodaniu *dwumetyloglyoksynu* do amonjakalnego roztworu soli niklu, powstaje różowy osad *kwaśnej soli*:



Sole kobaltu nie dają osadu przy reakcji z powyższym odczynnikiem organicznym.

Cyjanek potasu wytwarza z solami niklu zielony osad *cyjanku niklawego*  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika. Z powstałego roztworu wydzielić można sól zespoloną  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sól ta posiada skład odmienny od analogicznych związków kobaltu i żelaza i jest mniej trwała. Z wapnem bielącym daje ona czarny osad  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Przy gotowaniu na powietrzu nie zachodzi utlenianie na zespolony cyjanek niklowy, sól taka jest wogóle nieznaną. Fakt ten daje chemikowi możliwość oddzielenia kobaltu od niklu, gdy bowiem zagotuje się z m i e s z a n e cyjanki a następnie podziela na mieszaninę wapnem bielącym, cyjano-kobaltan nie ulegnie zmianie. Sole niklu nie tworzą z azotynem potasowym i kwasem octowym związku nierozpuszczalnego, odpowiadającego temu, jaki dają sole kobaltu. Reakcja ta może również posłużyć do oddzielenia tych pierwiastków.

Gdy delikatnie rozdrobniony nikiel, otrzymany przez redukcję tlenku lub szczawianu wodorem w umiarkowanej temperaturze, wystawimy na działanie strumienia zimnego tlenku węgla, tworzyć się będzie *karbonylek niklu*  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Związek ten stanowi bezbarwną, łatwo lotną ciecz (p. wrz.  $43^\circ$ , p. top.  $-25^\circ$ ). Para jest trująca. Ogrzany do  $150-180^\circ$  dysocjuje i wydziela nikiel. Kobalt nie tworzy takiego związku. W technice oddziela się nikiel od miedzi (i kobaltu) metodą *Monda*, przepuszczając tlenek węgla nad sproszkowanym stopem i rozkładając następnie produkt gazowy przez ogrzanie.

**Analityczne reakcje związków kobaltu i niklu.** Jon-kobaltawy  $\text{Co}^{++}$  jest różowy, a jon niklawy  $\text{Ni}^{++}$  zielony. Reakcje, stosowane przy analizie, były już opisane w poprzednich ustępach. Związki kobaltu dają z boraksem perłę niebieską (boran kobaltowy), a związki niklu perłę brązową w płomieniu utleniającym, a po zredukowaniu mętniejącą skutkiem wydzielania szarego, metalicznego niklu.

*Ćwiczenia.* 1. Jakie reakcje zajdą podczas stapiania węglanu wapniowego (a) z piaskiem, (b) z gliną?

2. Ułożyć równania, ilustrujące (a) utlenienie chlorku żelazawego zapomocą powietrza, (b) hydrolizę węglanu żelazawego i utlenienie wodorotlenku żelazawego, (c) utlenienie siarczynu żelazawego w obecności kwasu siarkowego pod działaniem kwasu podchlornawego, (d) redukcję chlorku żelazawego pod działaniem żelaza i redukcję pod wpływem siarkowodoru, (e) tworzenie się żelazocyjanku żelazowego i żelazicyjanku żelazowego.

3. Wyjaśnić rozpuszczalność wodorotlenku niklawego i kobaltowego w solach amonowych.

4. Ułożyć równania, ilustrujące tworzenie się (a) nierozpuszczalnego azotyno-kobaltanu potasowego (tlenek azotu uwalnia się), (b) wodorotlenku niklo-

wego z chlorku niklowego i podchlorynu sodowego. Uwzględniając, że podchloryn jest nieco zhydrolizowany wyjaśnić, dlaczego strącenie w (b) jest całkowite.

5. Zestawić szczegółowo stosunki chemiczne niklu i kobaltu, zaznaczając zwłaszcza podobieństwo i różnicę.

6. W jaki sposób można wykazać, że wodorotlenek żelazowy znajduje się w wodzie w stanie koloidalnej zawiesiny, a nie w postaci rozpuszczonej?

7. Wykreślić krzywą równowagi dla reakcji:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$  z następujących danych:

Temp. (°C)	350	400	450	500	550	600	700	900
% CO <sub>2</sub> (obj.)	69	59	54	53	56	60	67	76

Odcinać temperatury na osi pionowej, a skład gazów piecowych na osi poziomej.

8. Który z powyższych tlenków żelaza jest trwały w następujących warunkach: (a) 500° i 60% (obj.) CO<sub>2</sub>; (b) 500° i 50% CO<sub>2</sub>; (c) 700° i 60% CO<sub>2</sub>? Co się stanie z FeO w 600° i 70% CO<sub>2</sub>?

9. Wykreślić krzywą równowagi reakcji:  $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$  z wyliczonych niżej danych. Odcinać temperatury i skład, jak w ćwiczeniu 7-mem.

Temp. (°C)	500	550	600	650	700	750	850	950
% CO <sub>2</sub> (obj.)	32	37	40	42	42	40	33	34

10. Co się stanie z FeO w 650°, gdy gazy piecowe zawierają (a) 35% CO<sub>2</sub>; (b) 50% CO<sub>2</sub>; (c) 70% CO<sub>2</sub>?

11. Wykreślić krzywą równowagi reakcji:  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  pod ciśnieniem 1 atmosfery z następujących danych. Wykreślić, jak w ćwiczeniu 7.

Temp. (°C)	450	550	600	650	700	750	800	900
% CO <sub>2</sub> (obj.)	98	90	77	61	42	25	7	3

12. Czy tlenek węgla jest trwały w następujących warunkach: (a) 600° i 50% CO<sub>2</sub>; (b) 50% CO<sub>2</sub> i 750°? Czy dwutlenek węgla będzie reagował w węglem w (a) 800° i 10% CO<sub>2</sub>; (b) 450° i 90% CO<sub>2</sub>?

13. Dlaczego procentowa zawartość CO<sub>2</sub> w mieszaninie w stanie równowagi, zmniejsza się w miarę wzrostu temperatury (str. 257)? Jaki wpływ wywarłby wzrost ciśnienia na stan równowagi w pewnej danej temperaturze (str. 259)? Czy wzrost ciśnienia wpłynie na zmianę krzywych 7 i 9? Jeśli nie, to dlaczego?

14. Wykreślić na jednym rysunku krzywe wszystkich trzech omówionych reakcyj. W jakich warunkach (temperatury i procentowości CO<sub>2</sub> w gazach piecowych) odbyłaby się redukcja Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na FeO w wielkim piecu, gdyby miała być zachowana równowaga w reakcjach 1 i 3? W jakich warunkach zaszłaby redukcja FeO na Fe, gdyby równocześnie miała być utrzymana równowaga w reakcjach 2 i 3?

15. Jaką zawartość procentową CO powinnyby wykazywać gazy, wychodzące z wielkiego pieca w temperaturze 500°? Czy gaz o takim składzie byłby

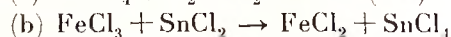
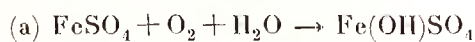


palny? W jaki więc sposób można wyjaśnić fakt, że gazy wychodzące z wielkiego pieca używane są w przemyśle do ogrzewania?

16. Jaką objętość wodoru w 15° i 760 mm otrzyma się, działając nadmiarem kwasu siarkowego na 100 g stali manganowej, zawierającej 90% Fe, 9% Mn i 1% C?

17. Jakiej objętości chloru w 15° i 760 mm potrzebaby do utlenienia 1 litra normalnego roztworu chlorku żelazawego na chlorek żelazowy?

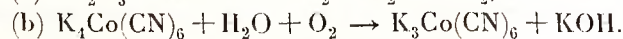
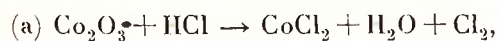
18. Uzgodnić metodą jonowo-elektronową następujące równania:



19. Jaki jest procentowy skład  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  i  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ? Nazwać obie substancje i nazwy uzasadnić.

20. Przedstawić w równaniach wszystkie reakcje, zachodzące podczas sporządzania niebieskich druków?

21. Uzgodnić metodą jonowo-elektronową następujące równania:



22. W jaki sposób można wykazać, że zespolony jon  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  jest znacznie mniej trwały, niż zespolony jon  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ .

23. W jaki sposób możnaby rozdzielić na składniki mieszaninę delikatnie sproszkowanego niklu, kobaltu i miedzi?

## ROZDZIAŁ LII.

### PRAKTYCZNY PRZEGLĄD PIERWIASTKÓW METALICZNYCH.

Podobnie, jak w rozdziale XXXIV, zakładamy, że próbka, której skład mamy określić, zawiera tylko jedną substancję. Rozważymy naprzód pierwiastki metaliczne, ograniczając się do pospolitszych, z pośród opisanych w poprzednich rozdziałach. Przegląd nasz obejmować będzie przedewszystkiem własności prostych rodników metalicznych, dodatnich.

**Badanie wyglądu zewnętrznego.** Dużo mówi sama *barwa* próbki. Większość zwykłych związków żelaza, niklu, kobaltu, miedzi, złota, manganu i chromu jest zabarwiona (p. tekst). Metaliczny połysk (zeskrobać powłokę) świadczy zwykle, choć niezawsze, o obecności wolnego metalu lub stopu. Należy zwrócić uwagę na *postać krystaliczną*. *Woń* poucza zazwyczaj tylko o składnikach niemetalicznych (str. 556). Następnie należy określić *stan skupienia*, pamiętając o tem, że większość metali i ich związków są *ciałami stałymi*. Jeśli zatem próbka jest cieczą, jest to zwykle roztwór jakiegoś związku. Należy przeto otrzymać przez odparowanie substancję w stanie stałym.

**Rozpuszczalność i reakcje roztworu.** Stwierdzić, czy substancja się *rozpuszcza* w wodzie (tablica na okładce wierzchniej). Zwrócić uwagę, czy roztwór posiada reakcję *kwaśną*, *zasadową*, czy też *obojętną* (str. 563). Substancję nie można identyfikować wyłącznie na podstawie wymienionych wyżej obserwacji, ostateczny wniosek co do natury próbki musi być jednak zgodny z temi obserwacjami.

Sól, dająca reakcję kwaśną, musi być kwaśną solą kwasu wielozasadowego (str. 297), lub solą, powstałą z mocnego kwasu i słabej zasady. Podobnie sól, reagująca alkalicznie, musi być solą *z a s a d o w ą*, lub też powstałą ze słabego kwasu i mocnej zasady.

**Rozpoznanie zapomocą reakcyj w roztworze.** Gdy badana substancja znajduje się już w roztworze, możemy określić jej charakter, stosując reakcje, wywołujące osady, lub utlenienie, wzgl. redukcję. Na zasadzie tych reakcyj podzielić można metale na pięć odrębnych *grup*.

Podany niżej plan, łącznie z objaśnieniami, zawartymi w tekście książki, wskaże w jaki sposób można określić, czyli, jak to zwykle nazywamy, wykryć, pojedynczy katjon. To o czym niżej będzie mowa, odnosić się będzie tylko do roztworów soli takich, jak np. chlorki, azotany, lub siarczany jednego, lub więcej katjonów, z pominięciem szczawianów, fosforanów, cyjanków i niektórych innych soli.

Należyte zrozumienie tego planu wymaga powtórzenia dyskusji o jonowych równowagach (Rozdz. XLII), oraz dokładnego przestudjowania ustępów o rozpuszczalności osadów (str. 675-80), ponieważ cały plan opiera się bezpośrednio na zasadach, tam wyłożonych.

**Grupa I.** Dodać kwasu solnego do roztworu. Osad świadczy o obecności katjonów, dających nierozpuszczalne chlorki. Sole srebra, rtęciawe i ołowiawe dają biały  $\text{AgCl}$ , wzgl.  $\text{HgCl}$ , wzgl.  $\text{PbCl}_2$ . Ten ostatni chlorek, stosunkowo dobrze rozpuszczalny, strąca się niezupełnie.

Wymienione wyżej chlorki bardzo łatwo odróżnić. Gdy doda się do osadu nadmiaru wodorotlenku amonowego, chlorek srebra rozpuszcza się (str. 728). Chlorek rtęciawy czernieje pod wpływem tworzenia się delikatnej mieszaniny wolnej rtęci i chlorku rtęciowo-amonowego  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ . Chlorek ołowiu nie ulega zmianie.

**Grupa II.** Jeśli osad nie wystąpił po dodaniu kwasu solnego, wprowadza się do roztworu siarkowodór. Strącają się siarczki nierozpuszczalne w mocnych kwasach, a mianowicie  $\text{HgS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$ . Pierwsze cztery są czarne lub brunatno-czarne, następne dwa żółte, a z ostatnich dwóch, pierwszy jest pomarańczowy, a drugi brunatny. Jeśli było zawiele kwasu solnego, strącenie niektórych z powyższych siarczków będzie niecałkowite. Z drugiej strony, o ile użyto zamalo  $\text{HCl}$ , może się strącić częściowo także siarczek cynku (p. str. 660-80).

Grupę tę łatwo dalej podzielić. Ostatnie trzy siarczki przechodzą do roztworu podczas ogrzania z żółtym siarczkiem amonowym, ponieważ dają rozpuszczalne siarczki zespolone. Pierwsze pięć siarczków nie ulega wówczas zmianom.

**Grupa II a.**  $\text{HgS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ . Żółty osad, nierozpuszczalny w siarczku amonowym, świadczy o obecności kadmu. Aby odróżnić pozostałe cztery siarczki, gotujemy z  $\text{HNO}_3$ ; jedynie  $\text{HgS}$  nie przechodzi do roztworu. Roztwór należy rozcieńczyć i dodać  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ołów daje biały osad  $\text{PbSO}_4$ . Jeśli osad nie powstaje, dodać  $\text{NH}_4\text{OH}$  dopóki roztwór nie stanie się alkaliczny. Bizmut da biały osad  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , miedź niebieski roztwór.

**Grupa II b.**  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}$ . Różnice w zabarwieniu nie zawsze są tu pewne. Strącić siarczki ponownie przez dodanie  $\text{HCl}$  i zagotować osad ze stężonym  $\text{HCl}$ .  $\text{As}_2\text{S}_3$  nie rozpuści się. Jeśli osad rozpuszcza się, oziębć roztwór



i umieścić kroplę roztworu na czystej blaszce cynowej. Czarny osad (plama), powstający na powierzchni blaszki (przez rugowanie, p. str. 826) świadczy o obecności Sb.

**Grupa III a.** Jeśli  $H_2S$  nie wywołał osadu, roztwór zagotowuje się z kilkoma kroplami stężonego  $HNO_3$ , aby utlenić sól żelazawą na żelazową, o ile występuje ona w roztworze. Dodaje się potem chlorku amonowego i wodorotlenku amonowego w nadmiarze. Biały galaretowaty osad  $Al(OH)_3$  świadczy o obecności glinu, niebieskawozielony  $Cr(OH)_3$  chromu, a czerwono-brunatny  $Fe(OH)_3$  — żelaza. Obecność  $NH_4Cl$  potrzebna jest w celu zmniejszenia stężenia  $OH^-$ , wytwarzanego przez  $NH_4OH$ , poniżej wartości, przy której inne łatwiej rozpuszczalne wodorotlenki (jak  $Mn(OH)_2$ ) mogłyby się wydzielić. Aby określić, czy żelazo było obecne pierwotnie jako sól żelazawa, czy jako sól żelazowa, należy użyć próby z żelazocyjankiem względnie żelazicyjankiem (str. 818).

**Grupa III b.** Jeśli osad dotychczas nie wystąpił, wprowadza się do roztworu alkalicznego siarkowodor. Strącić się powinny siarczki nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w kwasach mocnych. Są to:  $CoS$  i  $NiS$  (oba czarne),  $MnS$  (cielisty) i  $ZnS$  (biały). Aby odróżnić  $Co$  od  $Ni$ , należy dodać do pierwotnego roztworu  $NaOH$ . Kobalt daje niebieski osad soli zasadowej, zmieniający się przy zagotowaniu na różowy  $Co(OH)_2$ ; nikiel daje jasnozielony osad  $Ni(OH)_2$ .

**Grupa IV.** Jeśli dotąd otrzymano wyniki ujemne, dodać  $(NH_4)_2CO_3$ . Biały osad dają trzy pozostałe metale, których węglany są nierozpuszczalne, t. j. wapń, stront i bar. Metale te można odróżnić na podstawie zabarwienia płomienia. Drobną ilość osadu bierze się na drucik platynowy i trzyma w płomieniu bunsenowskim. Zabarwienie ceglaste świadczy o obecności  $Ca$ , karmazynowe  $Sr$ , a zielone  $Ba$ .

**Grupa V.** Z innych pospolitych dodatnich rodników możliwe są jeszcze jedynie  $Mg$ ,  $NH_4$ ,  $K$  i  $Na$ . Po dodaniu fosforanu amonowego do roztworu badanego na grupę IV, strąca się magnez, jeśli jest obecny, w postaci  $NH_4MgPO_4$  (biały). Sól amonową można rozpoznać, gotując nieco pierwotnego roztworu z  $NaOH$ ; wywiązuje się amonjak. Sole potasowe zabarwiają płomień bunsenowski na fioletowo; sole sodowe na żółto.

**Próby potwierdzające.** Z tekstu przerobionego w poprzednich rozdziałach student może wybrać dla każdego z poszczególnych metali inne reakcje rozpoznawcze, które mogą posłużyć do potwierdzenia wniosków, uzyskanych podczas powyższej analizy. Rodnik metaliczny można często rozpoznać na podstawie reakcji rugowania (por. str. 717, 724). Często znów dostarczyć mogą cennych wskazówek zmiany barwy, zachodzące w toku wykonywanych wyżej

operacji. Tak np. zmiana barwy roztworu żółtego na zielony podczas wprowadzania  $H_2S$  w grupie II, świadczy o obecności chromianu (str. 791), a jeśli fioletowy roztwór odbarwia się przy tej samej operacji, dowodzi to obecności nadmanganianu (str. 802). W wielu wypadkach bardzo cenną, reakcję rozpoznawczą potwierdzającą, daje zabarwienie perły boraksowej lub fosforanowej (p. str. 504, 552).

**Reakcje rozpoznawcze na rodniki ujemne.** Do wykrycia ujemnego rodnika nieznaney substancji można użyć reakcyj osadowych, podobnych zasadniczo do reakcyj wyżej wymienionych (p. rozdz. XXXIV). Tak np. chlorek daje z azotanem srebra biały osad, rozpuszczalny w amonjaku. Siarczan daje biały osad z chlorkiem barowym, nierozpuszczalny w kwasie solnym. Z tekstu książki student może sam sobie wybrać, podobne do ostatnio wymienionych, reakcje rozpoznawcze na większość pospolitych rodników ujemnych, omówionych w tej książce. Jeśli jednak chodzić będzie o pełny tok analizy, należy udać się po pomoc do podręcznika analizy jakościowej.

Proste związki np.  $NH_4OH$ ,  $H_2S$ ,  $HNC$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $Fe(NCS)_3$ ,  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  są wprawdzie rozpuszczalne, lecz tak mało zjonizowane, że roztwory ich nie dają wszystkich reakcyj na oba jony. Z tych samych powodów niektóre inne, jak np.  $CdJ_2$  dają reakcje niezupełne. Związki zespolone dają, jak widzieliśmy, jony zespolone, a jony te są zazwyczaj tak mało rozszczepione na jony prostsze, że tych ostatnich nie można wykryć żadną ze zwykłych reakcyj rozpoznawczych.  $Ag(CN)_2K$  daje np. jony  $Ag(CN)_2^-$  i  $K^+$  lecz bardzo mało  $Ag^+$  i  $(CN)^-$  (str. 729).  $Cu(NH_3)_2Cl$  daje dużo  $Cu(NH_3)_2^{++}$  i  $Cl^-$ , a bardzo mało  $Cu^{++}$ . Poszczególne przypadki opisano w książce.

**Substancje nierozpuszczalne.** Jeśli nieznaną substancję nie rozpuszcza się w wodzie, próbować należy rozpuszczenia jej przez kolejne gotowanie w rozcieńczonym  $HNO_3$ , stężonym  $HNO_3$  i w wodzie królewskiej (str. 487). Jeśli rozpuści się, odparować nadmiar kwasu i wykonać analizę, jak wyżej. Ze zwykłych substancyj, które pozostać mogą nadal w stanie nierozpuszczonym, wymienić należy: siarczany  $Pb$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ; pewne mineralne tlenki np.  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$ ; pewne krzemiany  $CaF_2$ ,  $AgCl$  (rozpuszczalny w  $NH_4OH$ ). Stopić je w tygielku z  $Na_2CO_3$ , oziębic, wylugować wodą i przesączyć.

Pozostałość zawiera dodatni rodnik jako węglan, i może być zbadana po rozpuszczeniu w  $HNO_3$ . Przesącz zawierać będzie rodnik ujemny w postaci soli sodowej i może być zbadany według rozdziału XXXIV.

*Ćwiczenia.* 1. Wymienić kilka substancyj, o połysku metalicznym, nie będących jednak metalami, ani aljżami (stopami).

2. Wymienić metale, których sole z kwasami mocnymi dają: (a) roztwory wodne obojętne; (b) roztwory wodne kwaśne. Jakie grupy soli dawać będą roztwory alkaliczne?

3. Napisać pełne jonowe równania na strącanie chlorków, wymienionych w grupie I. Dlaczego chlorek srebra rozpuszcza się w amonjaku?

4. Napisać pełne jonowe równania na strącanie siarczków, wymienionych

w grupie II. Co łatwiej rozpuszcza się w wodzie, siarczek rtęciowy, czy siarczek kadmowy?

5. Napisać pełne jonowe równania na strącanie wodorotlenków, wymienionych w grupie III a. Co łatwiej rozpuszcza się w wodzie, wodorotlenek glinowy, czy magnezowy?

6. Napisać pełne jonowe równania na strącanie siarczków, wymienionych w grupie III b. Co łatwiej rozpuszcza się w wodzie siarczek nikławy, czy siarczek cynku?

7. Napisać pełne jonowe równania na strącanie węglanów, wymienionych w grupie IV.

8. Napisać pełne jonowe równania reakcyj, wymienionych w grupie V.

9. Podać reakcje osadowe rodników ujemnych następujących substancyj: wodorotlenek sodowy, węglan potasowy, siarczek sodowy, fosforan sodowy. Napisać pełne jonowe równania każdej z tych reakcji.

10. Zestawić tabelarycznie metale, które można wykryć zapomocą perły boraksowej, wymieniając powstające przytem związki i zabarwienia.



## DODATEK

## I. Tablica prężności pary wody.

Tempe- ratura C	Ciśnie- nie mm	Tempe- ratura C	Ciśnie- nie mm	Tempe- ratura C	Ciśnie- nie mm	Tempe- ratura C	Ciśnie- nie mm	Tempe- ratura C	Ciśnie- nie mm
0 <sup>o</sup>	4.6	12 <sup>o</sup>	10.5	18 <sup>o</sup>	15.4	24 <sup>o</sup>	22.2	30 <sup>o</sup>	31.5
5	6.5	13	11.2	19	16.3	25	23.6	31	33.4
8	8.0	14	11.9	20	17.4	26	25.1	32	35.5
9	8.6	15	12.7	21	18.5	27	26.5	33	37.4
10	9.2	16	13.5	22	19.7	28	28.1	34	39.6
11	9.8	17	14.4	23	20.9	29	29.8	35	41.8
								100	760.0

## II. Tablica wartościowości i ładunków.

Tablica przedstawia wartościowości kilkunastu częściej spotykanych jonów, oraz pierwiastków. Niektóre z tych pierwiastków posiadają poza wymienionymi niżej, jeszcze inne wartościowości prawidłowe, których w tabelicy nie uwzględniono. Przy pierwiastkach, które naogół nie tworzą samoistnych jonów, nie zaznaczono ładunku.

Jednowartościowe	Dwuwartościowe	Trójwartościowe	Czterwartościowe
Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Sn <sup>++++</sup> cynowy
K <sup>+</sup>	Ba <sup>++</sup>	Fe <sup>+++</sup> (żelazowy)	(SiO <sub>4</sub> ) <sup>---</sup>
H <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>	Cr <sup>+++</sup>	C (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> )
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Zn <sup>++</sup>	Sb <sup>+++</sup>	Pięciwartościowe
Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>++</sup>	Bi <sup>+++</sup>	N (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>++</sup>	(PO <sub>4</sub> ) <sup>---</sup>	P (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Br <sup>-</sup>	Co <sup>++</sup>	As (AsH <sub>3</sub> )	As (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
J <sup>-</sup>	Mn <sup>++</sup>	B (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sześciwartościowe
F <sup>-</sup>	Cu <sup>++</sup> (miedziowy)	N (NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	S (O <sub>3</sub> )
(OH) <sup>-</sup>	Fe <sup>++</sup> (żelazawy)	P (PH <sub>3</sub> )	
(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	Hg <sup>++</sup> (rtęciowy)		
(ClO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	Sn <sup>++</sup> (cynawy)		
	O <sup>-</sup>		
	(SO <sub>4</sub> ) <sup>---</sup>		
	S <sup>-</sup>		
	(CO <sub>3</sub> ) <sup>---</sup>		
	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (nadtlenkowy)		

## LOGARYTMY

Nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4 8 12	17 21 25	29 33 37
11	0414	0453	0492	0531	0596	0607	0645	0682	0719	0755	4 8 11	15 19 23	26 30 34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3 7 10	14 17 21	24 28 31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3 6 10	13 16 19	23 26 29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3 6 9	12 15 18	21 24 27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3 6 8	11 14 17	20 22 25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3 5 8	11 13 16	18 21 24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2 5 7	10 12 15	17 20 22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2 5 7	9 12 14	16 19 21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2 4 7	9 11 13	16 18 20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2 4 6	8 11 13	15 17 19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2 4 6	8 10 12	14 16 18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2 4 6	8 10 12	14 15 17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2 4 6	7 9 11	13 15 17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2 4 5	7 9 11	12 14 16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2 3 5	7 9 10	12 14 15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2 3 5	7 8 10	11 13 15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2 3 5	6 8 9	11 13 14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2 3 5	6 8 9	11 12 14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1 3 4	6 7 9	10 12 13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1 3 4	6 7 9	10 11 13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1 3 4	6 7 8	10 11 12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1 3 4	5 7 8	9 11 12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1 3 4	5 6 8	9 10 12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1 3 4	5 6 8	9 10 11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1 2 4	5 6 7	9 10 11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1 2 4	5 6 7	8 10 11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1 2 3	5 6 7	8 9 10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1 2 3	5 6 7	8 9 10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1 2 3	4 5 7	8 9 10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1 2 3	4 5 6	8 9 10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1 2 3	4 5 6	7 8 9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1 2 3	4 5 6	7 8 9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6386	6395	6405	6415	6425	1 2 3	4 5 6	7 8 9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1 2 3	4 5 6	7 8 9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1 3 3	4 5 6	7 8 9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1 2 3	4 5 6	7 7 8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1 2 3	4 5 5	6 7 8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1 2 3	4 4 5	6 7 8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1 2 3	4 4 5	6 7 8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1 2 3	3 4 5	6 7 8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1 2 3	3 4 5	6 7 8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1 2 2	3 4 5	6 7 7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1 2 2	3 4 5	6 6 7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1 2 2	3 4 5	6 6 7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

## LOGARYTMY

Nr	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1 2 2	3 4 5	5 6 7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1 2 2	3 4 5	5 6 7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1 2 2	3 4 5	5 6 7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1 1 2	3 4 4	5 6 7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1 1 2	3 4 4	5 6 7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1 1 2	3 4 4	5 6 6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1 1 2	3 4 4	5 6 6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1 1 2	3 3 4	5 6 6
63	7992	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1 1 2	3 3 4	5 5 6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1 1 2	3 3 4	5 5 6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1 1 2	3 3 4	5 5 6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1 1 2	3 3 4	5 5 6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1 1 2	3 3 4	5 5 6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1 1 2	3 3 4	4 5 6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1 1 2	2 3 4	4 5 6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1 1 2	2 3 4	4 5 6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1 1 2	2 3 4	4 5 5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1 1 2	2 3 4	4 5 5
73	8633	8039	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1 1 2	2 3 4	4 5 5
74	8692	8699	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1 1 2	2 3 4	4 5 5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1 1 2	2 3 3	4 5 5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1 1 2	2 3 3	4 5 5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1 1 2	2 3 3	4 4 5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1 1 2	2 3 3	4 4 5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1 1 2	2 3 3	4 4 5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1 1 2	2 3 3	4 4 5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1 1 2	2 3 3	4 4 5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1 1 2	2 3 3	4 4 5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1 1 2	2 3 3	4 4 5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1 1 2	2 3 3	4 4 5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1 1 2	2 3 3	4 4 5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1 1 2	2 3 3	4 4 5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0 1 1	2 2 3	3 4 4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0 1 1	2 2 3	3 4 4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0 1 1	2 2 3	3 4 4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0 1 1	2 2 3	3 4 4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0 1 1	2 2 3	3 4 4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0 1 1	2 2 3	3 4 4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0 1 1	2 2 3	3 4 4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0 1 1	2 2 3	3 4 4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0 1 1	2 2 3	3 4 4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0 1 1	2 2 3	3 4 4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0 1 1	2 2 3	3 4 4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0 1 1	2 2 3	3 4 4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0 1 1	2 2 3	3 3 4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9



## WYKAZ ALFABETYCZNY.

- A.**
- Aceton 530  
 acetylen 532  
   palnik ac. 533  
 Acheson'a proces 510, 512  
 acydymetrja 315  
 adsorbcja 630, 636  
 agar agar 283  
 agat 545  
 aktyn 430  
 aktywność chemiczna 236  
   kwasów 316  
   metody mierzenia 770  
   mierzona szybkością reakcji 116  
   szereg akt. metali 117  
   " " niemetalu 341  
 aktywny (nascens) chlor 488  
   tlen 219  
 aktywny (nascens) wodór 488  
 aktywność, współczynnik akt. 253  
 akumulator 768  
   Edisona 769  
 alabaster 603  
 albit 587  
 aldehydy 529  
 algina 333  
 alizaryna 698  
 alkaliczne metale 575  
 alkalja 209  
 alkalimetrja 315  
 alkaloidy 698  
 alkohol metylowy 529, 635  
   etylowy 633  
   przemysłowy 634  
 alotropowe odmiany 346, 496
- ałun chromowy 794  
 amatol 467, 702  
 amblygonit 594  
 ametyst 545  
 amino-związki 534  
 amon, azotan 490, 585  
   azotyn 452  
   chlerek 470, 585  
   cyjanian 521  
   dwuchromian 790, 794  
   fosforomolibdenian 504, 796  
   jon, reakcje 587  
   karbaminian 586  
   molibdenian 795  
   ortęć 587  
   siarczan 586  
   siarczki 586  
   siarkoantymonian 939  
   siarkoarsenian 939  
   siarkocynian 745  
   sole 470, 585  
   tlenek 469  
   węglany 586  
   wodorotlenek 469, 585  
 amoniak, soda a. 592  
   syntetyczny 465  
   utlenianie a. 485  
   w domu 470  
 amonowe, a. związki rtęci 723  
 amper 279  
 ampermetr 304  
 amylaza 633  
 analiza jakościowa 554-9  
   " " 826-30  
   jonowa 311  
   miareczkowa 316
- analiza uproszczona przez jony 311  
 anhydryt 603  
 anjony 277  
 anoda 277  
 antracen 534  
 antymon 939  
   chlorowcowe związki 781  
   siarczki 782  
   tlenki 781  
   sole 781  
 antymoniak 780  
 antymonit 779  
 apatyt 337, 493  
 aragonit 599  
 argentan 710  
 argon 461  
 arsen 744  
   chlorowcowe związki 779  
   siarczki 778  
 arsen, tlenki 777  
 arsenjak 775  
 arsenopiryt 774  
 arszeniek 774  
 asfalt 526  
 asocjacja 339  
 atakamit 709  
 atmosfera 453  
 atom 44-5, 163-5, 205-7  
   budowa 438-47  
   ciepło atomowe 47  
   ciężary, okładka at. 45-8, 56-9  
   dezintegracja 429  
   energja at. 431  
   historja cięż. a. 162  
   korzyści z cięż. a. 161

- atom, liczby a. 433-5  
 oznaczenia ciąż. a. 157  
 atomowe ciężary 157-62, 197-205  
 atomowy ciężar nowego pierwiastka 169  
 atrament 819  
 do znaczenia bielizny 730  
 Auer'a lampa 536  
 siatka A. 752  
 auripigment 774  
 Avogadro, zasada A. 151  
 azbest 658  
 azot 451  
 czynny 453  
 dwutlenek a. 481  
 jodek a. 473  
 otrzymywanie a. 452  
 podtlenek a. 490  
 tlenek a. 478  
 trójchlorek a. 473  
 wiązanie a. 483, 627  
 własności a. 452  
 związki a. jako nawozy 626  
 azotawy bezwodnik 488  
 azotki 452  
 azotniak 607  
 azuryt 708
- B.**
- Babbit 573  
 bar 609  
 jon, reakcje 611  
 nadtlenek b. 71, 347, 610  
 sole 609  
 barilla 591  
 barometr 89  
 barytowa woda 610  
 barwienie 695  
 barwniki 696  
 baterja, p. ogniwo 268  
 bawełna 615  
 strzelnicza 701  
 bazalt 548  
 beryl 547, 657  
 Bessemer, proces 809  
 beta promienie 429  
 beton 693  
 bezdymny proch 581, 702  
 bezwodnik 144  
 kwasu azotowego 477  
 chromowego 790, 792  
 jodowego 369
- podchlorawy 350, 363  
 stosunki 367  
 benzen 533  
 benzyna 525  
 białka 613  
 trawienie 637  
 biel ołowiana 750  
 bielenie 345, 350, 354  
 nie jest własnością chemiczną 372  
 Birkeland-Eyde, proces 483  
 bituminiczne łupki 527  
 biureta 315  
 bizmut 783  
 sole 783  
 blacha biała 764  
 blenda smolista 796  
 błonnik 615  
 błyszcz żelaza 806  
 Bohr, teoria 444  
 boksyt 687  
 bor 550  
 związki 551-2  
 boracyt 552  
 boraks 550, 606  
 braunit 798  
 Brin, metoda 71  
 brodawki korzeniowe 637  
 brom, otrzymywanie 329  
 własności 330  
 brom, woda br. 330  
 bromowódor, otrzymywanie 330  
 własności 332  
 bronz 710  
 fosforowy 710  
 krzemowy 710  
 manganowy 710  
 na działa 710  
 dzwony 710  
 Brown, ruch B. 652  
 budowa kryształów 51-7  
 oznaczenie metodą Braggów 53  
 Debye'a 53  
 Lauego 52  
 budowa materji 138  
 Bunsen, palnik B. 538  
 butwienie 79, 85
- C.**
- Castner-Kellner, proces 579  
 cegły 691  
 celestyn 608  
 celuloid 700  
 cement 692  
 cementyt 812  
 cer 740, 752  
 ceryt 684  
 cez 584  
 chalkopiryt 375, 708  
 chalkozyn 708  
 chemiczna aktywność 80, 236  
 i jonizacja 294  
 metody mierzenia 770  
 chemiczne przemiany, energia 233, 236  
 chemiczna przemiana, łączenie się 10  
 odwracalna 243  
 podstawianie 220  
 podwójna wymiana 25, 207  
 przyczyny 237  
 rozkład 17  
 rugowanie 106, 342  
 śródcząsteczkowa 520  
 szybkość, wpływ temp. 81, 257  
 szybkość 116  
 utlenianie i redukcja 355-60, 755  
 wewnętrzne przegrupowanie 207  
 chemiczna równowaga 245  
 a stężenie 246  
 charakterystyka 246  
 historia 257  
 i objętość 251  
 i temperatura 257  
 jednorodna 354  
 niejednorodna 254  
 objaśnienie kinetyczne 245  
 przesunięcie 255  
 sformułowanie 250  
 chemiczne powinowactwo 115, 770  
 i budowa atomów 441  
 niewłaściwe stosowanie pojęcia 115, 237  
 chemiczne przemiany następcze 400  
 przyczyny 441  
 rodzaje 206-7, 755  
 współczesne 368  
 chemiczne stosunki 221  
 a układ okresowy 421

- chemiczne własności 74  
wyszczególnienie 371
- chemicznie czyste 5
- chemiczny potencjał 769
- chemia i fizyka, różnice 27, 32
- chlor 212  
dwutlenek 366  
nascens 488  
nie bieli 219, 352  
otrzymywanie 212-6  
stosunki chemiczne 221  
tlenek 350  
własności 216-21  
woda chlorowa 219, 351  
wzór cząsteczkowy 224
- chlórek bielący 353  
sulfurylu 410  
tionylu 410  
wapna 343
- chlorki, metody otrzymywania 566  
reakcja rozpoznawcza 205
- chlorofil 614
- chloroform 529
- chlorowódór, otrzymywanie 199-203  
stosunki objętościowe 223  
własności chemiczne 205  
„ fizyczne 203
- chłodzenie 468
- chrom 787  
chlórek 792  
garbowanie 791  
siarczan 794  
tlenek 794  
zółcień chromowa 752
- chromowe związki 795
- chromiany 788
- chromit 788
- chromylu chlórek 792
- chrysofenina 697
- ciało, definicja 5  
ludzkie skład 642
- ciecz i para 138
- ciecze, własności 138
- ciepło organizmu 647  
parowania 136  
reakcji 239  
rozpuszczania 184, 188  
topnienia 134  
właściwe 47, 133  
zobojętniania 313
- zwierzęce 455
- ciężary atomowe 45-8, 157-62  
„ „ okładka tylna  
cząsteczkowe 56, 153  
równoważnikowe 110, 124, 160, 177  
wzorcowe 62-4
- ciśnienie 88  
atmosferyczne 89  
cząstkowe 94  
osmotyczne 622-4  
pary 136-8  
roztworów 185-7  
wody 137
- Condy'ego plyn 802
- cukier gronowy 617  
owocowy 618  
trzeinowy 618  
zínwertowany 619  
fermentacja 632
- cukry, zestawienie 618
- cyjan 62, 521
- cyna 741  
ogniwo stężeniowe 764  
reakcje 746  
siarczki 745  
tlenki 745
- cynawy chlórek 743
- cynowy chlórek 743
- czerójodek cynowy, budowa kryształu 56
- cynk 660  
blenda c. 660  
chlórek 662  
granulowany 662  
pył 662  
reakcje jonu 664  
siarczan 664  
siarczek, rozpuszczalność 675-79  
tlenek 663  
węglany 664  
wodrotlenek 663
- cynkit 660
- cynober 722
- cyrkon 49, 54, 752
- cząsteczki 56, 154
- cząsteczkowe ciężary 56, 153  
punkt krzepnięcia 269  
wyznaczanie 155  
związków 166  
pierwiastków 165
- cząsteczkowa hipoteza 97
- cząsteczkowe równania 168  
wzory 61, 165-67  
związki 479
- czern kostna 649
- czerven angielska 816  
Kongo 316, 697
- D.**
- Deacon, proces 213, 213
- dekantacja 15
- dekrepitacja 580
- dekstroza 617
- dekstryna 618
- destylacja 23  
w parze wodnej 503
- Dewar, naczynie 460
- dezintegracja atomów 429
- dializa 652
- diaspor 687
- diastaza 633
- diament 509  
budowa kryształu 56
- dmuchawka 538
- dodatek 1000-7
- dotądnie pierwiastki 416
- dolomit 658
- domieszki skalne 564
- drożdże 632
- druk niebieski 818
- drzewnik 616
- drzewo, destylacja 636
- duriron 813
- dwupostaciowość 378
- dwutlenek węgla w powietrzu 456  
zastosowanie 516
- dwuwęglany 515
- dwuzasadowe kwasy, jonizacja 405
- dyfuzja 96  
cieczy 138  
roztworów 178
- dynamit 702
- dyfuzja gazów 96
- dysocjacja, ciśnienie 255  
gazów 142  
przykłady 168, 249  
w roztworach 276
- F.**
- fakt w chemji 25
- faraon. wąż 723
- farby 751



- biel trwała 609  
 litopone 609  
 świecące 607  
 fazy, reguła 600  
 fenol 534  
 fenoltaleina 36  
 fermentacja 632-3  
 ferromangan 798  
 fizyczne własności 6, 74  
   gazów 75  
 fizyka i chemia, różnice 27, 32  
 fizyka w chemii 26, 73  
 flogiston 9  
 flotacja 708  
 fluor 337  
 fluor, budowa cząsteczki 441  
 fluorowodór 338  
 fluoryt 337  
 fontanna, doświadczenie 468  
 formalina 529  
 fosfonowe związki 499  
 fosforescencja 495  
 fosforjak 498  
 fosforowy bezwodnik 500  
 fosforyty 493  
 fosfor biały, własności 494-5  
   czerwony, własności 494, 496  
 fosfor, czterotlenek 500  
   para 169  
   pięciobromek 500  
   pięciochlorek 168, 249, 499  
   pięciotlenek 500  
   siarczki 505  
   stos. chemiczne 493  
   tlenochlorek 499  
   trójchlorek 203, 499  
   trójtlenek 500  
   wyrób 493  
   związki jako nawozy 628  
 fosgen 519, 703  
 fotochemia 615  
 fotografia 731  
   druk niebieski 818  
 franklinit 660  
 Frascch, proces 376  
 fruktoza 618
- E.**
- egzotermiczne przemiany 236  
 ekstrakcja 195  
 elektrochemia 754  
 elektrofozeza 652  
 elektrolity 269  
   mocne 269, 294  
   niernormalność 289, 668  
   słabe 269, 294  
   średniej mocy 294  
 elektroliza 110, 277, 763  
   chlorków 212, 277  
   ilość elektryczności 279  
   rafinacja 717  
   siarczanów 278, 767  
   wody 111  
   wytwory pierwszorzędowe 277  
   drugorzędowe 278  
   zużycie energii 280, 754  
 elektrony 52, 323, 429, 433  
   a jony 323  
   a utlenianie 359  
   a wartościowość 325  
   cementujące 437  
   i równania 359  
   orbity 443-6  
   powłoki 439  
   wartościowości 448  
 elektrorafinacja 763  
 elektrostrykacja 314  
 elektrotypja 717  
 elektryczny piec 512  
 emalja 549  
 emetyk 781  
 emulsja 173, 653  
 energia 230-2  
   a chemiczna aktywność 236  
   atomowa 434, 438  
   chemiczna, czyli wewnętrzna 234  
   czynniki 769  
   definicje 234  
   jednostki 233  
   elektryczne jednostki 279, 754  
   swobodna 235  
   zachowanie 232, 438  
   ziemska 640  
 enzymy 632  
 erg 233  
 estry 530  
 etery 529  
 etylen 532  
 eudjometr 132
- G.**
- Gaillarda wieża 402  
 gal 683  
 galalit 650  
 galena 746  
 galenit 726  
 galman 660  
   krzemianowy 660  
 galwanoplastyka 731  
 ganit 688  
 garbowanie chromowe 791  
 garnieryt 822  
 gaśnice 512, 516, 690  
 gay Lussac, wieża 401  
 gaz błotny 509, 527  
   doskonały 101  
   generator 517  
   kopalniany 527  
   niebieski 533  
   olejowy 533  
   rozweslający 490  
   światlny 537  
   wodny 517  
   nawęglony 537  
 gazolina 525  
 gazowa kuchenka 539  
 gazy, gęstość 95, 155-7  
 gazy, łatwość skraplania 393  
   mierzenie 88  
   mieszanki 94  
   oczyszczanie 113  
   pojemność cieplna 461  
   prawa gazowe 90-7  
   przenikliwość 98  
   rozpuszczalność 75, 393  
   skraplanie 100, 459  
   własności fizyczne 75  
   szlachetne 461-2  
   trujące 637, 703  
   dymne 637  
   własności 98  
   ziemny 527  
 generatorowy gaz 517  
 gęstość cieczy 6  
   gazów 95, 155-7  
   względna 226  
   pary 96  
   roztworów 177  
 gips 603  
 glauberska sól 183, 593  
 glejta 748  
 glin 684-6  
   aluminotermia 565, 686  
   alundum 689  
   alunit 690  
   aluny 689  
   bronz 686

jon reakcje 693  
 sole 686-90  
 węgiel 527  
 glina 691  
 gliniiany 687  
 Glovera wieża 401  
 gluten 5  
 glukoza 617  
 gliceryna 645  
 grafit 509  
 gramocząsteczka 156  
 granit 4  
 grenokit 665  
 Grillo proces 396  
 guano 626

#### H.

Haber, metoda 465-7  
 hafn 752  
 hausmanit 798  
 hematyt 806  
 hemoglobina 806  
 hel 462  
 homologiczny szereg 524  
 hopkalit 519  
 humus 627  
 hydrargilit 687  
 hydrazyna 471  
 hydrogenit 544  
 hydroksylamin 472  
 hydrolit 597  
 hydroliza 203  
 soli 386, 563  
 hydron 106  
 hipoteza 26

#### I.

Ilin 684  
 ilościowe doświadczenia 35  
 ind 683  
 indygo 697  
 utlenianie 345-6  
 inwar 813  
 inwersja 619  
 inwertaza 632  
 iryd 736  
 izobary 449  
 izomery 520  
 izomorfizm 570  
 izopren 588  
 izostery 572  
 izotopy 46, 436-7

#### J.

jaspis 545  
 jednostki elektryczne 279, 754  
 stężenie cząsteczkowe 249  
 jedwab 649  
 sztuczny 616, 699  
 jod, chlorki 340  
 dysocjacja 169  
 miareczkowanie 408  
 otrzymywanie 333  
 własności 334  
 jodoform 337  
 jodometria 335  
 jodotyryna 347  
 jodowódór dysocjacja 250, 336  
 otrzymywanie 335  
 własności 336  
 jonizacja 275  
 a chemiczna aktywność 294  
 cofnięcie 668  
 nieporozumienia 321  
 rola rozpuszczalnika 320  
 stopień 290  
 teoria zupełnej 671  
 wpływ temperatury 294  
 jonowa hipoteza 276  
 jonowe równania 276  
 jonowa równowaga 289, 302  
 ilościowo 666-80  
 przesunięcie 303  
 nadmiar jednego jonu 668  
 roztwory nasycone 670  
 jony a wymiana podwójna 286  
 jony i elektrony 323  
 i elektroliza 277  
 i przewodnictwo 287  
 rugowanie 285  
 słownictwo 282  
 wędrówka 283  
 zespolone 567, 711  
 joule 233

#### K.

Kadm 665  
 jon reakcje 666  
 sole 665  
 kainit 582  
 kalcyt 599  
 kalomel 720

kalorja 133, 239  
 duża 648  
 kalorymetr 239, 639  
 kamień piekielny 730  
 winny 644  
 kamfora 699  
 kampszowe drzewo 697  
 kaolin 548, 691  
 karbonylu chlorek 519  
 karborund 512  
 karmel 619  
 karnalit 628, 660  
 karnotyt 796  
 kaskadowy system 402  
 Kastner, proces 588  
 kasteryt 741  
 kataliza 83-5  
 katjony 277  
 wykrywanie 827-8  
 katoda 277  
 katodowe promienie 51  
 kauczuk 588, 699  
 metylowy 588  
 kazeina 650  
 kelp 333  
 ketony 530  
 kinetyczno cząsteczkowa hipoteza 97  
 Kippa aparat 110  
 kobalt 820  
 związki 820, 821  
 zespolone 821  
 koks 639  
 koksownia 639  
 kolemanit 550  
 collagen 647  
 kolodjum 700  
 koloidalne zawiesiny 173, 651  
 koloidy, ścinanie 653, 939  
 kolumbit 797  
 komora Castner Kellnera 578  
 du Bois 579  
 Nelson'a 208, 579  
 Townsend Bakelanda 579  
 komorowy proces 398-402  
 kontakt, działanie 84  
 metoda 396  
 koordynacyjna liczba 481, 793  
 koral 599  
 kordyt 702  
 korund 688  
 koszenila 697

- kowartościowość 440  
 krakowanie olejów 528, 538  
 kreda 599, 603  
 krokoit 788  
 kryohydrat 191  
 kryolit 337  
 krypton 462  
 krystalizacja z roztworów 181  
 krystalizacyjna woda 146  
 kryształy 48-51  
 krzem 543
  - czterochlorek 544
  - czterofluorek 544
  - dwutlenek 545
  - własności 543
 krzemiany 546, 547  
 krzemień 545  
 krzemionka 545
  - żel 547
 krzemowódór 544  
 ksenon 462  
 ksylen 534  
 kuchenka gazowa 539  
 Kulomb 279  
 kupelacja 727  
 kupryt 708  
 kwarcowe wyroby 546  
 kwartacja 735  
 kwarczec 4, 545  
 kwas antymonowy 782
  - arsenawy 778
  - arsenowy 778
  - azotawy 488
  - azotowodorowy 472
  - azotowy 475
    - dymiący 477
    - działanie utleniające 485
    - reakcje rozpoznawcze 479
    - własności 477
    - wzór strukturalny 490
 borowy 551  
 bromowodorowy 331  
 bromowy 369  
 Caro 409  
 chlorawy 366  
 chlorowy 365  
 chloroplatynowy 788  
 chlorosiarkowy 410  
 chlorozłotowy 734  
 chromowy 792  
 cyjanowodorowy 521  
 cyjanowy 521  
 cynowy 744  
 dwuchromowy 792  
 dwutlenowy 409  
 działanie na nierozp. siarczki 387  
 fluoroborowy 551  
 fluorowodorowy 338
  - zobojętnianie 314
 fosforawy 504  
 garbnikowy 819  
 jodowodorowy 336  
 jodowy 369  
 karbolowy 638  
 krzemowy 546  
 ksantoproteinowy 478  
 metafosforowy 501, 503  
 mrówkowy 530  
 nadchlorowy 366  
 nadchromowy 349  
 nadjodowy 370  
 nadmanganowy 802  
 nadsiarkowy 408  
 nitrozylosiarkowy 399  
 octowy 635
  - równowaga jonowa 667
 olejowy 645  
 ortoarsenowy 778  
 ortofosforowy 501, 502  
 osmowy 736  
 palmitowy 645  
 pentationowy 409  
 pikrynowy 702  
 piorunowy 522  
 podazotowy 489  
 podchlorawy 219, 350
  - bielenie 354
  - termochemja 352
  - zobojętnianie 314
 podfosforawy 505  
 podfosforowy 505  
 podsiarkawy 407  
 politionowe kwasy 409  
 pruski 521  
 pyrofosforowy 501, 503  
 pyrosiarkowy 405  
 Schützenbergera 407  
 selenawy 414  
 selenowy 414  
 siarkawy 393  
 siarkowodorowy 383  
 siarkowy 108, 395
  - dymiący 396, 405
  - proces komorowy 398
  - kontaktowy 396
 rozcińczony, własności 404  
 zagęszczanie 402  
 zastosowanie 406  
 solny 108, 203
  - własności chemiczne 205
 stearowy 645  
 szczawiowy 530  
 tellurawy 414-5  
 tellurowy 414-5  
 tetracionowy 409  
 tiosiarkowy 408  
 trójtlenowy 409  
 węglowy 514  
 wolframowy 796  
 kwasy 108, 205, 295
  - aktywne 316
  - chemiczne aktywności 771
  - dwuzasadowe, jonizacja 405
  - fosforowe 501
  - i bezwodniki 367
  - mocne 294, 316
  - o stałym p. wrzenia 204, 477
  - organiczne 530
  - reagowanie z subst. nierozp. 678
  - reakcja ze solami 316
  - siarki 407
  - słabe 294, 316
  - słownictwo 363, 501
  - sole zespolone 567
  - średniej mocy 294
  - tlenowe chlorowców 363
  - ułamki zjonizowane 293
  - własności kw. w roztworach 266, 295
 kwaśne tlenki 144
- L.
- laki 697  
 lakiery 700  
 lakmus 316  
 laktoza 618  
 lantan 683  
 lawa 548  
 Le Blanc'a proces 591  
 lecytyna 493  
 lecznicze środki 698  
 len 615  
 lepidolit 594  
 lipaza 647  
 lit 594



- litopone 609  
 lód 134  
   ciepło topnienia 134  
   postacie alotropowe 135  
 lut 663, 747  
   twardy 552
- Ł.**
- łączenie się 10  
 lojek 547, 658  
 lój 645  
 lupki bitumiczne 527
- M.**
- magnal 686  
 magnetyczny tlenek żelaza 817  
 magnetyt 806  
 magnez 658  
   azotek 452, 659  
   chlerek 660  
   fosforany 660  
   jon, reakcje 660  
   siarczan 659  
   tlenek 659  
   węglany 659  
   wodorotlenek 659  
 magnezja palona 659  
 magnezyt 658  
 malachit 708  
 malachitowa zieleń 697  
 maltaza 633  
 maltoza 618  
 mangan 797  
   dwutlenek 71, 799  
   reakcje 803  
   siedmiotlenek 799, 802  
   szpat 798  
   dwutlionian 409  
 manganowe związki 799  
 manganin 798  
 manganiny (sole) 573, 798  
 manganiany 801  
 manganowe związki 800  
 Marsch'a reakcja 776  
 Martina proces 810  
 masa, zachowanie 31  
 masło 645  
 materia, budowa i zachowanie 51, 97, 138  
 materiały plastyczne 699  
 mazur 797  
 mąka 4  
 Meker'a palnik 539
- metan 527  
 melasa 634  
 Mendelejew, układ okresowy 418  
   ukł. okr., zastosowanie 422  
   usterki 424  
 merceryzowana bawełna 616  
 metal brytański 742  
   stereotypowy 717, 780  
 metale alkaliczne 575  
 metale alkalicznych ziem 596  
 metale, ciągliwość 561  
   klepalność 561  
   lotność 561  
   potencjały 761  
   przewodnictwo el. 562  
   p. topnienia 561  
   sole 566  
   stopy 573  
   szlachetne 705  
   szereg aktywności 117  
   napięciowy 286, 761  
   tlenki 565  
   twardość 561  
   wodorotlenki 565  
   występowanie 564  
   ziem alkalicznych 596  
   ziem rzadkich 424, 447, 683-4  
   otrzymywanie z rud 564  
 metan, synteza 511  
 metatrwały stan 183  
 meteoryty 806  
 metoda naukowa 2, 25  
 metody doświadczalne 21  
 metylenowy błękit 697  
 metyloranż 316  
 miareczkowanie 315  
 miareczkowe metody 316  
 miedź 705-9  
   acetylenek 533  
   amoniakozwiązki 711  
   cyjanki zespolone 715  
   czarna 708  
   osadzanie elektrolityczne 717  
   rafinacja elektrolityczna 717  
   reakcje analityczne 716  
   stopy 709  
   stosunki chemiczne 705  
   żelazoocyjanek 622  
 miedziawy chlorek 710
- jodek 711  
 tlenek 714  
 miedziowy azotan 715  
   bromek 304, 711  
   chlerek 710  
   octan 716  
   siarczan, hydroliza 386  
   uwodniony 569  
 tlenek 34, 715  
 węglan 711  
 wodorotlenek 714  
 mieszaniny 5, 173  
   ziębiące 190  
 mika 4, 548  
 mikrokosmiczna sól 503  
 Mild'a proces 750  
 minia 749  
 mleko 643  
 mocznik 520  
 mol 156  
 molibden 795  
 molibdenit 795  
 molowe roztwory 177  
 monacyt 683  
 Monda proces 822  
 Monda metal 822  
 mosiądz 709  
 musztardowy gaz 703  
 M. V. 153  
 mydło, czyszczenie 653  
   emulgowanie 653  
   koloid 652  
   proszki 651  
   własności chemiczne 651  
   wyrób 650  
   ziarniste 650  
   zsiadłe 651
- N.**
- Nadchlorowy bezwodnik 366  
 nafta 526  
 naftalen 534  
 nadmanganiany 802  
 nadtlenek wodoru, otrzymanie 347  
   reakcja rozpoznawcza 349  
   własności 348  
 nadtlutki, budowa 349  
 napięciowy szereg metali 761  
 nasycenie 175  
 nawozy sztuczne 625  
 Nelsona komora 208  
 neon 462

Nesslera odczynnik 723  
 nieelektrolity 273  
 niemetale 144, 416  
   praktyczny przegląd 554  
   szereg aktywności 341, 761  
 nieprzemakalność 688  
 nietrwałość, niewłaściwe uży-  
   cie terminu 143  
 nikiel 822  
   sole 822-3  
 niob 785  
 nitro-związki 534  
 nitrogliceryna 700  
 normalne odżywianie się 648  
 normalne roztwory 177

## O.

Objętość cząsteczkowa 153  
 gramocząsteczkowa 152  
 obliczenia, stosowanie wzorów 64  
   z ciężarów 64  
   z objętości 225  
   z objętości i ciężarów 224  
 obniżenie p. krzepnięcia 189, 269  
 obornik 629  
 obrazy, odświeżanie 350  
 ocet 635  
 octan etylu 530  
 odżywianie 742  
 oddechanie 456  
 odkażające środki 355  
 odkażanie, wapno bielące 335  
 odwracalne reakcje 147, 243  
 odwrotne stosunki, prawo 40  
 ogniwo Bunsena 762  
   chromowe 762  
   Clarka 763  
   Daniella 762  
   fakty dotyczące 760  
   Leclanche'a 662  
   lokalne 109, 764  
   potencjał i stężenie 764  
   stężeniowe 764  
   suche 762  
   Westona 763  
   z reakcją rugowania 758  
   utleniania 759  
   syntezy 757  
 Ohm 290, 562  
 okluzja 736  
 okresowy układ nowy 442

okrzemki 545  
 oktawa prawo 417  
 oktety teoria 439  
 olefiny 532  
 olej bawełniany 646  
   skalny 525  
   rafinacja 525  
 oleje mineralne 509  
   roślinne 645  
   schnące 83  
   smarne 526  
 oleomargaryna 645  
 oleum 396, 405  
 oliwa 645  
 oliwin 658  
 ołów 746  
   akumulator 768  
   azotan 750  
   biel 750  
   chlorowcowe sole 748  
   cukier ołow. 750  
   czerwień 749  
   czteroetyl 748  
   jon, reakcje 752  
   octan 750  
   produkt promieniotwórczy 33, 430  
   siarczan 751  
   siarczki 751  
   tlenki 748  
   węglan 750  
   z toru 33, 430  
 onyks 545  
 opal 545  
 ortęcie 574  
 ortoklaz 547  
 osady nierozpuszczalne w kwa-  
   sach 679  
   opis 202  
 osm 735  
 osmoza 621  
 osmotyczne ciśnienie 622  
   i prawa gazowe 624  
   w życiu roślin 625  
   wyjaśnienie 623  
 Ostwalda proces 485  
 ozokeryt 526  
 ozon 343  
 oxon 74

## P.

pachnidła 698  
 palau 737

palenie się 78  
 paliwa 636  
 pallad 736  
 palone wapno 601  
 papier 615  
   klejenie 688  
 para 132, 136  
   działanie na metale 107  
   prężność 136-8  
   prężność pary roztworów 185-7  
   prężność pary wody 137  
 parafina 526  
 parafiny 524  
 Parkes'a proces 727  
 parowanie 15  
   ciepło 136  
 paryska zielen 716  
 Pasteura filtr 141  
 Paulinga proces 484  
 pepsyna 647  
 perjodyczny układ 418  
   usterki 424  
   własności i stosunki 419  
   zastosowanie 422  
 permutyt 605  
 petlandyt 822  
 piasek 545  
 piaskowiec 548  
 piec elektryczny 512  
   koksowniczy ulowy 639  
   wielki 806  
 pieczenie, soda 592  
 pieczywo, proszki 644  
 pierwiastki 19-21, 448-9  
 pierwiastki metaliczne 144, 416, 560  
   i niemetaliczne 21, 416-7  
   przegląd praktyczny 826  
   stosunki chemiczne 562-4  
   pospolite 20  
   przemiana 431  
   rozpowszechnienie 20, 105  
   układ okresowy 420, 442  
 pięciosiarczek wodoru 389  
 pirargiryt 726, 782  
 piryt 391, 806, 817  
   arseno 774  
   chalkopiryt 375  
 platyna 736  
   jako katalizator 737  
   związki 738  
 platynowce 735

- płomienny piec 808  
 płomień 535  
   Bunsena 538  
   dmuchawki 538  
   prosty 535  
   nieświecący 538  
   świecący 536  
   świecy 537  
 podchloryny 353  
 pokarmy 643  
   trawienie 646-7  
   wartość kaloryczna 647  
 polarne związki 55, 441  
 polimeryzacja 339  
 polaryzacja 281, 763  
 popiół kostny 649  
 porcelana 691  
 porfir 548  
 portlandski cement 692  
 posrebrzanie 731  
 potas 576  
   alun 690  
   azotan 70, 476, 580  
   azotyno-kobaltan 821  
   cyjano-kobaltyn 821  
   bromek 577  
   chloran 72, 364, 579  
   chlorek 577, 628  
   chromian 788  
   cyjanek 582  
   cyjanian 521  
   cyjano-kobaltan 821  
   miedzin 715  
   cynkan 663  
   dwuchromian 789  
   fluorek 578  
   jodan 369  
   jodek 577  
   jon, reakcje 583  
   kwaśny fluorek 56, 339, 578  
   kwaśny węglan 513  
   manganian 801  
   nadchloran 366, 703  
   nadmanganian 802  
   jako utleniacz 802  
   nadwęglan 581  
   podbromin 369  
   podchloryn 353, 364  
   pyroantymonian 782  
   siarczan 582  
   kwaśny 582  
   siarkocyjanian 521  
   sole jako nawozy 628  
  
 tlenki 579  
 trójjodek 334  
 węglan 581  
   kwaśny 581  
   winian kwaśny 583  
   wodorotlenek 578  
   żelazocyjanek 818  
   żelazocyjanek 817  
 potaż 581  
 potencjał elektrolityczny nor-  
   malny 761  
 potencjały metali 760  
   niemetali 761  
   rozkładowe 763  
 powietrze ciekłe 70, 460  
   dwutlenek węgla w powie-  
   trzu 456  
   mieszanina 458  
   para wodna w p. 454  
   pył w p. 457  
   skraplanie 459  
   skład 453  
 powinowactwo 236  
   a budowa atomów 441  
   niewłaściwe stos. pojęcia  
   115, 237  
   pomiar na drodze elek-  
   trycznej 770  
 powstawanie osadu, sformu-  
   łowanie 308  
 pranie w wodzie twardej 606  
 prawo Avogadry 151  
   Boyle'a 90, 99  
   odstępstwa 101  
   Charles'a 91, 99  
   cząsteczkowych stężeń 248  
   Daltona 94  
   definicja 25  
   Dulonga Petita 47  
   działania mas 203, 248  
   Faraday'a 279  
   Gay Lussac'a 133, 150  
   gazów 90-7  
   Henry'ego 193  
   iloczynu rozpuszczalności  
   670  
   le Chatelier 259  
   Mitscherlich'a 572  
   okresowości 421  
   oktaw 417  
   przemiany chemicznej 10  
   stopniowej 497  
   Raoult'a 185-7  
  
 równowagi ruchomej 258  
 rozdziału 194  
 stałości iloczynu jonowe-  
   go 670  
   sum cieplnych 240  
   stężeń cząsteczkowych 248  
   odstępstwa 253  
   stosunków całkowitych 438  
   połączeniowych 40  
   odwrotnych 40  
   stałych 32  
   wyjątki 33  
   wielokrotnych 37  
   substancji składnikowych 5  
   termoneutralności 307  
   Vant Hoff'a 257  
   własności fiz. specyf. 3  
   zachowania masy 31  
 prażenie 391  
 prężność pary wodnej 95, 136  
   wodzianów 146, 569  
   poprawka 95  
 precypitat biały nietopliwy  
   723  
 proces Dutcha 750  
 proch strzelniczy 580  
 produkty zwierzęce 649  
 promienie alfa 428  
   gamma 429  
 promienie 51, 433-5  
 promieniotwórczość 427-31  
 promieniotwórcze pierwiast-  
   ki 428-31  
   okres trwania 430  
 proszek do światła błyska-  
   wicznego 659  
 protony 323, 433  
 próbka 5  
 próby z perłami 504, 552  
 pruski błękit 817  
 prustyt 726  
 pumeks 548  
 punkt krzepnięcia 134  
 punkty przejścia 135  
 punkt rosy 454  
   wrzenia cieczy 136  
   kwasy o stałym p. wrz. 204  
   mieszanin ciekłych 204,  
   526, 633  
   roztworów 189, 269  
 purpura Kasjusza 743  
 przegrupowanie wewnętrzne  
   207



przejściowe pierwiastki 419  
 elektrolity 294  
 przemiany endotermiczne 236  
 przemiana stopniowa 496  
 przenikliwość gazów 98  
 przesyecenie 182, 192-3  
 przewodnictwo elektrolitów  
 269, 287  
 metali 562  
 równoważnikowe 290  
 właściwe 290  
 przyczyna w nauce 238  
 przyspieszacze 518, 699  
 pył w powietrzu 457  
 pyreks szkło 550  
 pyroksyliną 699  
 pyroluzyt 798  
 pyrosiarczany 405

**R.**

rad 427  
 radon (emanacja) 430, 462  
 rdzewienie, wyjaśnienie 8  
 metali 3, 7, 8, 764, 813  
 reakcje następcze 400  
 nieodwracalne 244  
 odwracalne 147, 243  
 szybkość 116, 253  
 szybkość a temperatura 257  
 współczesne 368  
 wzory 145  
 wzgl. szybkość r. następ-  
 czych 400  
 realgar 774  
 redukcja i utlenianie 355-60,  
 756  
 reguła faz 601  
 ren 797  
 Rinmana zieleń 665  
 rod 736  
 rodniki 108, 265  
 dodatnie i ujemne 108, 265  
 organiczne 531  
 wartościowość 120  
 rodzaje przemian chemicz-  
 nych 10, 16  
 rodzina chlorowców 328, 340  
 ropa 525  
 rośliny, życie 613, 621  
 ciśnienie osmotyczne 622  
 rozkład 17  
 rozpyływanie się 186  
 rozpuszczalniki 174

rola w jonizacji 320  
 rozpuszczalność 175  
 a temperatura 179  
 cieczy w wodzie 175  
 gazów 193, 393  
 w cieczach 75  
 iloczyn rozp. 870-4  
 mieszanin gazowych 193  
 jednostki w użyciu 177  
 mierzenie 175  
 oddzielanie 15, 364, 580,  
 628  
 soli 179-80, 568  
 nierozpuszczalnych 678  
 soli, okładka przednia  
 zasad i soli 668, okładka  
 rozpuszczanie, ciepło 184, 188  
 fizyczne czy chemiczne  
 178  
 nierozp. soli w kwasach  
 678, 711  
 roztwór 172  
 ciśnienie osmotyczne 622  
 dyfuzja 178  
 Fehlinga 714  
 fizyczne własności 184  
 gęstość 177  
 idealny 187  
 molowy 177  
 nasycony 175, 191-3  
 nieidealny 189  
 normalny 177  
 odmiany 174  
 prężność pary 185, 269  
 przesycony 182, 192-3  
 przewodnictwo 268, 287  
 p. wrzenia 189, 269  
 stężenie 176  
 stężony 175  
 rozcieńczony 175  
 wzorcowy 315  
 zmiany objętości 184  
 równania 62  
 cząsteczkowe 168  
 jonowe 276  
 elektronowe 359  
 termochemiczne 239-41  
 ustawianie 107-8, 148  
 uzgadnianie 63, 357-9  
 a wartościowość 357  
 równowaga 139  
 charakterystyka 139, 246  
 chemiczna 245

ciało stałe—ciecz 147  
 ciecz i para 139  
 jonowa 289, 302  
 jonowa, ilościowo 666-80  
 nasycony roztwór 191  
 jonowa, przesunięcie 303-6  
 przesunięcie 255  
 stała równowagi 250  
 równoważniki 110, 124, 160  
 177  
 podstawa 126  
 rtęć 718  
 azotany 722  
 chlorek 720  
 jodki 721  
 siarczki 722  
 reakcje związków 724  
 tlenki 721  
 związki amonowe 723  
 rtęciawy chlorek 720  
 rtęciowy chlorek 720  
 cyjanek 722  
 piorunian 702, 723  
 rtęciowy siarkocyjanian 723  
 rtęciowy tlenek 16, 69-70  
 rubid 584  
 rubin 688  
 rugowanie 106, 324  
 ruten 735  
 rutył 53, 752

**S.**

sadze 537  
 sałetra 70, 475, 476, 580  
 bengalska 476, 576  
 chilijska 475, 580, 590  
 salmiak 585  
 samozapalenie 83  
 sączenie 15  
 szelit 796  
 szenit 582, 603  
 Schlippe'go sól 782  
 Schönherra proces 484  
 Schwerina proces 692  
 selen 413  
 związki 413  
 separator Smithella 541  
 serpentyn 547, 658  
 siarczany 405  
 siarczki 383  
 działanie kwasów na siarcz-  
 ki 387  
 metali, rozpuszcz. 665

- nierzop. klasyfikacja 388  
 siarczyny 394  
 siarka 375  
   bezpostaciowa 379  
   dwutlenek otrzymywanie 394  
   własności 392  
 chlorki 409  
 elastyczna 380  
 jednoskośna 378  
 kwiat 376  
 lepkość 379  
 para 380  
 plastyczna 379  
 rodzina, stosunki chem. 415  
 rombowa 378  
 tlenki 391  
 trójtlenek, otrzymywanie 395  
   własności 395  
 utlenianie powietrzem 380, 391  
   w laskach 376  
   własności chemiczne 380  
   stosunki „ 389  
   własności fizyczne 378-80  
   wytwarzanie 376-7  
 siarkowodór 381  
   własności 382  
   roztworu 383  
 sieć kubiczna prosta 54  
   przestrzennie centryczna 55  
   płasko centryczna 55  
 Siemens Martin 810  
 skaień 4. 576, 626  
 skand 683  
 skład chemiczny 19  
 składniki 5, 600  
   chemiczne 11  
 skład procentowy 65  
 skorupa ziemiska, skład 20  
 skóra sztuczna 700  
 skraplanie gazów 459  
   powietrza 459-60  
 skrobia 4, 616  
   fermentacja 633  
   reakcja z jodem 617  
   trawienie 644  
 słownictwo kwasów 363, 500  
   subst. jonowych 282  
   tlenków 78  
   związków 123  
 smalec 645  
 soda 592  
   do pieczenia 592  
 sole 265  
   aktywność chemiczna 294  
   kwaśne 297  
   metody tworzenia 298  
   mieszane 298  
   obojętne 297  
   normalne 297  
   podwójne 297  
   reakcje z kwasami i zasadami 319  
   rozpuszczalność 179,  
   okładka  
   ułamki zjonizowane 293  
   własności 297  
   wodziany 569  
   zasadowe 297  
   zespolone 567, 711  
 Solway'a metoda 592  
 Sód 587  
   azotan 475, 580, 590  
   azotyn 488  
   chlerek 199, 588  
   cyjanek 583  
   czteroboran 550, 593  
   dwuchromian 789  
   fosforany 503  
   fosforan sodowo-amonowy 503  
   glinian 687  
   jodan 369  
   jon, reakcje 594  
   krzemiany 546, 594  
   kwaśny siarczan 405  
   siarczek hydroliza 385  
   siarczyny 394  
   kwaśny węglan 593  
   metacynian 744  
   metafosforan 503  
   nadjodan 370  
   nadsiarcezan 408  
   nadtlenek 73, 590  
   ołowiu 749  
   ortęć 587, 719  
   ortofosforany 503  
   palmitynian 650  
   podchloryn 353  
   pyroantymonian 594, 782  
   pyrofosforan 503  
   pyrosiarcezan 405  
   siarczan 405, 593  
   rozpuszcz. 182, 192  
   siarczek, hydroliza 384-5  
   tetratian 408  
   tiosiarcezan 408, 593  
   tlenek 590  
   węglan 590-3  
   woderek 588  
   wodorotlenek 207  
   własności chem. 209  
   fizyczne 208  
   zastosowanie 210  
 sól gorzka 659  
   kuchenna 199, 588  
   fotografja Lauego 52  
   budowa kryształów 55  
 spalanie selektywne 519  
 spektroskop 583  
 spinele 688  
 spintaryskop 428  
 spójność w gazach 100  
 srebro 726  
   alun 730  
   azotan 23, 730  
   chlorowcowe związki 728  
   koloidalne 727  
   reakcje jonowe 732  
   rogowe 726  
   sole 728, 730  
   zespolone 728  
   stosunki chemiczne 726  
   tlenek 729  
   węglan 730  
 stacjonarna warstwa 455, 538  
 stal 809  
   bessemerowska 809  
   nierdzewna 788  
   odpuszczanie 811  
   pudłowa 808  
   stopy 813  
   tygłowa 811  
 stalaktyty 600  
 stalagnity 600  
 stała dielektryczna 321  
   jonizacji 289, 667  
   równowagi 250  
 stały punkt wrzenia kwasów 204  
 stany materji 135  
   skupienia 135  
 stellit 820  
 stopy 573  
   antyfrykcyjne 573  
   łatwo topliwe 783

- odporne na kwasy 788, 813  
 stali 813  
 stosowanie równań 65  
 stosunki chemiczne 221  
   objętościowe gazów 133  
   połączeniowe 36, 38  
   wyjaśnienie 44  
   mierzenie 34  
 strącanie całkowite 676  
   reguła 676  
   teoria 673-80  
   wobec kwasów 680  
 stroncjanit 608  
 stront 608  
 sublimacja 333  
 sublimat 720  
 substancje bezpostaciowe 51  
   definicja 3  
   niepoprawna 20-1  
   prosta czy związek 17  
   proste, otrzymywanie 112  
   rozpuszczone 174  
 superfosfat 628  
 swobody stopnie 601  
 syderyt 806  
 sylwanit 733  
 sylwin 576, 628  
 symbole 59  
 synteza mocznika 520  
 synteza 695  
 syntonina 647  
 szafir 688  
 szarardyzowanie 662  
 szkło 51, 339, 548  
   flint 549  
   kwarcowe 546  
   pyreks 550  
   rozpuszczalność 142  
   trawienie 339  
   uranowe 795  
   wodne 546  
 szlaka 564  
 szmaragdy 658  
 szmergiel 688  
 szpat ciężki 609  
   islandski 599  
 szwajnfurcka zielen 778  
 szybkość reakcyj chemicz-  
   nych 116, 254  
 szybkość reakcji a stężenie 83  
   a temperatura 81, 257
- Ś.**
- ścieki 79  
 śrut 775  
 światło i jego chemiczne  
   działanie 615, 732  
 światło i przemiana chemicz-  
   na 229  
 świeca, płomień 537
- T.**
- tachydyt 597  
 tal 683  
 tantal 785  
 tantiron 813  
 tellur 414  
 temperatura bezwzględna 92  
   i szybkość reakcyj 81, 257  
   krytyczna 101  
   wpływ na rozpuszczalność 179  
 teoria kinetyczno-cząstecz-  
   kowa 97  
 termit 686  
 termochemia 238  
   zobojętniania 313  
 terpentyna 636  
 tlen 9, 68  
   historja 68  
   jako członek rodziny 415  
   »nascens« 219, 353  
   otrzymywanie 70-4  
   przy oddechaniu 79  
   reakcja rozpoznawcza 77  
   własności chem. 76  
   fizyczne 74  
   wzór cząsteczkowy 164, 167  
   zastosowanie 80  
 tlenek glinu 688  
 tlenki kwasowe 143, 144  
 tlenki, słownictwo 78  
   substancje odporne na t. 80  
   szereg trwałości 117  
   węgla 512  
   własności 519  
 tłuszcze i oleje 645  
   hydroliza 645  
 toluen 534  
 tor 752  
 T. N. T. 702  
 transmutacja 431  
 trawienie pokarmów 643, 646-7  
 triady 417  
 trójnitrotoluen 702
- trwałość 80  
 trypsyna 647  
 turkus 685  
 Turnbulla błękit 818  
 tusz 537  
 twarda woda, zmiękczenie 605  
 twardość przemijająca 604  
   trwała 604  
 Twitchella proces 646  
 tytan 752
- U.**
- ujemne pierwiastki 416  
 układy niejednorodne 5, 254  
 ultramaryna 692  
 ultramikroskop 651  
 ułamki zjonizowane 293  
   obliczanie 291  
 uran 796  
   promieniotwórczość 430  
 utlenianie 79  
   i elektrony 357  
   i jonizacja 357  
   i redukcja 355-360, 756  
 utleniania i redukcji poten-  
   cjały 761  
 utlenianie i wartościowości 356  
 utlenianie w ogniwie 759  
 utleniające środki 214, 345
- W.**
- waga, pierwsze zastosowanie 10  
 wanad 785  
 wapień 598-9  
 wapno gaszone 602  
   palone 601  
 wapń 597  
   azotan 485  
   azotek 597  
   chlerek 597  
   cyjanoamid 607  
   fluorek 598  
   fosforany 628  
   fosforek 498  
   jon, reakcje 608  
   krzemian 548  
   kwaśny siarczyny 394  
   kwaśny węglan 599  
   siarczan 603  
   siarczek 606



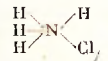
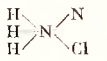
- szczawian 607  
 światło 114  
 tlenek 599  
 węglan 598  
 węglík 512, 607  
 wodorek 597  
 wodorotlenek 602  
 wartościowość 119  
 błędy 126  
 dodatnia 440  
 i budowa atomowa 439  
 i elektrycy 325  
 i równania 357-9  
 i układ okresowy 418, 414  
 i utlenianie 356  
 i wzory 121  
 niewłaściwa definicja 127  
 pomocnicza 481  
 uboczna 481, 793  
 ujemna 440  
 zmienna 446  
 wartość opałowa 639  
 warunki 7, 10, 29  
 wat 755  
 wazelina 526  
 Weldon, metoda 801  
 wełna 649, 695  
 wentylacja 455  
 wędrówka jonów 283  
 szybkość 288  
 węgiel 508  
 alotropja 509-10  
 czterochlorek 511  
 druk 791  
 drzewny 636  
 dwusiarczek 511  
 dwutlenek 513  
 jako pokarm roślin 614  
 kopalny 637  
 kostny 649  
 podtlenek 512  
 tlenki 512  
 własności 514  
 chemiczne 510  
 węglany 515  
 węgliki 512, 566  
 węglowodany 618  
 węglowodory 524  
 aromatyczne 533  
 chlorowcowe pochodne 529  
 krakowanie 528, 537  
 nasycone 524  
 nienasycone 531  
 parafinowe 524  
 pochodne 528-30, 534  
 własności chem. 528  
 wiązanie azotu 483, 627  
 wielki piec 806  
 wielokrotne stosunki 37  
 wielosiarczki 389  
 wietrzenie 145  
 wilgotność 454  
 wiskoza 616  
 witaminy 648  
 witeryt 609  
 witrjól miedzi 144  
 niebieski 713  
 żelaza 815  
 witrjole 571, 664  
 witrjolej 403  
 własności fiz., spec. wykaz 6  
 ogólne 6  
 specyficzne fiz. 3  
 woda 130  
 ciecz zasocjowana 179  
 ciśnienie pary  
 działanie na sole 386  
 elektroliza 111, 767  
 królewska 487  
 krystalizacyjna 146  
 naturalna 140  
 oczyszczanie 141  
 para w. w powietrzu 142, 454  
 jako rozpuszczalnik 140  
 skład 130-3  
 szkodliwość w. twardej 604  
 twarda 140, 604  
 twarda w pralni 606  
 zmiekczenie 605  
 ułamek zjonizowany 294  
 wapienna 602  
 własności chemiczne 114, 142  
 fizyczne 133  
 zmiekczenie 605-6  
 wodny gaz 517  
 nawęglony 537  
 wodorotlenek chromu 794  
 wodorotlenki amfoteryczne 664  
 wodorotlenowy jon 296  
 wodór 105  
 aktywny »nascens« 488  
 budowa atomowa 323, 444  
 dysocjacja cząsteczek 166  
 jon 295  
 otrzymywanie 106-111  
 otrzymywanie w przemyśle 112  
 własności fiz. 113  
 wzór cząsteczkowy 166, 224  
 z gazu wodnego 518  
 wodziany 144-6, 569-70  
 skład zwykłych 569  
 warunki istnienia 800  
 wolastonit 547  
 wolfram 796  
 stal 813  
 wolt 279  
 Wooda metal 783  
 wskaźniki 316  
 wulfenit 795  
 wulkanizacja 699  
 wybuchowe materiały 490, 700-2  
 wydzielenie osadu 31, 202, 266  
 wyjaśnienia, trzy rodzaje 25-6  
 wymiana podwójna 25, 207  
 wysalanie 650, 653  
 wzorcowe roztwory 315  
 wzory 59, 77  
 a wartościowość 121  
 cząsteczkowe 61, 165-7  
 empiryczne 61  
 obliczanie 60-1, 64  
 reakcyjne 145  
 strukturalne 410, 525  
 Y.  
 yttr 683  
 Z.  
 zachowanie energii 232  
 masy 31  
 energii 438  
 zanieczyszczenia 5  
 zapalność, temperatura 82  
 warunki 82  
 zapalki 497  
 zaprawa murarska 603  
 zaprawy 696  
 zasady 209, 266, 296  
 aktywność 294  
 mocne 294  
 przejściowe 294, 771

- słabe 294  
reakcje z kwasami 318  
sole 297  
stopień jonizacji 293  
tlenki zasadowe 143  
własności roztworów 266,  
296  
zbiór 261  
zawiesiny 173  
koloidalne 173, 651  
zaspolone jony 567, 711  
zielen Scheelego 716, 778  
ziemia okrzemkowa 545  
złoto 733  
związki 734-5  
zmydlanie 650  
zobojętnianie 312  
efekty termiczne 313-4
- jonowo 312  
słabych elektrolitów 317  
zmiany objętości 314  
związek chemiczny 10, 19,  
449  
związki cząsteczkowe 479  
niepolarne 56, 534  
polarne 55, 441  
żelazawe 814  
żelazowe 815  
zwierciadliste żelazo 798  
zwierciadła, srebrzenie 731  
zymaza 632
- Ż.
- żelatyna 647  
żelazowy siarczek 16, 387  
żelaziany 819
- żelazo 805  
bierne 814  
galwanizowane 662, 764  
hutnictwo 806  
karbonilki 819  
krzem 543  
kute 808  
lane 808  
reakcje 819  
sferosydyt 806  
tlenek magnetyczny 77,  
107, 817  
węglík 812  
własności chem. 813  
zwierciadliste 798  
siarkocyjaniany 247, 818  
życie zwierzęce i pokarmy  
642.

ERRATA

Strona	Wiersz od góry	Wiersz od dołu	Ma być	Zamiast	Strona	Wiersz od góry	Wiersz od dołu	Ma być	Zamiast
5	21		lub	lub	192	23		rozpuszczanego	rozpuszczonego
7	20		własność	własności	192	20		rozpuszczane	rozpuszczone
8	2		Rey'a	Reya	194	21		zależy	zależny
10		15	lub	lub	195	18		stopionego	stopniowego
13	9		wytrzymałość	spoiłość	208	9		elektroda	elektroda
13		5	1000-027	1000-27	208	9		↓ ↑	↓ ↓
15		1	siarka	siarczka	210	4		obok	z
18	5		Davy	Dawy	212	11		Stassfurtem	Strassfurtem
20	20		gdyż	gdy	215	17		czterochlorek	czterotlenek
21	18		ułatwiający	ułatwiających	222	16		się	cię
21		6	podzielić	dzielić	260	18		temperatura	temperatury
26		2	fizycznych	chemicznych	264		1	podchlorawy	podchlorowy
28	19		rozpuszczoną	rozpuszoną	265		7	ujemną	dodatnią
35	18		20-1%	21-1%	265		4	Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>
36		7	wymieiliśmy	wymieiliśmy	267	13		azotanu sodowego	azotanu
37	14		miedziowym	miedziawym					
38	22		związki	związku	277	8		dodatniej	ujemnej
46	9		1935	1925	283	11		żelazawy	żalazawy
46	19		atomowych	atomów	291	3		rozcieńczeniu	rozcieńczeniu
60	9		4 × 16	4 × 06	298	16		zasady	zasagy
60	21		ZnO	O	300	5		0-084; srebra	8-99 g
60		22	2 × 1,008	2 × 008					
72	17		74-56	84-56	323	20		protonu	protomu
81	6		reakcja	rekeja	235	3		2Cl <sup>-</sup> - 2 ⊖	2Cl <sup>-</sup> + 2 ⊖
84			Ryc. 51 obrócić o 90° w prawo		326	2		17-016	17-016
88	11		z jaką	w jakiej	331	17		SO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
93	1		V <sub>1</sub>	V	336	8		pochłonięte	pochłonięto
109			Ryc. 61 obrócić o 180°		338	10		CaSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>
109	10		otrzymania	otrymania	338	18		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
114	1		2HCl	HCl	344	11		F, Cl, Br, O, J, S	F, Cl, Br, J, S
116	12		te tu	te te	344	6		temperaturach	temperaturach
116	18		pozostawała	pozostawało	350	15		kwias	kws
125	18		S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351	13		2HCl	HCl
127	2		(str. 120)	str. 120	353	7		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> O
127	12		InCl	InCl	359	15		zmiany	zmiany
127	4		sumą	samą	367	18		nadchlorowego	chlorowego
131	12		otrzymali	otrzymał	367	19		HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>3</sub>
136	1		- 20°	20°	368	1		podbromawy	podbromowy
138	10		szybkość	szybkość,	381	2		2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
138	14		mieszają	mieszkają	386	10		wodorosiareczek	wodosiarczek
141	19		był	była	386	6		roztworu wodnego wodorosiarczku sodowego	roztworu wodnego
141	21		zastosowanie	stosowanie					
141	11		zmiękcza	zwiękcza	393	14		2HJ	HJ
143	12		wzgl.	wz.	394	15		kwiasów siarki	kwiasów
148	18		2,05	1,01	395	19		↔	→
151	9		22,4 l	24,4 l	408	3		roztworu	rozwoju
151	12		22,4 l	22,4 l	408	5		S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
151	19		sprzedający	sprzedają	410	11		2H <sub>2</sub> O	3H <sub>2</sub> O
151	13		są praktycznie takie same, jak między ich środkami	a środkami, są praktycznie jednakowe	414	10		niewiele tylko	pewną ilość
155	21		1,259	1,125	414	5		H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>2</sub>
155	12		:	=	419	18		wartościowości	wartościowych
156	17		wyprowadzania	wprowadzania	420	6		EVIO <sub>3</sub>	EVIO <sub>7</sub>
161	21		cząsteczkowe	wzorcowe	420	6		E <sub>2</sub> VIO <sub>7</sub>	E <sub>2</sub> VIO <sub>7</sub>
161	12		pierwiastków	wierwiastków	420	4		Hg 200,6	290,6
169	11		z gęstości	w gęstości	421	5		La 138,9	La 139,9
177	20		gdy	gdyż	421	12		okres	wykres
188	16		skłania	skłania	429	12		plytka	blaszka
192	9		rozpuszczanego	rozpuszczonego	429	12		cząstek	cząsek
192	12		"	"	430	20		brakuje: d=doby	
					431	1		najbardziej	czynniejsze
					435	8		czynne	Zn



Strona	Wiersz od góry	Wiersz od dołu	Ma być	Zamiast	Strona	Wiersz od góry	Wiersz od dołu	Ma być	Zamiast
445	2		$2 \times 3^2$	$2 \times 3^1$	606	14		ten	tem
452	12		$2\text{NH}_3$	$3\text{NH}_3$	609	8		strontowy	stroniowy
453		4	powietrze	powietrzu	610	18		z	w
455		1	ma utrudniony ruch skutkiem tarcia	musi pokonywać tarcie	613	10		białka	białka
457			Ryc. 156 obrócić o $90^\circ$ w prawo		632	2		drobna ilość	drobnej ilości
462	3		$\text{N}_2$	$\text{N}_2$	632	1		ona opuścić	i przy
462		20	$4,3^0$	$3,3^0$	637	1		w	pobierać
467		9	$2\text{NH}_4\text{Cl}$	$2\text{NQ}_4\text{Cl}$	643	1		pobiera	białka
469		18	$6\text{HCl}$	$\text{HCl}$	664	17		białko	$\text{ZnSO}_4$
471	11				681	8		utlenia	ullenia
472	9		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}$	682	3		(stęż. $\text{H}^+$ ) (stęż. $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )	(stęż. $\text{H}^+$ ) (stęż. $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )
476			Przy ryc. 165: Rozdział kwasu azotowego w przemyśle	Materiały wybuchowe	684	4		ze	ze
481	6		pojedynczy ogrzane	pojedynczy przegrzane	687	18		$2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{HO}_2$
484		5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	688	8		ogrzewanie	ogrzewanie
486	13		siarkawy	siarkowy	707	11		jon-miedziawy	jon-miedziowy
487	18		$4\text{NO}_2$	$4\text{HNO}_2$	708	5		$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$
487		1	gramocząsteczki	gramocząsteczki	711	2		miedziowego	miedziowego
491		20	otrzymanego	otrzymanego	712	20		$\text{CuCl}_2$	$\text{CuCl}_2$
491		3	zdysojowany	zdesocjowany	716	9		arsenawego	arsenawego za-
492	7		fosforjak	fostorjak	716	9		$\text{H}_3\text{AsO}_3$	sadowego
499	18		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3\text{PO}_4$	716	9		miesza się	miesza
502		17	fosforawy	fosforowy	716	11		czystej	czy stej
504		11	fosforowy	fosforawy	720	4		rtęciawy	rtęciowy
505	12		otrzymano	otrzymane	720	4		rtęciawy	soli rtęciawych
508	13		grafitowych	grafikowych	721	6		rtęciawych	rtęciowych
512		10	roztworem	rotworem	722	21		je	je
515	10		przepuszczać	przypuszczać	724	17		Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> SbS <sub>3</sub>
515	14		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	726	8		otrzymuje się	otrzymuje
515	19		$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	730	10		Wywoływanie	Wywoływanie
515		1	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_3$	731	11		złotawemu	złotawemu
520	11		uwolnionego	owolnionego	733	3		roztworu	roztworu
520	12		$4\text{NH}_3$	$2\text{NH}_3$	733	18		$3\text{AuCl} \rightarrow \text{AuCl}_3$	$3\text{AuCl} \rightarrow \text{AuCl}_3$
520		6	cyjanian	cyjan	734	21		+ $2\text{Au}$	+ $\text{Au}$
529	5		metylenu	metylenu	741	20		$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	$(\text{NH}_4)\text{SnCl}_6$
529		12	żywie	żywie	743	3		cyuowy	cyuawy
533	2		$\text{CaC}_2$	$\text{Ca}_2\text{C}$	760	12		efektów	efektów
533		2	acetylenu	acetylen	762	11		działania	działanie
532	2		$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	764	5		metali	metali
535		15	stożka	stóżka	773	3		niklawego	niklowego
538	3		rozpatrzenie	rozpatrzeniu	773	1		str. 769	str. 768
538			Buisena	Busena	777	9		arsenawy	arsenawy
539	9		dłaczego	dłaczego	779	10		bezbarwnym	barbarwnym
540	3		przypuścić	przypuszczają	782	6		metaantymo-	aytymonian
543	7		tlenie	tlenie				nian	
550	21		on .	ono	786	1		$\text{Na}_3\text{AsO}_4$	$\text{Na}_3\text{As}_4$
563	20		nie całkiem	całkiem	788	14		Vauquelin	Vauguelin
565	2		z węglem	z węglanem	789	4		$2\text{SO}_3$	$2\text{SO}_4$
569	3		związek	wodzian	793	10		chromowego	chromawego
571	19		ζοος	τοος	803	18		jon-manganawy	jon-manganowy
571		22	poddamy	poddany	809			Ryc. 232. Kon-	Ryc. 232. Kon-
573		18	Zn	Zu				werter Besse-	werter Besse-
576		21	składnik	składnik	813	7		mera	mera
580	7		saletra	saletrę	813			do zagęszczania	zagęszczania
586	20		ostatni	ostatnie	832	2		7388, 7396	7338, 7369
594	11		Wszystkie	Wszystkie	832	4		0569	0596
605	18		$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)$	832	11		poprawki: 1 2 3	1 3 3
					832	2		7348	7318
					833	22		8698	8699
					837			dwutlenek	dwutlenak
					838	18		elektroforeza	elektrofozera
					839	16		kasyteryt	kasteryt
					848	2		żelazawy	żelazowy
					V	1		powodzeniu	pochodzeniu

MIĘDZYNARODOWA TABLICA CIĘŻARÓW ATOMOWYCH  
PIERWIASTKÓW CHEMICZNYCH (1935)<sup>1)</sup>

	Sym- bol	Liczba ato- mowa	Ciężar atomowy		Sym- bol	Liczba ato- mowa	Ciężar atomowy
Antymon . . . . .	Sb	51	121.76	Molibden . . . . .	Mo	42	96.0
Argon . . . . .	A	18	39.944	Neodym . . . . .	Nd	60	144.27
Arsen . . . . .	As	33	74.91	Neon . . . . .	Ne	10	20.183
Azot . . . . .	N	7	14.008	Nikiel . . . . .	Ni	28	58.69
Bar . . . . .	Ba	56	137.36	Niob . . . . .	Nb	41	93.3
Beryl . . . . .	Be	4	9.02	Ołów . . . . .	Pb	82	207.22
Bizmut . . . . .	Bi	83	209.00	Osm . . . . .	Os	76	191.5
Bor . . . . .	B	5	10.82	Pallad . . . . .	Pd	46	106.7
Brom . . . . .	Br	35	79.916	Platyna . . . . .	Pt	78	195.23
Cer . . . . .	Ce	58	140.13	Potas . . . . .	K	19	39.096
Cez . . . . .	Cs	55	132.91	Prazeodym . . . . .	Pr	59	140.92
Chlor . . . . .	Cl	17	35.457	Rad . . . . .	Ra	88	225.97
Chrom . . . . .	Cr	24	52.01	Radon . . . . .	Rn	86	222
Cyna . . . . .	Sn	50	118.70	Ren . . . . .	Re	75	186.31
Cynk . . . . .	Zn	30	65.38	Rod . . . . .	Rh	45	102.91
Cyrkon . . . . .	Zr	40	91.22	Rtęć . . . . .	Hg	80	200.61
Dysproz . . . . .	Dy	66	162.46	Rubid . . . . .	Rb	37	85.44
Erb . . . . .	Er	68	165.2	Ruten . . . . .	Ru	44	101.7
Europ . . . . .	Eu	63	152.0	Samar . . . . .	Sm	62	150.43
Fluor . . . . .	F	9	19.00	Selen . . . . .	Se	34	78.96
Fosfor . . . . .	P	15	31.02	Siarka . . . . .	S	16	32.06
Gadolin . . . . .	Gd	64	157.3	Skand . . . . .	Sc	21	45.10
Gal . . . . .	Ga	31	69.72	Srebro . . . . .	Ag	47	107.880
German . . . . .	Ge	32	72.60	Stront . . . . .	Sr	38	87.63
Glin . . . . .	Al	13	26.97	Tal . . . . .	Tl	81	204.39
Hafn . . . . .	Hf	72	178.6	Tantal . . . . .	Ta	73	181.4
Hel . . . . .	He	2	4.002	Tellur . . . . .	Te	52	127.61
Holm . . . . .	Ho	67	163.5	Terb . . . . .	Tb	65	159.2
Ind . . . . .	In	49	114.76	Tlen . . . . .	O	8	16.0000
Iryd . . . . .	Ir	77	193.1	Tor . . . . .	Th	90	232.12
Jod . . . . .	J	53	126.92	Tul . . . . .	Tm	69	169.4
Kadm . . . . .	Cd	48	112.41	Tytan . . . . .	Ti	22	47.90
Kasjop . . . . .	Cp	71	175.0	Uran . . . . .	U	92	238.14
Kobalt . . . . .	Co	27	58.94	Wanad . . . . .	V	23	50.95
Krypton . . . . .	Kr	36	83.7	Wapń . . . . .	Ca	20	40.08
Krzem . . . . .	Si	14	28.06	Węgiel . . . . .	C	6	12.00
Ksenon . . . . .	Xe	54	131.3	Wodór . . . . .	H	1	1.0078
Lantan . . . . .	La	57	138.92	Wolfram . . . . .	W	74	184.0
Lit . . . . .	Li	3	6.940	Ytr . . . . .	Y	39	88.90
Magnez . . . . .	Mg	12	24.32	Ytterb . . . . .	Yb	70	173.04
Mangan . . . . .	Mn	25	54.93	Złoto . . . . .	Au	79	197.2
Miedź . . . . .	Cu	29	63.57	Zelazo . . . . .	Fe	26	55.84

<sup>1)</sup> Na podstawie biuletynu Międzyn. Komitetu Ciężarów Atomowych z r. 1934.



WYDAWNICTWA  
KOMITETU WYDAWNICZEGO PODRĘCZNIKÓW  
AKADEMICKICH

PRZY MINISTERSTWIE WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

---

MAKSYMILJAN MATAKIEWICZ, Dr. Inż., profesor budownictwa wodnego w Politechnice Lwowskiej. *Żegluga śródzienna i budowa dróg wodnych*. Cena zł. 25.—

---

HENRYK CZECZOTT, profesor Akademii Górniczej w Krakowie. *Szacowanie złóż*. Cena zł. 12.—

---

JÓZEF GIEYSZTOR, docent Politechniki Warszawskiej. *Eksploatacja handlowa kolei żelaznych*. Cena zł. 11.—

---

TADEUSZ MIŁOBĘDZKI, profesor Politechniki Warszawskiej. *Szkoła analizy jakościowej*. Wydanie poprawione i uzupełnione Tablicami do analizy jakościowej Zygmunta Szellera. Cena zł. 15.—

---

JAN KINEL, Dr., sekretarz Muzeum im. Dzieduszyckich, i ROMAN KUNTZE, Dr., starszy asystent Politechniki Lwowskiej. *Chrzęszcze i motyle krajowe*. Przewodnik do określania rodzin i rodzajów. Cena zł. 6.—

---

JAN WILCZYŃSKI, Dr., profesor Uniwersytetu Wileńskiego. *Zarys zoologii i parazytologii*. Dla studentów-medyków, farmaceutów i weterynarzy. Cena zł. 8.—

---

ANDRZEJ PSZENICKI, Dr. Inż., profesor budowy mostów Politechniki Warszawskiej. *Tablice momentów statycznych i bezwładności blach i kątowników, używanych w mostownictwie i budownictwie stalowem*. Cena zł. 23.—

---

ZDZISŁAW LUDKIEWICZ, profesor Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. *Podręcznik polityki agrarnej*. Tom I II. Cena zł. 23.—

---

ZYGMUNT WEYBERG, Dr., profesor Uniwersytetu Lwowskiego. *Optyka kryształów*. Cena zł. 12.—

---

POPLEWSKI ROMAN, profesor Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego. *Anatomja ssaków*. Tom I i II. Cena zł. 20.— (broszura)

---

BASIŃSKI ANTONI. *Ćwiczenia rachunkowe z chemji fizycznej*. Cena zł. 5.— (broszura)

---

Wszystkie wyżej wymienione książki znajdują się w sprzedaży tylko w oprawach płóciennych, w obwolutie i ochronnym futerale.

---



Uniwersytet Medyczny w Lublinie  
nr inw.: G - 28345



BG 1643-R