STANISŁAW TOŁŁOCZKO
PROFESOR CHEMJI UNIWERSYTETU J. K. WE LWOWIE

# CHEMJA NIEORGANICZNA

W ŁĄCZNOŚCI Z

## ZASADAMI CHEMJI OGÓLNEJ

NAKŁAD GEBETHNERA I WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — LUBLIN — ŁÓDŹ
PARYŻ — POZNAN — WILNO — ZAKOPANE

STANISŁAW TOŁŁOCZKO
PROFESOR CHEMJI UNIWERSYTETU J. K. WE LWOWIE

# CHEMJA NIEORGANICZNA

W ŁĄCZNOŚCI Z

# ZASADAMI CHEMJI OGÓLNEJ

WYDANIE VIII

DAWNEGO PODRĘCZNIKA L. BRUNERA I ST. TOŁŁOCZKI NA NOWO OPRACOWANE I UZUPEŁNIONE NOWEMI ROZDZIAŁAMI DODATKOWEMI ZE 134 RYSUNKAMI I BARWNĄ TABLICĄ WIDMOWĄ

NAKŁAD GEBETHNERA I WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — LUBLIN — ŁÓDŹ
PARYŻ — POZNAŃ — WILNO — ZAKOPANE

173915

BIBLIOTEKA
UMCS
LUBLIN

*WSZELKIE PRAWA AUTORSKIE WRAZ Z RYSUNKAMI ZASTRZEŻONE.*

CZCIONKAMI PIERWSZEJ ZWIĄZKOWEJ DRUKARNI WE LWOWIE, UL. LINDEGO L. 4.

1929

D 846/71/84

## PRZEDMOWA DO WYDANIA SIÓDMEGO.

W przedmowie do wydania czwartego z 1917 r. przedstawiłem myśl przewodnią, którą się kierowałem przy układaniu niniejszej książki, jako zwięzłego podręcznika „Chemji Ogólnej“, czyli Zasad Chemji. — Użyteczność Chemji w całokształcie nauczania szkolnego jest tylko wtedy, zdaniem mojem, istotna, gdy w przedmiocie tym widzimy nietylko zaspokojenie naturalnej ciekawości umysłu ucznia, lecz środek kształcący podstawy myślenia, podobnie jak w matematyce i fizyce. Chemję więc przedewszystkiem należy traktować w szkole jako naukę rozumową, a nie wyłącznie opisową. Stąd wynika, że tak rozumiana rola Chemji w szkole ogólnokształcącej ogranicza przedmiot ten wyłącznie do nauczania na stopniu wyższym. Gdyby jednak ze względów programowych Chemja nie mogła uzyskać w danej szkole dostatecznego wymiaru godzin, lepiej jej całkiem nie uczyć, a pozostawić przedmiot ten wyłącznie szkole powszechnej, oczywista z zgoła innym celem, a więc i zakresem nauczania.

Punktem wyjścia w rozumowem traktowaniu Chemji jest zawsze metoda indukcyjna: wyprowadzenie t. zw. praw przyrody na podłożu ściśle doświadczalnego przedstawienia i opisu danej kategorji zjawisk, a następnie ujęcie praw tych w teorję na podstawie odpowiednio dobranej hipotezy. Drogą tą kroczyła Chemja jako nauka w swym historycznym rozwoju, droga ta jest też najwłaściwsza w jej nauczaniu, o ile chodzi o wykład podstawowych pojęć i zasad, obejmujących sobą całokształt wiedzy chemicznej.

Tylko na tle wykładu podstaw teoretycznych występuje w umyśle uczącego się jasny swą prostotą obraz całości, uwidocznia się znaczenie i celowość znakowania chemicznego, staje się zrozumiałą nieskończona mnogość i rozmaitość zjawisk chemicznych, wytwarza się zdolność jednolitego tłumaczenia i klasyfikowania reakcyj chemicznych, możność ich przewidywania i wreszcie, jako wynik ostateczny, stwarza się podłoże dla zrozumienia najnowszych a najogólniejszych zdobyczy wiedzy o zasadniczych własnościach pierwiastków w związku z budową ich atomów. Słowem — bez oparcia na podstawach teoretycznych — nauczanie Chemji nie

może dać pozytywnego wyniku, bez względu na to, czy cel nauczania jest ogólnokształcący, czy też częściowo lub całkowicie praktyczny, t. j. przystosowany do mniej lub więcej ograniczonego zakresu wiadomości chemicznych, jak w szkołach zawodowych.

Powyższy pogląd na sposób nauczania Chemji był dla mnie wytyczną w opracowaniu niniejszego VII wydania podręcznika, noszącego tytuł „Chemji Nieorganicznej". Tytuł ten zachowałem bez zmiany dla uwidocznienia ciągłości nowego wydania z wydaniami poprzedniemi. Plan książki pozostał ten sam. Materjał, objęty rozdziałami I—XXIV, nie doznał ani rozszerzenia, ani ważniejszych przeróbek redakcyjnych.

Zmiany zasadnicze dotyczą uzupełnienia książki dalszemi 5 rozdziałami XXV—XXIX, obejmującemi sobą radjochemję, teorję budowy atomów i pokrewne dziedziny. Uzupełnienie to stało się dziś niezbędne ze względu na niezwykłą doniosłość przemian radjoaktywnych, jako odrębnej dziedziny faktów, nieznanych w zwykłych przemianach chemicznych, oraz wynikających stąd wniosków, dotyczących zasadniczych pojęć o pierwiastkach wogóle, o ich budowie, genezie i wzajemnem ustosunkowaniu się w układzie perjodycznym. Dzięki doświadczalnym zdobyczom i wynikom teoretycznych badań ostatniego ćwierćwiecza w zasadniczych pojęciach Chemji zaszły tak gruntowne i doniosłe zmiany, jakich nauka ta nie znała od czasów Lavoisiera i Daltona.

Nowe poglądy na istotę i budowę pierwiastków rozszerzyły dawne pojęcia, stworzyły nową syntezę całokształtu wyobrażeń o zmienności materji. Nawet w elementarnym wykładzie Chemji nowe te pojęcia muszą być uwzględnione i winny w nim znaleźć miejsce. Na tle historycznego rozwoju faktów — najłatwiej i najwłaściwiej daje się je przedstawić. W ten właśnie sposób wprowadziłem tę nową dziedzinę Chemji w ramy niniejszego VII wydania podręcznika.

Wymienione nowe rozdziały książki, podobnie jak wiele ustępów uzupełniających w rozdziałach poprzednich, drukowane są odmiennem, drobniejszem pismem, dla zaznaczenia, że treść ich wybiega poza ściślejszy program nauczania szkolnego. Stanowią one w zastosowaniu szkolnem prywatną lekturę dla ucznia, a dla uczącego materjał do rozszerzenia treści nauki i jej pogłębienia. Starałem się przytem, by całość tych uzupełniających ustępów i rozdziałów nie wybiegała poza zakreślone ramy podręcznika i wiązała się ściśle z zasadniczym jego planem i celem.

*Lwów, w maju 1926 r.*

*ST. TOŁŁOCZKO.*

## PRZEDMOWA DO WYDANIA ÓSMEGO.

Niniejsza książka jest ósmem z rzędu wydaniem podręcznika, który od I wydania z 1905 r. do VII z 1926 r. nosił tytuł: „Chemja Nieorganiczna“. Obecnie tytuł ten uzupełniłem dodatkiem: „w łączności z Zasadami Chemji Ogólnej“. — To rozszerzenie tytułu jest wyrazem zmian, jakim podręcznik ten przeszedł w swem rozwoju. — Pierwsze trzy wydania z lat 1905 — 1907 napisane i opracowane wspólnie ze ś. p. kolegą, prof. *L. Brunerem*, miały wyłącznie za cel przystosowanie treści książki do potrzeb i zakresu nauczania Chemji w szkole średniej. Przewodnią myślą w ich opracowaniu była jednak zawsze zasada nie opisowego, lecz rozumowego traktowania Chemji jako przedmiotu szkolnego, co obszerniej wyjaśniłem w poprzedniej przedmowie, załączonej do wydania VII. Zasadę tę zachowałem i konsekwentnie rozwijałem coraz bardziej we wszystkich wydaniach, w szczególności począwszy od wydania IV, które w porównaniu do poprzednich trzech było już znaczniej pogłębione. — Sądzę, że dotychczasowe powodzenie, jakie podręcznik ten zdołał uzyskać, zawdzięcza on głównie temu właśnie charakterowi i celowi wykładu.

Lecz równolegle z pogłębianiem teoretycznych podstaw przedmiotu iść musiał wzrost materjału koniecznego do tego. Materjał ten z natury rzeczy uwzględnić musiał również i najdonioślejsze nowe zdobycze Chemji zarówno w dziedzinie nowych podstawowych zjawisk, np. promieniotwórczości, jak i w dziedzinie teorji, której niebywały rozwój rozszerzał wciąż horyzonty widzenia, stwarzał nowe metody badania i doprowadził naukę o atomach do pewnika o ich konkretnem istnieniu. — Stąd wynika dla autora nawet początkowego podręcznika Chemji potrzeba uwzględnienia tych nowych podstawowych zdobyczy wiedzy, a zatem i konieczność rozszerzenia materjału książki.

W myśl tych przewodnich zasad już poprzednie wydanie VII niniejszego podręcznika — zostało odpowiednio znaczniej rozszerzone i uzupełnione kilkoma nowemi rozdziałami. — Obecnie nastąpiła dalsza w tym kierunku jego ewolucja. — Uzupełnienia, które wprowadziłem obecnie, ująłem ze względów dydaktycznych w osobne, odrębne rozdziały i wy-

różniłem zewnętrzną formą druku. — Tu należą nowe, lub nanowo opracowane rozdziały, obejmujące swą treścią przedewszystkiem: kinetyczną teorję materji i ciepła, oraz termodynamikę przemian chemicznych — jako główne filary oparcia dla dalszych teoretycznych wywodów, i dalej rozdziały: koloidalny stan, teorja Avogadry, równowaga i kinetyka chemiczna, elektrochemja, radjochemja i budowa atomu. — Całość książki rozpadła się przeto treścią swych rozdziałów na dwie części, wzajemnie się uzupełniające, a mianowicie: 1) na rozdziały, poświęcone głównie opisowi zjawisk chemicznych w zakresie, obejmującym najważniejszy materjał faktów Chemji Nieorganicznej, 2) na rozdziały, traktujące teorję samą, lub wyjaśniające teoretycznie wybraną dziedzinę faktów. — Sądzę, że przez to wyodrębnienie strony faktycznej od teoretycznej całość wykładu zyska na przejrzystości, a uczącemu się pozwoli łatwiej ogarnąć całość przedmiotu zarówno co do zakresu samych faktów, jak i co do teoryj, któremi fakty te są tłumaczone i ze sobą powiązane.

Z powyższego wynika, że jeśli chodzi o zakres nauki szkolnej, to wszystkie uzupełniające teoretyczne rozdziały książki — przez ich wyodrębnienie od tekstu, obejmującego stronę faktyczną zjawisk chemicznych — stają się jedynie dodatkowym, pomocniczym materjałem nauczania. Korzystać z nich winien przedewszystkiem nauczający, a dla bardziej interesującego się przedmiotem ucznia stanowić one mogą lekturę prywatną. Wyróżnione drukiem oba teksty książki dać zatem mają całość odpowiadającą swą treścią, pierwszym potrzebom studjum Chemji w Szkołach Wyższych.

W wykonaniu części rysunków, których ilość w tem nowem wydaniu uległa również powiększeniu, pomocny mi był p. Dr. *W. Kemula*. Za to oraz za pomoc w korekcie wyrażam mu niniejszem słowa podzięki. Wdzięczny jestem również firmie wydawniczej *Gebethner i Wolff* za gotowość, z jaką nie szczędząc kosztów, życzeniom moim co do skomplikowanej formy druku i jego układu — zadość uczyniła.

*Lwów, w lipcu 1929 r.*

*ST. TOŁŁOCZKO.*

# TREŚĆ.


Str.

Rozdz. I. — **Wstęp. — Pierwiastki chemiczne.**

1. Zjawiska chemiczne a fizyczne.

Reakcje syntezy. — Reakcje rozkładu. — Reakcje wymiany . 1—7

2. Związki a pierwiastki chemiczne.

Czem jest pierwiastek chemiczny. — Podział i występowanie pierwiastków w przyrodzie. — Dokładniejsze określenie pojęcia pierwiastka . . . . . 7—12

Rozdz. II. — **Ogólne własności fizyczne ciał.**

1. Gazy.

Charakterystyka ogólna. — Gęstość gazów. — Ściśliwość. — Rozszerzalność a temperatura . . . . . 3—19

2. Ciecze.

Charakterystyka ogólna. — Krzepnienie, parowanie, wrzenie. — Temperatura krytyczna. — Rola ciśnienia i temperatury w procesie skraplania. — Temperatura bezwzględna . . . . 19—27

3. Ciała stałe.

Charakterystyka ogólna. — Topnienie i parowanie. — Przechłodzenie cieczy. — Ciało stałe, jego ciecz i para . . . . . 28—34

4. Zjawiska dyfuzji.

Dyfuzja w gazach. — Dyfuzja w cieczach . . . . . 34—35

Rozdz. III. — **Kinetyczna teorja materji.**

Hipoteza a teorja. — Założenia główne kinetycznej teorji. — Ciśnienie gazu. — Średnia szybkość ruchu cząstek gazowych. — Ciepło a energja kinetyczna. — Wywód zasady Avogadry. — Kinetyczny obraz stanów skupienia materji. — Kinetyczna teorja a chemja . . . . . 36—47

Rozdz. IV. — **Mieszaniny. — Roztwory.**

1. Ogólne własności mieszanin.

Mieszaniny niejednorodne. — Mieszaniny jednorodne . . . . 47—49

2. Roztwory właściwe.

Roztwory ciał stałych w cieczach. — Roztwory cieczy w cieczach. — Roztwory gazów w cieczach . . . . . 49—58

Rozdz. V. — **Osmotyczna teorja roztworów.**

Dyfuzja w roztworach. — Ciśnienie osmotyczne. — Osmotyczna teorja roztworów . . . . . 58—65

Str.

Rozdz. VI. — **Roztwory koloidalne.**

Własności ogólne. — Istota stanu koloidalnego. — Roztwory koloidalne a roztwory właściwe. — Wytwarzanie roztworów koloidalnych. — Zole i żele. — Koloidy w zjawiskach przyrody 66—80

Rozdz. VII. — **Tlen. — Tlenki. — Ozon.**

1. Tlen . . . . . 81—84

2. Tlenki, zasady, kwasy, sole . . . . . 84—87

3. Ozon . . . . . 87—90

Rozdz. VIII. — **Energja chemiczna.**

1. Reakcja chemiczna a ciepło . . . . . 90—91

2. Związek pomiędzy ciepłem, pracą a energją wewnętrzną.

Przemiana pracy w ciepło. — Przemiany innych rodzajów energji. — Pierwsza zasada termodynamiki. — Ciepło i praca jako wyraz przemiany energji wewnętrznej ciał . . . . . 91—93

3. Wolna energja a energja wewnętrzna.

Druga zasada termodynamiki. — Energja wewnętrzna a energja wolna i związana . . . . . 93—96

4. Energja chemiczna.

Powinowactwo chemiczne a energja chemiczna. — Jakim rodzajem jest energja chemiczna. — Oznaczanie wolnej energji chemicznej . . . . . 96—99

5. Reguła Berthelota i Thomsena.

Określenie reguły. — Zastosowania . . . . . 99—101

6. Szybkość reakcji a temperatura . . . 101—102

7. Pomiar ciepła . . . . . 102—103

Rozdz. IX. — **Ilościowe prawa zjawisk chemicznych. — Hipoteza atomistyczna.**

1. Prawo zachowania masy. — Prawo stosunków stałych i wielokrotnych. — Równoważniki chemiczne.

Teorja flogistonu. — Prawo zachowania masy. — Prawo stosunków stałych. — Prawo stosunków wielokrotnych. — Równoważniki chemiczne . . . . . 104—110

2. Hipoteza atomistyczna.

Jak powstało pojęcie atomu. — Zasadnicze cechy atomu. — Względne ciężary atomowe . . . . . 110—113

3. Znakowania i nomenklatura chemiczna.

Znakowanie chemiczne. — Terminologja chemiczna . . . . . 113—115

Str.

Rozdz. X. — **Wodór. — Kataliza. — Prawo działania mas.**

1. Wodór . . . . . 115—120
2. Kataliza . . . . . 120—121
3. Prawo działania mas.

Odwracalność reakcyj chemicznych. — Równowaga chemiczna. Stała równowagi chemicznej . . . . . 121—123

Rozdz. XI. — **Połączenia wodoru z tlenem.**

1. Woda.

Skład wody. — Wody naturalne. — Chemicznie czysta woda. — Hydraty. — Prężność pary hydratów . . . . . 124—133

2. Dwutlenek wodoru . . . . . 133—135

Rozdz. XII. — **Ilościowe prawa zjawisk chemicznych. — Zasada Avogadry.**

1. Prawa stosunków objętościowych.

Prawo Gay-Lussaca. — Przykłady . . . . . 136—139

2. Zasada Avogadry.

Treść zasady Avogadry. — Ciężary względne, drobinowe i atomowe. — Wzory drobinowe. — Gramodrobiny i gramoatomy. — Rzeczywiste ciężary atomów i drobin . . . . . 139—151

Rozdz. XIII. — **Metody oznaczania ciężarów drobinowych i atomowych.**

1. Oznaczenie ciężarów drobinowych gazów i par.

Metoda V. Meyera. — Metoda Bunsena . . . . . 151—154

2. Oznaczanie ciężarów drobinowych w roztworach.

Twierdzenia wyjściowe. — Metoda ebuljoskopowa. — Metoda kryoskopowa . . . . . 154—159

3. Oznaczanie ciężarów atomowych.

Z zasady Avogadry. — Z zasady Dulonga i Petita. — Z zasady izomorfizmu . . . . . 159—165

Rozdz. XIV. — **Chlor i chlorowodór.**

1. Chlor.

Chlor jako pierwiastek. — Chemiczne własności chloru. — Reakcje fotochemiczne . . . . . 166—171

2. Chlorowodór.

Chlorowodór. — Chemiczne własności chlorowodoru. . . . . 171—173

3. Kwasy tlenowe i beztlenowe . . . . 174—175

4. Analiza miarowa.

Roztwory mianowane. — Zasada miareczkowania. — Zastosowania . . . . . 175—177

Str.

5. Wartościowość.
Definicja. — Wzory zwykłe i strukturalne . . . . . 177—179

Rozdz. XV. — **Zjawiska elektrolizy. — Dysocjacja elektrolityczna.**

1. Zjawiska elektrolizy.
Jakościowa strona. — Ilościowe prawa elektrolizy . . . . . 180—186

2. Dysocjacja elektrolityczna.
Ogólne założenia teorji dysocjacji. — Kwasy i zasady według tej teorji. — Stopień dysocjacji. — Reakcje jonowe a prawo działania mas . . . . . 186—198

3. Koloidalne jony i ich pochodzenie.
Zjawiska elektroforezy. — Pochodzenie ładunku cząstek koloidalnych. — Teorja stabilizacji i wysalania koloidów . . . 198—203

Rozdz. XVI. — **Elektrochemiczne przemiany a ich energja.**

1. Prąd elektryczny i jego energja.
Siła elektrobodźcza. — Siła prądu a opór. — Energja prądu 204—208

2. Przewodnictwo elektryczne.
Przewodnictwo metali. — Przewodnictwo elektrolityczne. — Teorja tego przewodnictwa. — Jonizacja a stała dielektryczna 208—221

3. Przemiana energji chemicznej w elektryczną i odwrotnie.
Definicja ogniwa galwanicznego. — Wolna a wewnętrzna energja ogniwa. — Osmotyczna teorja ogniwa Nernsta. — Zastosowania teorji potencjału elektrolitycznego. — Oznaczenie stężenia jonów wodorowych. — Oznaczenie stałej dysocjacji wody. — Potencjometryczne miareczkowanie. — Pomiar siły elektrobodźczej ogniw galwanicznych . . . . . 221—249

Rozdz. XVII. — **Brom. — Jod. — Fluor.**

1. Brom i Bromowodór . . . . . 250—252
2. Jod i Jodowodór . . . . . 252—256
3. Fluor i Fluorowodór . . . . . 256—259

Rozdz. XVIII. — **Połączenia chlorowców z tlenem. — Kinetyka chemiczna.**

1. Tlenowe połączenia chloru . . . . . 260—268
2. Tlenowe połączenia bromu i jodu . 268—269
3. Szybkość reakcyj. Stała równowagi 270—273

Rozdz. XIX. — **Siarkowce.**

1. Siarka.
Siarka jako pierwiastek. — Połączenia z wodorem. — Połączenia z tlenem. — Połączenia z chlorowcami . . . . . 274—296

2. Selen i Tellur . . . . . 297

Str.

Rozdz. XX. — **Azot. — Argonowce.**

Azot jako pierwiastek. — Powietrze. — Argonowce. — Połączenia azotu z wodorem. — Połączenia z tlenem. — Połączenia z chlorowcami . . . . . 297—327

Rozdz. XXI. — **Fosfor i dalsze azotowce.**

1. Fosfor.

Fosfor jako pierwiastek. — Połączenia z wodorem. — Połączenia z chlorowcami. — Połączenia z tlenem. — Hydroliza w roztworach. — Roztwarzanie . . . . . 328—337

2. Arsen.

Arsen jako pierwiastek. — Połączenia z wodorem. — Połączenia z chlorowcami. — Połączenia z tlenem. — Połączenia z siarką 338—341

3. Antymon.

Antymon jako pierwiastek. — Połączenia antymonu . . . . 342—343

4. Bizmut.

Bizmut jako pierwiastek. — Połączenia bizmutu . . . . . 343—345

Rozdz. XXII. — **Węgiel i połączenia węgla.**

1. Węgiel.

Węgle naturalne. — Procesy zwęglania w przyrodzie. — Węgle sztuczne. — Węgiel jako pierwiastek. — Związki z wodorem. — Związki z tlenem. — Asymilacja węgla w przyrodzie. — Inne połączenia węglowe . . . . . 346—366

2. Zużytkowanie materjałów węglowych.

Rozważania ogólne. — Sucha dystylacja. — Gaz wodny. — Fabrykacja koksu i gazu świetlnego. — Płomień i jego własności . . . . . 366—377

Rozdz. XXIII. — **Krzem i związki krzemu.**

Krzem jako pierwiastek. — Związki z wodorem. — Połączenia z tlenem. — Inne połączenia krzemu . . . . . 377—384

Rozdz. XXIV. — **Bor i związki boru.**

Bor jako pierwiastek. — Połączenia tlenowe. — Inne połączenia 384—386

Rozdz. XXV. — **Metale. — Cechy ogólne.**

Fizyczne cechy metali. — Chemiczne cechy. — Otrzymywanie 386—389

Rozdz. XXVI. — **Potasowce (Metale alkaljów).**

Ogólna charakterystyka. — Analiza widmowa . . . . . 389—393

1. Lit i związki litowe . . . . . 393
2. Sód i związki sodowe . . . . . 394—398
3. Potas i związki potasowe . . . . . 399—401
4. Rubid i Cez . . . . . 401
5. Amon i sole amonowe . . . . . 401—403

Str.

Rozdz. XXVII. — **Wapniowce (Metale ziem alkalicznych).**

Ogólna charakterystyka . . . . . 403—404
1. Wapń i połączenia wapniowe . . . . 404—410
2. Stront i Bar . . . . . 410

Rozdz. XXVIII. — **Magnezowce.**

Ogólna charakterystyka . . . . . 411
1. Beryl . . . . . 411
2. Magnez i sole magnezu . . . . . 411—413
3. Cynk i sole cynku . . . . . 413—415
4. Kadm . . . . . 416

Rozdz. XXIX. — **Glinowce.**

1. Glin i związki glinu . . . . . 416—421
2. Inne glinowce. — Pierwiastki rzadkie 421—422

Rozdz. XXX. — **Żelazowce.**

1. Żelazo.
Żelazo jako pierwiastek. — Metalurgja żelaza. — Metalografja żelaza i stali. — Związki żelaza . . . . . 422—429
2. Nikiel, Kobalt i ich związki . . . . . 429—430

Rozdz. XXXI. — **Chrom. — Mangan.**

1. Chrom i związki chromu . . . . . 431—434
2. Mangan i związki manganu . . . . . 434—437

Rozdz XXXII. — **Cyna. — Ołów.**

1. Cyna i związki cyny . . . . . 437—438
2. Ołów i związki ołowiu . . . . . 439—441
3. Inne metale tej grupy . . . . . 441—442

Rozdz. XXXIII. — **Miedź. — Rtęć. — Srebro. — Złoto.**

1. Miedź i związki miedzi . . . . . 442—446
2. Rtęć i związki rtęci . . . . . 446—448
3. Srebro i związki srebra . . . . . 448—451
4. Złoto i związki złota . . . . . 451—453

Rozdz. XXXIV. — **Platynowce.**

1. Platyna i jej sole . . . . . 453
2. Inne platynowce . . . . . 454

Rozdz. XXXV. — **Układ perjodyczny pierwiastków.**

Istota zagadnienia. — Wywód ogólny. — Perjodyczność cech. — Znaczenie układu. — Sprzeczności w układzie . . . . . 454—465

Str.

Rozdz. XXXVI. — **Pierwiastki promieniotwórcze (Radjochemja).**

1. Przegląd ogólny pierwiastków radjoaktywnych . . . . . 465—468

2. Czem jest promieniowanie radjoaktywne.

Rozkład promieniowania. — Promienie katodowe. — Promienie anodowe. — Promienie Roentgena. — Istota promieni radjoaktywnych . . . . . 468—473

3. Przemiany radjoaktywne.

Hel jako produkt rozpadu radu. — Emanacja radu — Teorja rozpadu radjoaktywnego. — Dalsze przemiany radu. — Przemiany radjoaktywne a zwykłe reakcje chemiczne . . . . . 473—480

4. Szeregi pierwiastków promieniotwórczych.

Równowaga radjoaktywna. — Szeregi pierwiastków radjoaktywnych. — Chemiczne oddziaływanie ciał promieniotwórczych . . . . . 480—484

Rozdz. XXXVII. — **Zjawiska izotopji. — Izotopy a układ perjodyczny.**

1. Odmiany ołowiu . . . . . 484—486

2. Izotopja radjopierwiastków . . . . . 486—487

3. Prawo przesunięć . . . . . 487—488

4. Izotopja pierwiastków zwykłych.

Rozważania ogólne. — Metoda Astona. — Inne metody rozdziału izotopów . . . . . 488—491

5. Izotopy a układ perjodyczny . . . . 491—494

Rozdz. XXXVIII. — **Widma rentgenowskie.**

Zasada wytwarzania widm Roentgena. — Rentgenospektroskop i zasada pomiaru długości fal. — Prawo Moseleya . . . 495—500

Rozdz. XXXIX. — **Budowa atomu.**

Istnienie atomów i ich wymiary. — Elektrony. — Jony. — Jądra atomowe. — Ogólny obraz budowy atomu. — Skład jądra atomowego . . . . . 500—509

Rozdz. XL. — **Wnioski ogólne w związku z budową atomu.**

Jedność materji. — Definicja pierwiastka. — Rodzaje przemian chemicznych. — Energja przemian wewnątrzatomowych. — Podział własności pierwiastków. — Teorja Bohra. — Zakończenie . . . . . 509—519

Zauważone omyłki druku . . . . . 520

**Tab. XXXV. — Stałe fizyczne pierwiastków.**

| Pierwiastek | Symbol | Ciężar atomowy $A$ | Ciężar właściwy $s$ (g) | Objętość atomowa $^1/_s A$ ($cm^3$) | Temp. top. $t_{top.}$ (C) | Temp. wrz. $t_{wrz.}$ (C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aktyn | *Ac* | (226) | — | — | — | — |
| Antymon | *Sb* | 121·8 | 6·69 | 18·3 | 630 | 1440 |
| Argon | *Ar* | 39·9 | gaz (bezbarw.) | — | —189·6 | —185·8 |
| Arsen | *As* | 74·96 | 5·72 (met) | 13·1 | 817 | sublimuje |
| Azot | *N* | 14·01 | gaz | — | —210·5 | —195·7 |
| Bar | *Ba* | 137·4 | 3·6 | 39·0 | 850 | >1200 |
| Beryl | *Be* | 9·02 | 1·84 | 4·9 | 1280 | — |
| Bizmut | *Bi* | 209·0 | 9·80 | 21·3 | 271 | 1430 |
| Bor | *B* | 10·82 | 1·73 (bezp.) | 6·2 | 2300 | — |
| Brom | *Br* | 79·92 | 3·14 (ciek.) | 25·4 | —7·3 | +58·7 |
| Cer | *Ce* | 140·2 | 6·30 | 21·3 | 630 | — |
| Cez | *Cs* | 132·8 | 1·87 | 71·0 | 28·5 | 670 |
| Chlor | *Cl* | 35·46 | gaz (ziel.) | — | —101 | —33·6 |
| Chrom | *Cr* | 52·0 | 6·7 | 7·8 | 1520 | ok. 2200 |
| Cyna | *Sn* | 118·7 | 7·28 (tetr.) | 16·3 | 232 | 2275 |
| Cynk | *Zn* | 65·37 | 7·1 | 9·2 | 419 | 907 |
| Cyrkon | *Zr* | 91·2 | 6·53 | 14·3 | 1860 | — |
| Erbium | *Er* | 167·7 | — | — | — | — |
| Europium | *Eu* | 152·0 | — | — | — | — |
| Fluor | *F* | 19·00 | gaz (ziel.) | — | —223 | —187 |
| Fosfor | *P* | 31·04 | 2·33 (met) | 13·3 | 44 | 287 |
| Gal | *Ga* | 69·72 | 5·91 | 11·8 | 29·7 | — |
| German | *Ge* | 72·6 | 5·35 | 13·3 | 958 | 1380 |
| Glin | *Al* | 26·97 | 2·70 | 10·0 | 658 | ok. 2000 |
| Hafnium | *Hf* | 178·6 | — | — | — | — |
| Hel | *He* | 4·00 | gaz (bezbarw.) | — | —272 | —268·8 |
| Ind | *In* | 114·8 | 7·25 | 15·8 | 154 | — |
| Iryd | *Ir* | 193·1 | 22·4 | 8·6 | 2350 | — |
| Itr | *Y* | 89·0 | 4·6 | (23·0) | — | — |
| Jod | *J* | 126·92 | 4·94 | 25·08 | 113·5 | 184·4 |
| Kadm | *Cd* | 112·4 | 8·64 | 13·00 | 321 | 770 |
| Kobalt | *Co* | 58·97 | 8·8 | 6·68 | 1490 | >2375 |
| Krypton | *Kr* | 82·9 | gaz (bezbarw.) | — | —169 | —152 |
| Ksenon | *Xe* | 130·2 | gaz (bezbarw.) | — | —140 | —107 |
| Krzem | *Si* | 28·06 | 2·35 | 12·0 | 1414 | 2400 |
| Lantan | *La* | 138·9 | 6·15 | 22·6 | 810 | — |
| Lit | *Li* | 6·94 | 0·534 | 13·0 | 180 | >1400 |
| Magnez | *Mg* | 24·32 | 1·74 | 13·9 | 650 | 1120 |
| Mangan | *Mn* | 54·93 | 7·3 | 7·5 | 1210 | 1900 |
| Miedź | *Cu* | 63·57 | 8·93 | 7·12 | 1083 | 2360 |

**Tab. XXXV. — Stałe fizyczne pierwiastków.**

| Pierwiastek | Symbol | Ciężar atomowy $A$ | Ciężar właściwy $s$ (g) | Objętość atomowa $^1/_s A (cm^3)$ | Temp. top. $t_{top.}$ (C) | Temp. wrz. $t_{wrz.}$ (C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molibden . . | *Mo* | 96·0 | 10·2 | 9·4 | 2500 | ok. 3560 |
| Neodym . . | *Nd* | 144·3 | 6·96 | 20·7 | 840 | — |
| Neon. . . . | *Ne* | 20·2 | gaz (bezbarw.) | — | —249 | —246 |
| Nikiel . . . | *Ni* | 58·68 | 8·8 | 6·7 | 1452 | 2340 |
| Niob. . . . | *Nb* | 93·5 | 12·7 | 7·4 | 1950 | — |
| Niton (Eman Ra) | *Nt* | 222·0 | 5·5 (ciek.) | — | —71 | —62 |
| Ołów. . . . | *Pb* | 207·2 | 11·34 | 18·27 | 327 | 1540 |
| Osm. . . . | *Os* | 190·9 | 22·48 | 8·49 | 2500 | — |
| Pallad . . . | *Pd* | 106·7 | 11·5 | 9·3 | 1557 | — |
| Platyna . . | *Pt* | 195·2 | 21·4 | 9·12 | 1771 | 3800 |
| Polon . . . | *Po* | (210) | — | — | — | — |
| Potas . . . | *K* | 39·10 | 0·86 | 45·4 | 63·5 | 762 |
| Prazeodym . | *Pr* | 140·9 | 6·47 | 21·8 | 940 | — |
| Protaktyn. . | *Pa* | (230) | — | — | — | — |
| Rad . . . . | *Ra* | 226·0 | — | — | 700 | — |
| Rod . . . . | *Rh* | 102·9 | 12·1 | 8·5 | 1970 | — |
| Rtęć . . . . | *Hg* | 200·6 | 13·55 (ciek.) | 14·80 | —38·9 | 357 |
| Rubid . . . | *Rb* | 85·5 | 1·52 | 56·2 | 39 | 696 |
| Ruten . . . | *Ru* | 101 7 | 12·26 | 8·30 | >1950 | — |
| Samarium. . | *Sm* | 150·4 | 7·7 (krys.) | 19·55 | — | — |
| Selen . . . | *Se* | 79·2 | 4 80 | 17·7 | 220 | 688 |
| Siarka . . . | *S* | 32·07 | 2·07 (romb.) | 15·5 | 112·8 | 444·5 |
| Skand . . . | *Sc* | 45·10 | — | — | — | — |
| Sód . . . . | *Na* | 23·00 | 0·97 | 23·7 | 97·7 | 880 |
| Srebro . . . | *Ag* | 107·88 | 10·50 | 10·24 | 960·5 | 1955 |
| Stront . . . | *Sr* | 87·6 | 2·54 | 3·33 | ok.800 | ok. 1000 |
| Tal . . . . | *Tl* | 204·4 | 11·85 | 17·2 | 302 | 1306 |
| Tantal . . . | *Ta* | 181·5 | 16·6 | 10·9 | 3030 | — |
| Tellur . . . | *Te* | 127·5 | 6·25 (krys.) | 20·4 | 453 | 1390 |
| Tlen . . . . | *O* | 16·00 | gaz (bezbarw.) | — | —218 | —183 |
| Tor . . . . | *Th* | 232·1 | 11·5 | 21·1 | 1842 | — |
| Tytan . . . | *Ti* | 47·9 | 4·5 | 11·0 | 1795 | — |
| Uran. . . . | *Ur* | 238·2 | 18·7 | 12·7 | ok.1300 | — |
| Wanad . . . | *V* | 51·0 | 5·69 | 9·1 | 1715 | — |
| Wapń . . . | *Ca* | 40·07 | 1·55 | 25·9 | 800 | 1240 |
| Węgiel . . . | *C* | 12·00 | 3·51 (diam.) | 3·42 | 3850 | sublimuje |
| Wodór . . . | *H* | 1·008 | gaz (bezbarw.) | — | —257 | —253 |
| Wolfram . . | *W* | 184·0 | 19·1 | 9·6 | ok.3370 | ok. 4830 |
| Złoto . . . | *Au* | 197·2 | 19·3 | 10·24 | 1063 | 2677 |
| Żelazo . . . | *Fe* | 55·84 | 7·86 | 7·10 | 1525 | 2450 |

# Tablica widm emisyjnych

Bruner-Tołłoczko: „Chemja Nieorganiczna". Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig

I.

# Wstęp. Pierwiastki chemiczne. Ich podział i występowanie w przyrodzie.

## 1. Zjawiska fizyczne a chemiczne.

Zjawiska, t. j. przemiany, zachodzące w otaczającym nas świecie zewnętrznym, stanowią przedmiot wiedzy przyrodniczej w najogólniejszem tego słowa znaczeniu. Dopóki znany zasób faktów i spostrzeżeń był niewielki, jak to miało miejsce w klasycznej starożytności, wiedza ta nie była rozdzielona na poddziały, któreby zmierzały do swych odrębnych celów i wymagały odrębnych metod naukowych. Po matematyce czystej i astronomji, które już w starożytności istniały jako specjalne dziedziny naukowe, z ogólnego tła wiedzy wydzieliła się w początkach czasów nowożytnych fizyka i wreszcie koło połowy XVIII wieku — chemja, jako odrębne gałęzie wiedzy o przyrodzie. Fizyka i chemja w ogólniejszem znaczeniu zawierają całkowitą wiedzę naszą o przyrodzie nieożywionej.

Granica między fizyką a chemją nie może być ściśle przeprowadzona, gdyż podział ten jest jedynie wynikiem ograniczenia naszego umysłu i ma cel wyłącznie praktyczny. Ze znacznem przybliżeniem powiedzieć jednak można, że do dziedziny fizyki zaliczać będziemy zjawiska, w których z rozlicznych własności rozpatrywanego ciała jedna lub co najwyżej kilka tylko ulega zmianie. — Gdy po stole toczy się kawałek siarki, to zmienia on tylko swe położenie względem innych przedmiotów, natomiast ani barwa, ani kształt, ani gęstość jego zmianie nie ulegają. To samo się dzieje, gdy ogrzejemy kawałek siarki przez zanurzenie w gorącej wodzie: zmieni się wówczas jego temperatura. Gdy zaś potrzemy siarkę o sukno, nabierze ona wtedy własności przyciągania lekkich skrawków papieru, czyli naładuje się elektrycznie. Gdy ją ogrzejemy w próbówce powyżej

stu kilkudziesięciu stopni, otrzymamy na dnie próbówki ciemnobrunatną ciecz, a u góry na chłodniejszych ścianach próbówki przestalony nalot drobniutkich kryształków siarki. — Te więc wszystkie zjawiska: zjawiska ruchu, ciepła, elektryczności, topnienia, parowania, krystalizacji i t. d. zaliczamy do zjawisk fizycznych.

Do zupełnie innej kategorji zjawisk należeć jednak będzie np. palenie się siarki w powietrzu. Podczas palenia się siarki obserwujemy bowiem wydzielanie się światła i ciepła, a natomiast siarka znika, powstaje zaś nowe odmienne ciało—gaz o charakterystycznej duszącej woni. To nowe ciało barwą, postacią, gęstością różni się całkowicie od siarki, z której powstało, nie posiada bowiem żadnej z cech swoistych siarce, posiada natomiast zgoła wszystkie odmienne od niej własności. — Do tej samej kategorji należy też pospolite zjawisko rdzewienia żelaza. Odpolerowany kawałek żelaza, wystawiony na działanie wilgotnego powietrza, pokrywa się rdzą, która początkowo tworzy się na powierzchni, następnie zaś przenika coraz bardziej w głąb; wreszcie pierwotny jednolity kawałek żelaza rozsypuje się całkowicie na brunatny proszek. To nowe, powstałe z żelaza ciało, rdza, jest od żelaza gatunkowo lżejsze, nie jest kowalne, przez magnes nie jest przyciągane, ma też odmienną postać, barwę i t. d. — słowem nie posiada zgoła ani jednej z cech, któremi się wyróżnia właściwe żelazo.

Tego rodzaju zjawiska zaliczamy do zjawisk chemicznych; wykład ich praw stanowi treść chemji. Zjawiska chemiczne nazywamy zwykle reakcjami chemicznemi, albo wprost reakcjami. Reakcje odbywają się bezustannie dokoła nas i wewnątrz nas. Palenie się nafty w lampach lub węgli w piecach, kwaśnienie mleka, trawienie pokarmów, gnicie martwych ciał organicznych, wzrost roślin, wytwarzanie najrozmaitszych minerałów w skorupie ziemskiej, wietrzenie skał i t. d. — oto są dalsze przykłady reakcyj chemicznych. — Reakcje chemiczne zachodzą więc wciąż w zjawiskach przyrody martwej i żywej i ulegać im mogą wszelkie rodzaje ciał.

Każdej reakcji chemicznej towarzyszy zawsze szereg zjawisk i przemian fizycznych. Jedne z tych przemian reakcję chemiczną wywołują, inne są tej reakcji następstwem. Należą tu zmiany cieplne, elektryczne, objawy świetlne, przemiany stanów skupienia, gęstości, postaci, barwy i t. d. Te zmiany następcze są to właśnie zmiany cech fizycznych, na podstawie których wnioskujemy, iż odbyła się reakcja chemiczna. Gdy te zmiany we własnościach fizycznych ciał,

biorących udział w zjawisku, występują w sposób raptowny, nieciągły, a przytem dotyczą wszystkich ich cech, jest to dowodem, iż dokonana przemiana jest następstwem reakcji chemicznej, która się z ciałami temi odbyła.

Pomimo niesłychanej mnogości reakcyj chemicznych, można pomiędzy niemi ustanowić ogólne typy, do których większość reakcyj sprowadzić się daje. Typami temi są:

**1. Reakcje syntezy,** tj. takie, gdy z dwu lub kilku ciał powstaje jedno ciało nowe.

Przykłady: — 1) Żelazo i siarka (sproszkowane), pomieszane ze sobą, na zimno się nie łączą i tworzą nie połączenie, lecz tylko mieszaninę. Z takiej mieszaniny łatwo wydzielić obie składowe części np. przez rozpuszczenie siarki w dwusiarczku węgla, wypłókanie strumieniem wody, lub też zapomocą magnesu, który przyciągnie i wydzieli opiłki żelazne. Jeżeli jednak mieszaninę żelaza i siarki dotkniemy rozżarzonym drucikiem żelaznym, to zawartość probówki po pewnej chwili sama gwałtownie się rozżarzy i zamieni całkowicie na jednorodne ciało czarne, twarde, przez magnes nieprzyciągane, niepodobne ani do siarki ani do żelaza, lecz posiadające zgoła odmienne od tych ciał własności. Będzie to połączenie siarki i żelaza, czyli, jak mówimy, siarczek żelaza. Zdarzyć się przytem może, że oprócz utworzonego siarczku żelaza z użytych do reakcji ciał pozostanie w próbówce nadmiar siarki, albo nadmiar żelaza. Stanie się to wtedy, gdy użyta do reakcji mieszanina siarki i żelaza zawiera albo zadużo siarki, albo zadużo żelaza. Chcąc mieszaninę obu tych ciał całkowicie przemienić na siarczek żelaza, należy dokładnie zachować pewien stały stosunek składników, mianowicie w tym przypadku na każde 7 *g* żelaza użyć 4 *g* siarki.

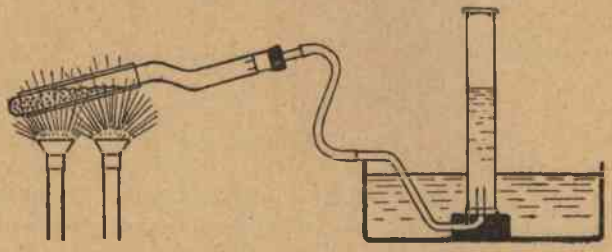
2) Cynk i siarka. Tak samo jak żelazo, zachowuje się względem siarki i wiele innych metali. Proszek cynkowy, ogrzany z siarką, zamienia się na ciało białe, proszkowate, będące połączeniem obu tych ciał: jest to siarczek cynku. I tym razem, aby mieszaninę cynku i siarki przemienić całkowicie na siarczek cynku, należy zachować stały stosunek obu składników, stosunek ten będzie jednak różny od poprzedniego, jaki był dla żelaza i siarki, wynosi bowiem ok. 2 *g* cynku na 1 *g* siarki. Wskutek znacznej ilości wydzielonego ciepła reakcja ta przebiega nadzwyczaj gwałtownie. Należy ją wykonać ostrożnie, z małemi ilościami.

3) Wapno palone i woda. Kawałek wapna palonego polewamy na miseczce niewielką ilością wody. Woda ta wsiąka w wapno i pozornie znika. Po chwili zawartość miseczki mocno się rozgrzewa, powodując obfite wydzielanie się pary wodnej. Z wapna palonego powstaje biały proszek, niczem w sobie nie zdradzający pochłoniętej,

wody. Jest to t. zw. wapno gaszone, ciało ważące więcej, aniżeli użyte do reakcji wapno palone, i to dokładnie więcej o ilość pobranej wody. Stosunek palonego wapna do pobranej przezeń wody wynosi w wapnie gaszonem ok. 3 : 1. — Jeśli powstałe wapno gaszone zadamy większą ilością wody, powstanie mleczna ciecz, t. zw. mleko wapienne. Po ustaniu się lub przecedzeniu przez bibułę, otrzymać zeń można klarowną ciecz, zwaną wodą wapienną.

4) Rtęć i jod. Kilka kropel rtęci, umieszczonej w probówce ze szkła jenajskiego, po wstrząśnieniu z drobną ilością sproszkowanego jodu—tworzy czerwony proszek, który jest połączeniem rtęci z jodem. Jest to jodek rtęci. Stosunek ilości rtęci do jodu wynosi tu ok. 2 : $2\frac{1}{2}$. Doświadczenie to należy wykonywać z drobnemi ilościami ciał; przy wstrząsaniu mieć probówkę otwartą, gdyż reakcja może odbyć się gwałtownie (eksplozyjnie).

**2. Reakcje rozkładu,** gdy z jednego ciała powstają dwa lub więcej innych. Najpospolitszemi środkami do rozkładu ciał są: wysoka temperatura (w piecach gazowych otrzymać można temperatury do 2000° *C*, w piecach elektrycznych — jeszcze wyższe) i działanie prądu elektrycznego na ciała stopione lub rozpuszczone w wodzie.



Rys. 1. Urządzenie do wywiązywania i chwytania gazów, np. bezwodnika węglowego.

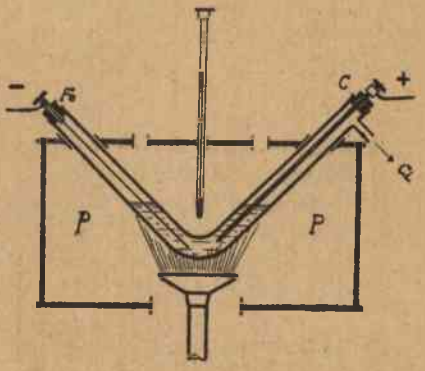
Przykłady: — 1) Marmur, ogrzewany powyżej 825°, ok. 900° do 950° *C* wydziela z siebie gaz bezbarwny, różny od powietrza, gdyż zapalone łuczywo gaśnie w nim natychmiast. Jest to bezwodnik węglowy, pozostaje zaś ciało, które zwilżone wodą rozgrzewa się gwałtownie. Jest to opisane powyżej wapno palone. — Doświadczenie to na małą skalę wykonać się daje w rurce z trudno topliwego szkła (jenajskiego) w zestawieniu jak na Rys. 1. Wskazanem jest nadać rurce reakcyjnej kształt wygięty, a część tylną, która jest wystawiona na ogrzewanie, obwinąć tkaniną azbestową. Uchodzący przez rurkę kauczukową gaz zbiera się nad wodą w odwróconym do góry dnem małym walcu szklanym, umieszczonym w naczyniu, zwanem wanienką pneumatyczną. Zebrany w walcu gaz (bezwodnik węglowy) gasi wprowadzone weń palące się łuczywo, a nadto wyróżnia się tem, że skłócony z wodą wapienną mąci ją, tworząc po odstaniu się cieczy biały osad.

2) Tlenek rtęci. Żółto-pomarańczowy proszek, umieszczony w rurce jak na Rys. 1, z trudno topliwego szkła i ogrzany palnikiem gazowym, wkrótce zaczyna ciemnieć, a w przedniej części probówki zbierają się w postaci kropel kulki metalu, które łatwo rozpoznać jako rtęć. Jeśli zarazem tlejące łuczywo zbliżymy do otworu probówki lub zanurzymy do niej, to rozpali się ono płomieniem. Gaz więc, wypełniający probówkę, nie jest powietrzem, ale innym gazem, podtrzymującym palenie żwawiej, aniżeli zwykłe powietrze. Gaz ten zwiemy tlenem. — Rozłożyliśmy więc tlenek rtęci na tlen i rtęć. Doświadczenie to najlepiej jest wykonać jak poprzednie z rozkładem marmuru.

3) Chlorek ołowiu. Przez ciało to, stopione w tyglu porcelanowym lub w zgiętej rurce z trudno topliwego szkła, jak na Rys. 2, przepuszczamy prąd elektryczny z baterji akumulatorów. Celem utrzymania chlorku ołowiu w stanie stopionym rurkę tę umieszczamy w piecyku gazowym zrobionym z blachy żelaznej i utrzymujemy w temperaturze ok. 500°. Po chwili spostrzegamy na biegunie dodatnim, tj. na anodzie *C* wydzielanie się pewnego gazu o nadzwyczaj drażniącej woni. Cechą znamienną tego gazu jest zdolność wybielania bibuły, zabarwionej np. roztworem indyga. Na przeciwnej zaś tj. ujemnej elektrodzie (na katodzie), którą stanowi drut żelazny, po przerwaniu prądu stwierdzamy wydzielenie się pewnej ilości ołowiu. Ten — po wylaniu stopionej soli na płaską miseczkę żelazną — zastyga w kształcie błyszczącej kulki. Rozłożyliśmy więc związek ołowiu z chlorem na: gaz-chlor i metal-ołów. Stąd właśnie połączenie to nosi nazwę chlorku ołowiu.

**3. Reakcje wymiany,** gdy z dwu ciał, działających na siebie, powstają dwa nowe ciała.

Przykłady: — 1) Marmur i kwas. Gdy na marmur lub kredę nalejemy octu, to z charakterystycznem burzeniem wydobywa się gaz (poznany już wyżej) bezwodnik węglowy, a po odparowaniu rozczynu pozostaje masa biała, różna od marmuru, o czem wnosimy stąd, że w wodzie łatwo się rozpuszcza. Jest to połączenie zwane octanem wapniowym. Dla zbadania wydobywającego się gazu doświadczenie należy wykonać w probówce, opatrzonej korkiem z rurką kauczukową. Wylot rurki, gdy gaz uchodzi, zanurzyć w wodę wapienną. Ocet można zastąpić innym kwasem, np. solnym.




Rys. 2. Przyrząd do elektrolizy stopionych soli, np. chlorku ołowiu: *C* — anoda węglowa; *Fe* — katoda żelazna; *PP* — piecyk.

2) Kwas i metal. Do wodnego roztworu kwasu siarkowego, umieszczonego w probówce, wrzucamy kawałeczki cynku lub opiłki żelazne. Natychmiast zauważymy obfite wydzielanie się jakiegoś gazu, różniącego się od poprzednio wymienionych gazów: chloru, bezwodnika węglowego i tlenu, zdolnością palenia się w powietrzu bladym niebieskawym płomieniem. Stwierdzić to można przez zapalenie go u wylotu probówki. Gaz ten zwiemy wodorem. Oprócz wodoru produktem tej reakcji jest jeszcze drugie ciało, mianowicie t. zw. siarczan cynku, albo siarczan żelaza, jeśli do reakcji użyliśmy żelaza. Odnajdujemy je po reakcji w pozostałym roztworze po odparowaniu wody na miseczce szklanej lub porcelanowej.

3) Sód i woda. Gdy kawałeczek metalu sodu rzucimy na wodę, metal ten, pływając po jej powierzchni, wydziela obficie pewien gaz, a sam powoli znika. Łatwo przekonać się, że gazem tym jest znowu wodór. W tym celu należy uchodzące bańki gazu zbierać do wypełnionego wodą odwróconego dnem walca, jak na Rys. 24 (p. n.). Pochodzi on tu z wody, którą widocznie sód rozkłada, wydzielając z niej wodór i łącząc się z resztą składników na nowe ciało, zwane wodorotlenkiem sodowym, albo sodą żrącą. Wodorotlenek sodowy jako białą masę otrzymujemy po odparowaniu użytej do reakcji wody.

4) Jodek rtęci i brom. Otrzymany syntetycznie w doświadczeniu (4), str. 4, jodek rtęci po odparowaniu nadmiaru jodu, najlepiej na miseczce porcelanowej ogrzewanej na łaźni wodnej, wsypać do większej kolby pojemności 2—3 *l* (litrów), poczem wlać do kolby kilka kropel bromu i kolbę zakryć płytką szklaną. Po słabem ogrzaniu na łaźni wodnej zniknie po pewnym czasie brunatna barwa par bromu, a wystąpi fioletowa barwa par jodu. Brom wyparł tu jod z jodku rtęci i utworzył się bromek rtęci.

5) Siarczan miedzi i żelazo. Do niebieskiego roztworu siarczanu miedzi (koperwasu miedzi) umieszczonego w zlewce, zanurzyć na kilka minut odpolerowaną płytkę żelaza. Płytka pokryje się błyszczącą warstewką miedzi. W reakcji tej żelazo wyparło miedź z siarczanu miedzi i wytworzył się w roztworze częściowo siarczan żelaza. Tak samo zachowują się i niektóre inne metale np. cynk.

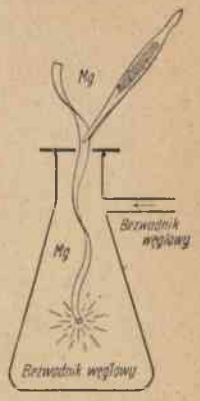
Szereg tych szczegółowych przykładów wystarcza do zrozumienia zasady podziału reakcyj chemicznych na powyżej określone trzy typy. Różnice, które stanowią charakterystykę każdego typu, streścić możemy łatwo w następujący sposób. Literami *A*, *B*, *C*... oznaczmy poszczególne ciała, a literami *AB*, *AC*, *BC*, itd. — związki ciał z sobą. Mamy wtedy:

1⁰— *Synteza:* . . . . $A + B = AB$
2⁰— *Rozkład:* . . . . $AB = A + B$
3⁰— *Wymiana:* . . . $A + BC = AC + B.$

## 2. Związki a pierwiastki chemiczne.

**1. Czem jest pierwiastek chemiczny.** — Reakcjami rozkładu rozszczepiamy istniejące w przyrodzie połączenia chemiczne na coraz prostsze związki. Tak np. z marmuru przez wyprażenie otrzymać możemy wapno i bezwodnik węglowy. Te ciała możemy znów poddać dalszemu rozkładowi i przekonać się, że wapno palone jest połączeniem metalu wapnia i gazu tlenu, zaś bezwodnik węglowy składa się z węgla i tlenu.

Doświadczenie. — Że bezwodnik węglowy składa się z węgla i tlenu, o tem przekonać się można łatwo przez rozkład metalicznym magnezem. Płonąca wstążka magnezu, wprowadzona do kolby, wypełnionej uprzednio tym bezwodnikiem, płonie w nim dalej. Powstaje biały proszek, który jest tlenkiem magnezu, a nadto wydziela się jednocześnie czarny osad węgla. Magnez wyparł więc węgiel z bezwodnika, sam zaś połączył się z tlenem, zawartym w tym bezwodniku.



Rys. 3. Magnez spalany w atmosferze bezwodnika węglowego wydziela zeń węgiel *C*.

Reakcyj rozkładu nie można jednak prowadzić bez ograniczenia coraz dalej. Rezultatem ich bowiem jest to, że otrzymujemy wreszcie ciała, które temi metodami dalej rozkładać się nie dadzą. Takiemi ciałami są np. wspomniane wyżej i uzyskane przez rozkład bezwodnika węglowego, węgiel i tlen. Ciała takie noszą nazwę pierwiastków. Od chwili poznania, że ciała takie istnieją, rozpoczyna się właściwie chemja jako nauka. Przemiany chemiczne polegają tylko na łączeniu się lub rozłączaniu pierwiastków, które same pozostają przytem niezmienne.

Ciała, które my dziś uważamy za pierwiastki, czyli najprostsze gatunki materji, stanowią więc ostateczną granicę chemicznego rozkładu ciał. Granica ta, przy użyciu nawet najpotężniejszych środków, jako to np. wysokiej temperatury, dochodzącej wiele tysięcy stopni, potężnych napięć elektrycznych, światła i najwyższych ciśnień — przekroczyć się nie daje. Historja

nauki stwierdza, iż od początku XIX w. ani jedno z ciał, stanowczo uznanych za pierwiastek, drogą tą rozłożone nie zostało. Nowych pierwiastków natomiast wykryto w tym czasie kilkadziesiąt. Również ważną okolicznością jest, że budowa słońca i gwiazd stałych, jako to stwierdza analiza widmowa (p. Rozd. XV), wykazuje tylko te same pierwiastki, które znamy na ziemi. Tak samo w meteorytach napotkano dotąd tylko te same pierwiastki, co i w ciałach ziemskich. Tak więc nietylko w warunkach panujących na ziemi, lecz także i w całym wszechświecie, materjalny skład ciał wszelakich sprowadza się do ograniczonej liczby prostych gatunków materji czyli pierwiastków. Stąd wynika pierwsze zasadnicze twierdzenie chemiczne — prawo niezmienności pierwiastków: *We wszystkich przemianach chemicznych rodzaje materji nie ulegają zmianie.*

Ten pogląd na pierwiastek, jako na ostateczną granicę rozkładu ciał, pierwszy wprowadził do nauki *Boyle* z końcem XVII w. Pojęcie pierwiastka w tem znaczeniu nieznane było ani w starożytności, ani w wiekach średnich, a stanowisko Boyle'a nie było ogólnie przyjęte nawet jeszcze w XVIII w., przeciwnie przypuszczano, że niema żadnego kresu zmienności ciał, że można zawsze znaleźć warunki należyte dla tej lub owej pożądanej przemiany. To przekonanie kierowało, począwszy od starożytności *(Arystoteles, Galenus)*, także późniejszemi poszukiwaniami alchemików — jakimi byli np. arab *Geber* (VIII w.), potem *Albert Wielki, Roger Bacon, Raymundus Lullus* (XII i XIII w.), *Basilius Valentinus* (ok. 1500 r.) i inni. Wierzono, że istnieje „kamień filozoficzny", czyli t. zw. kwintesencja, tajemnicza substancja, mająca przetwarzać inne metale na złoto. Miał to być rodzaj eliksiru o cudownych własnościach: mała jego ilość miała rzekomo nietylko zmieniać nieszlachetne metale w złoto, lecz nadto uzdrawiać chorych, dawać długowieczność, z głupich robić mędrców, z ludzi złych — dobrych, z grzeszników — bogobojnych i t. d.

**2. Podział i występowanie pierwiastków chemicznych w przyrodzie.** — Tablica umieszczona na początku książki podaje spis najważniejszych pierwiastków wraz z ich symbolami chemicznemi oraz ważniejszemi własnościami fizycznemi. Liczba znanych obecnie pierwiastków wynosi 90. Niezliczona mnogość ciał istniejących w przyrodzie składa się więc w rezultacie z połączeń tylko niewielu zasadniczych rodzajów materji. Nawet ciała o bardzo złożonej budowie zawierają pospolicie 3, 4 do 6 pierwiastków. Pierwiastki nie wszystkie jednakowo są rozpowszechnione. Jedne z nich, np. tlen (połowa masy

skorupy ziemskiej, p. Tab. I) są niezmiernie pospolite, inne jak np. hel, rad znajdują się tylko w minimalnej ilości. Pospolitych pierwiastków jest około 20.

**Tab. I. — Rozpowszechnienie pospolitych pierwiastków.**

| Pierwiastek *) | Litosfera % | Oceany % | Atmosfera % | Razem % |
|---|---|---|---|---|
| Tlen . . . *O* | 47·3 | 85·8 | 23·0 | 50·0 |
| Krzem . . *Si* | 27·2 | — | — | 25·3 |
| Glin . . *Al* | 7·8 | — | — | 7·2 |
| Żelazo . . *Fe* | 5·5 | — | — | 5·1 |
| Wapń . . *Ca* | 3·8 | 0·05 | — | 3·5 |
| Magnez . *Mg* | 2·68 | 0·14 | — | 2·5 |
| Sód . . . *Na* | 2·36 | 1·14 | — | 2·28 |
| Potas . . *K* | 2·40 | 0·04 | — | 2·23 |
| Wodór . . *H* | 0·21 | 10·67 | — | 0·94 |
| Tytan . . *Ti* | 0·33 | — | — | 0·30 |
| Węgiel . . *C* | 0·22 | 0·002 | — | 0·21 |
| Chlor . . *Cl* | 0·01 | 2·078 | — | 0·15 |
| Fosfor . . *P* | 0·10 | — | — | 0·09 |
| Siarka . . *S* | 0·03 | 0·09 | — | 0·04 |
| Azot . . *N* | — | — | 77·0 | 0·02 |

Rozróżniamy z jednej strony pierwiastki metaliczne, do których należą np. złoto, srebro, miedź, żelazo, cyna, cynk, glin, a z drugiej — cały szereg innych, które nie posiadają własności metali, a więc są złemi przewodnikami prądu elektrycznego i ciepła, nie mają połysku metalicznego i t. d. Noszą one nazwę metaloidów, takiemi są np. węgiel, tlen, siarka, chlor. Podział na metale i metaloidy nie jest i nie może być ścisły, gdyż znamy ciała, które równie dobrze do obu tych grup zaliczyć można. Niewielka tylko liczba pierwiastków np. tlen, azot, siarka, węgiel, rtęć, platyna, złoto znajduje się w przyrodzie w postaci wolnej. Przeważnie pierwiastki otrzymywać trzeba z ich połączeń zapomocą rozmaitych reakcyj chemicznych.

**3. Dokładniejsze określenie pojęcia pierwiastka.** — Pogląd na pierwiastek, jako na ostateczną granicę rozkładu materji, oparty został, jak o tem była mowa wyżej, wyłącznie na doświadczalnem stwierdzeniu, iż są pewne gatunki materji, które zapomocą do-

*) Litery duże przy nazwach pierwiastków oznaczają skrócenia łacińskich nazw, np.: *O* — *Oxygenium*, *Si* — *Silicium*, *Na* — *Natrium* i t. d.

stępnych dla nas środków zarówno fizycznych jak i chemicznych rozłożyć się nie dają. Tych nierozkładalnych, a więc prostych gatunków materji istnieje tylko stosunkowo niewielka, ograniczona ilość. We wszelkich przemianach chemicznych te proste gatunki materji, czyli pierwiastki — nie ulegają zmianie.

Twierdzenia te są wyłącznie wynikiem doświadczenia. Bez ustalenia tych twierdzeń niepodobna byłoby wyobrazić sobie możności rozwoju chemji, jako nauki. A jednak twierdzenia te w ostatnich dwudziestu pięciu latach zostały przez odkrycie nowych faktów w pewnym stopniu zakwestjonowane. Faktami temi są: 1) odkrycie promieniotwórczości, jako nieznanej poprzednio zasadniczej własności pewnych gatunków materji, 2) dokonanie rozkładu niektórych pierwiastków, jak np. azotu, przy pomocy ciał promieniotwórczych.

Nie wchodząc na razie bliżej w opis zjawisk i ciał promieniotwórczych, co będzie treścią kilku ostatnich rozdziałów tej książki, rozważmy tu tylko to, co w zjawiskach tych występuje jako pozorna sprzeczność z powyższem pojęciem pierwiastka chemicznego. Pierwszem ciałem promieniotwórczem, które jako takie poznano, był rad. Zasługa tego odkrycia, dokonanego w 1898 r., wiąże się nazawsze z nazwiskiem *Curie-Skłodowskiej*. Rad jest ciałem w minimalnych tylko ilościach wchodzącem w skład pewnych minerałów, uran zawierających. Stwierdzono następnie, że analogiczne własności promieniotwórcze są swoiste i kilku innym ciałom, znanym już dawniej i jako pierwiastki uznanym. Są niemi: uran i tor, a także kilka innych później odkrytych, jak np. aktyn. Istota promieniotwórczości, jak się okazało, tkwi w samorzutnym rozpadzie pierwiastka promieniotwórczego, przyczem pierwiastek ten drogą kolejnych przemian przechodzi ostatecznie w trwały pierwiastek zwykły, nie posiadający już własności promieniotwórczych. Tak np. rad przez wielostopniowe samorzutne przemiany przeobraża się końcowo w dwa znane zwykłe pierwiastki: hel i ołów. Przemiany te odbywają się jednak zwykle bardzo powoli, — w okresach czasu, które obliczają się niekiedy na lat tysiące. Promieniotwórczych przemian nie można jednak ani przyspieszyć ani zatrzymać, ani wogóle w czemkolwiekbądź zmienić. Są one zawsze samorzutne, są własnością swoistą pewnych tylko aczkolwiek stosunkowo nielicznych prostych gatunków materji.

Wobec powyższego powstaje pytanie, czy te promieniotwórcze gatunki materji są istotnie gatunkami materji prostej, czy są więc one pierwiastkami, skoro ulegają, aczkolwiek tylko samorzutnie, dalszym przeobrażeniom. W pierwszej chwili zdawaćby się mogło, że nie, jeśli przez pierwiastek rozumieć mamy taki gatunek materji, który żadnemu dalszemu rozkładowi ulec nie może. Skoro jednak za pierwiastek uważać będziemy tylko taki gatunek materji, który we wszystkich jakichkolwiekbądź przemianach chemicznych pozostaje niezmienny, bez względu na połączenia, w jakie z innemi pierwiastkami wchodzi, lub z nich z powrotem wydobyty być

może, — w takim razie promieniotwórcze gatunki materji do pierwiastków zaliczyć musimy. W samej rzeczy — zarówno uran, jak i tor i rad, mimo że są promieniotwórcze, wchodzą w najrozmaitsze połączenia z pierwiastkami zwykłemi, a z tych połączeń z powrotem bez jakiejkolwiek zmiany wszystkich swych własności, nie wyłączając własności promieniotwórczych, wydobyte być mogą. Żadną reakcją chemiczną, w które one wejść mogą, ani też żadnemi środkami fizycznemi ich promieniotwórczego rozpadu ani przyspieszyć ani zatrzymać niepodobna. Promieniotwórczy rozkład, aczkolwiek dla każdego z nich różny co do czasu trwania, odbywa się nieustannie bez względu na to, czy pierwiastek promieniotwórczy jest w stanie wolnym, czy też wchodzi w skład jakiegobądź połączenia chemicznego.

Z powyższych rozważań wynika więc, że określenie pierwiastka, jako ostatecznej granicy rozkładu materji nie jest dla ciał promieniotwórczych trafne. To samo zmuszeni jesteśmy stwierdzić także i co do zwykłych pierwiastków niepromieniotwórczych. Jeśli jakieś ciało nie daje się zapomocą działania dostępnych nam dziś środków rozłożyć, nie znaczy to jeszcze, by ciało to w żaden sposób rozłożone być nie mogło, gdyż nigdy pewni być nie możemy, żeśmy energję potrzebną do rozkładu tego ciała w dostatecznym stopniu na nim skupili. Wprawdzie najpotężniejsze skupienia (napięcia) energji, tak jak one występują w zjawiskach naturalnych na ziemi, a również i na innych ciałach niebieskich (słońcach), lub jak je sztucznie stosujemy w nauce i technice, nie są w stanie spowodować rozkładu choćby jednego ze znanych nam obecnie pierwiastków. Dokładne jednak zbadanie zjawisk promieniotwórczych wykazało, że w procesie promieniotwórczego rozpadu pierwiastka występują takie wyładowania energji, jakie w żadnych znanych nam i dostępnych zjawiskach przyrody miejsca nie mają. Ciało promieniotwórcze wyrzuca bowiem z siebie bezustannie tak zwane cząstki alfa ($\alpha$), naładowane elektrycznie, które po stracie naboju elektrycznego stają się pierwiastkiem gazowym — helem. Te cząstki, aczkolwiek bardzo drobne, o masie niezmiernie małej, wynoszącej zaledwie ok. 4-kwadryljonowych ($4 \times 10^{-24}$) części grama, posiadają niezwykłą chyżość, równającą się ok. $^1/_{20}$ szybkości światła, tj. ok. 15 000 kilometrów na jedną sekundę! Jeśli zważymy, że najwyższa osiągalna dziś szybkość pocisków broni palnej niewiele przekracza 1 *km* (kilometr) na sekundę, a w zjawiskach kosmicznych np. ruchu ziemi dokoła słońca dochodzi zaledwie 30 *km* na *sec*, jeśli nadto uprzytomnimy sobie, że energja $E$ poruszającego się ciała wzrasta z kwadratem jego chyżości, a mianowicie: $E = {}^1/_2\, m.\, u^2$, gdzie $m$ jest masą, a $u$ szybkością, to łatwo wywnioskować możemy, jak ogromne napięcie energji kinetycznej skupione jest w wyrzucanej z powyższą szybkością z ciała promieniotwórczego drobniutkiej cząstce $\alpha$.

W toku dalszych części wykładu dowiemy się, iż materja w stanie gazowym bytuje w postaci rozdrobionej na niezależne od

siebie cząstki, któremi są tak zwane drobiny (molekuły), złożone zwykle z kilku jeszcze drobniejszych cząstek, zwanych atomami. Każdemu rodzajowi materji prostej, czyli każdemu odrębnemu pierwiastkowi odpowiada odrębny rodzaj atomów. Tych różnych gatunków jest tyle tylko, ile jest pierwiastków. Masy pojedynczych atomów są bardzo małe, tak np. masa atomu wodoru jest równa $^1/_4$ masy cząstki $\alpha$, a więc wynosi ok. $^1/_4 . 4 . 10^{-24} = 10^{-24} g$, tlenu — czterokrotną $\alpha$, azotu — $3^1/_2$ krotną i t. d. Cząstki gazu, tj. drobiny gazowe są od siebie niezależne i znajdują się w ustawicznym ruchu, którego szybkość jest zależna od masy drobiny i temperatury. Ta średnia szybkość w $0^0$ *C* wynosi dla wodoru (najlżejszego z pierwiastków) 1700 *m* na *sec*, dla cięższych mniej, — np. dla azotu 450 *m*, dla tlenu 425 *m* na *sec* i t. d. Jeśli atom drobiny takiej, np. atom azotu (drobina azotu składa się z 2 atomów) trafiony zostanie pociskiem $\alpha$ cząstki, pędzącej z zawrotną szybkością 15 000 *km* na 1 *sec*, spodziewać się można, że atom ten energją uderzenia zostanie rozmiażdżony. Temi to rozważeniami wiedziony *Rutherford*, przez zbombardowanie atomów azotu, zdołał stwierdzić odczepianie się od nich wodoru, innemi słowy dokonał rozkładu jednego z prostych gatunków materji, czyli pierwiastka. Metodą tą udowodniono następnie możność rozbicia wielu innych atomów, np. boru, fluoru, sodu, glinu, fosforu, a więc stwierdzono możność rozkładu pierwiastków.

Wobec tych faktów pierwotne określenie pierwiastka, jako gatunku materji, nie ulegającej zgoła żadnemu rozkładowi, musiało upaść, nie odpowiada bowiem rzeczywistości. Wszystkie cotylko wymienione ciała są jednak istotnie pierwiastkami w tem znaczeniu, że są to takie gatunki materji, które przy wszelkich możliwych reakcjach chemicznych zachowują niezmienność, a w granicach zwykłych środków doświadczalnych, choćby nawet bardzo znacznych napięć energji, rozkładowi nie ulegają. Pierwiastki promieniotwórcze, a pierwiastki zwykłe (niepromieniotwórcze) różnią się w istocie tem, że istnienie pierwszych jest ograniczone w czasie, istnienie zaś drugich jest nieograniczone.

## II.

# Ogólne własności fizyczne ciał gazowych, ciekłych i stałych.

Z powodu, że ciała złożone zarówno jak pierwiastki występują w rozmaitych stanach skupienia, a mianowicie w gazowym, ciekłym i stałym, niezbędną rzeczą jest zapoznać się dokładniej z fizycznemi własnościami tych stanów skupienia.

# 1. Gazy.

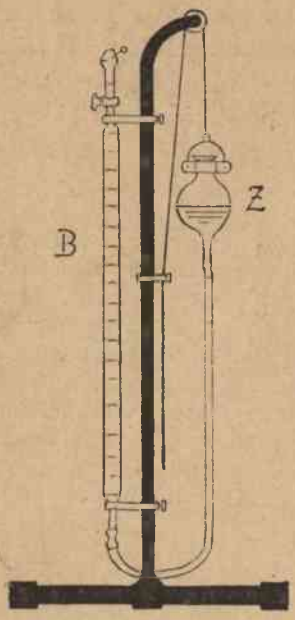
**1. Charakterystyka ogólna.** — Ciałami gazowemi nazywamy takie ciała, które nie posiadają ani własnego kształtu, ani swobodnej powierzchni, ani też objętości niezależnej od pojemności naczynia. Tę samą masę gazu możemy wprowadzić do wielkiego, albo też i do małego naczynia, zależy to jedynie od ciśnienia zewnętrznego. Podobnie jak ciecze, gazy bez różnicy przenoszą wywarte na nie ciśnienie we wszystkich kierunkach, gdy natomiast ciała stałe przenoszą ciśnienie tylko w jednym kierunku, w kierunku działającej siły. Nadto gazy w zwykłych warunkach, tj. pod ciśnieniem atmosfery i w temperaturze pokojowej, są ciałami bardzo lekkiemi, to znaczy posiadają małą gęstość w porównaniu do wody i co za tem idzie mały ciężar właściwy (p. n. Tab. II, str. 17).

**Ciężar właściwy a gęstość.** — Przez „ciężar właściwy“ rozumiemy zawsze ciężar 1 $cm^3$ ciała wyrażony w gramach. Będziemy oznaczać go stale literą $s$. — Przez „gęstość względną“ rozumiemy natomiast liczby niemianowane, wskazujące, ile razy pewna objętość danego ciała jest cięższa od takiej samej objętości innego ciała, do którego gęstość odnosimy. Oznaczamy ją literą $\varrho$. Zwykle gęstość odnosimy do wody, dlatego też liczba, oznaczająca ciężar właściwy w gramach np. dla rtęci $s = 13{\cdot}6\,g$, wzięta bez miana, wyraża jej gęstość $\varrho = 13{\cdot}6$. Natomiast w porównaniu do innego ciała, np. żelaza, to samo ciało, np. rtęć, będzie wykazywało inną gęstość, mianowicie: $\frac{13{\cdot}6}{7{\cdot}7} = 1{\cdot}73$.

**Ciężar właściwy i gęstość gazów.** Ze względu na to, że gęstość gazów w porównaniu do wody jest bardzo mała, wyrażamy ją zwykle w odniesieniu do powietrza, albo do wodoru. — Gęstość gazów w odniesieniu do powietrza oznaczamy literą $\Delta$. Przez ciężar właściwy gazu rozumiemy natomiast ciężar 1 $cm^3$ gazu pod ciśnieniem 1 jednej atmosfery i w temperaturze $t = 0^0\,C.$ (p. Tab. II: Ciężary właściwe gazów. str. 17). — Ciśnieniem nazywamy siłę działającą na 1 $cm^2$ powierzchni. Ciśnienie jednej atmosfery jest to ciśnienie równoważne z ciśnieniem słupa rtęci *(Hg)* o wysokości 760 $mm$ (milimetrów), co wynosi, jak łatwo obliczyć, około 1023 $g$ na 1 $cm^2$. Zastrzeżenie to jest konieczne ze względu na zależność gęstości gazu od ciśnienia i temperatury. Ta zależność gęstości gazu od ciśnienia i temperatury wyraża się w dwóch bardzo prostych prawach, znanych pod mianem praw: Boyle-Mariotte'a oraz Gay-Lussaca.

Znając ciężar właściwy powietrza, to jest ciężar 1 $cm^3$ w $t=0^0$ i pod ciśnieniem 760 $mm$ słupa rtęci, który wynosi $s=0{\cdot}001293\,g$, obliczamy ciężar właściwy dowolnego gazu z jego gęstości $\Delta$ względem powietrza: $s = 0{\cdot}01293 \times \Delta$, albo z gęstości $\delta$ względem wodoru $s=0{\cdot}001293 \times 14{\cdot}38 \times \delta$, gdyż wodór jest 14·38 lżejszy od powietrza.

**2. Ściśliwość gazów.** *Prawo Boyle'a.* — Pierwsze z tych praw, tj. prawo *Boyle'a*, odkryte w 1662 r. głosi: Objętość gazu w stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalna do zewnętrznego ciśnienia, albo co na jedno wychodzi: gęstość gazu jest wprost proporcjonalna do ciśnienia. Im więc bardziej ściskać będziemy gaz, tem mniejszą objętość on zajmie, ale też coraz to większy opór stawiać będzie. Opór ten, tę siłę sprężystą gazu, nazywamy jego prężnością. Prawo Boyle'a łatwo sprawdzić można zapomocą przyrządu przedstawionego na Rys. 4. Składa się on z rurki szklanej na 1 $m$ długiej, opatrzonej u góry kurkiem i podzielonej na $cm^3$. Rurka ta nazywa się biuretą. Dolny jej koniec łączymy zapomocą grubościennej rury kauczukowej z otwartym zbiornikiem rtęci, który dowolnie opuszczać i podnosić możemy. Ustawmy zbiornik z rtęcią na takiej wysokości, by przy otwartym kurku biurety poziom rtęci był równy i widoczny w obu naczyniach. Odczytajmy wtedy objętość powietrza, znajdującego się w biurecie pod kurkiem, przypuśćmy, że wynosi ona $V_1=50\,cm^3$. Zakręcamy teraz kurek; następnie, podnosząc lub opuszczając zbiornik z rtęcią, możemy dowolnie zwiększać lub zmniejszać pierwotne ciśnienie $P_1$ —w tym przypadku równe ciśnieniu atmosfery, odczytanemu na barometrze. Niech przez podniesienie zbiornika objętość zamkniętego zmniejszy się i wyniesie $V_2=25\,cm^3$. Odpowiednie ciśnienie zewnętrzne otrzymamy, odczytując różnicę poziomu rtęci w obu naczyniach i dodając do tego pierwotne ciśnienie powietrza w otwartym zbiorniku, tj. ciśnienienie i atmosfery. Okazuje się, że dla $P_2$ znajdziemy wtedy wartość $P_2=2\,atm$. Zatrzymując zbiornik rtęci na różnych




Rys. 4. Przyrząd do okazania prawa *Boylea-Mariotte'a.*

wysokościach, przekonamy się, że odczytane wartości $V$ będą zawsze odwrotnie proporcjonalne do ciśnień zewnętrznych $P$, a więc zawsze istnieć musi proporcja:

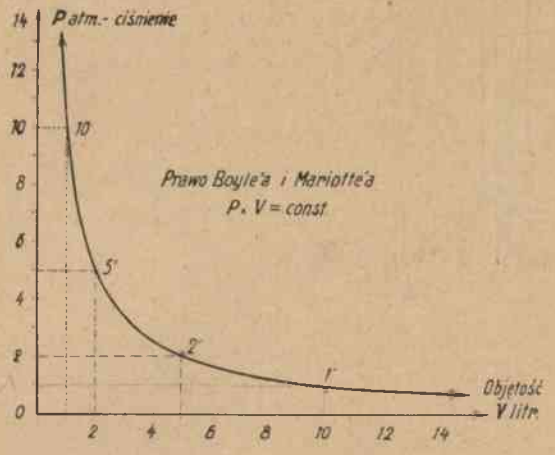
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

albo, co na jedno wychodzi: *Iloczyny z ciśnienia i objętości tej samej masy (ilości) gazu dla niezmiennej temperatury pozostają niezmienne:*

$$P_1 . V_1 = P_2 . V_2 = P_3 . V_3 \text{ i t. d.} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Jest to matematyczny wyraz prawa Boyle'a i Marriote'a. W przedstawieniu geometrycznem prawo to daje wykres jak na Rys. 5. — Otrzymuje się go przez odłożenie na osi odciętych wartości każdorazowych objętości $V$ np. w litrach, a na osi rzędnych odpowiednich ciśnień $P$ np. 1, 2, 3, 4 i t. d. Odpowiadające im wartości iloczynów $PV$ są sobie równe, czyli pola prostokątów: 2′, 2, 0, 5: 5′ 5, 0, 2 i t. d. są sobie równe. Innemi słowy $PV = const$, w danym przykładzie $=10$. Jest to równanie równobocznej hyperboli.

*Uwaga.* — Prawo Boyle'a jest zupełnie ścisłe, dopóki użyte ciśnienie zewnętrzne nie będzie zbyt wielkie. Na podstawie bowiem dokładnych pomiarów, dokonanych z ciśnieniami, wynoszącemi kilkadziesiąt do kilkuset atmosfer, przekonano się, że początkowo objętość gazu zmniejsza się bardziej, niżby to wynikało z prawa Boyle'a, a następnie, przy jeszcze większych ciśnieniach, odwrotnie — ściśliwość gazu maleje.




Rys. 5. Prawo *Boyle'a-Marriotte'a* w wykresie.

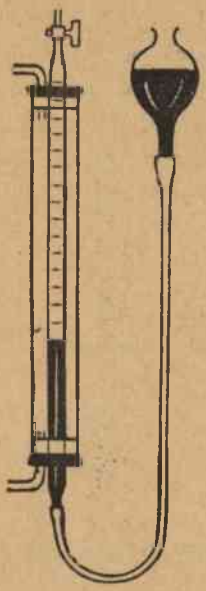
**3. Rozszerzalność gazów a temperatura.** *Prawo Gay-Lussaca.* — Prawo, wyrażające zależność objętości gazu od temperatury, odkryli prawie jednocześnie *Dalton* i *Gay-Lussac* w 1801 r. Prawo to daje się wyrazić w sposób następujący:

*Wszystkie gazy rozszerzają się pod wpływem wzrostu temperatury jednakowo, a mianowicie ogrzane pod stałem ciśnieniem o 1° C*

*zwiększają swą objętość o* $^1/_{273}$ *część tej objętości, jaką zajmowały w temperaturze* $t = 0^0$ *C.*

Jeżeli jednak gazowi ogrzewanemu rozszerzać się nie pozwolimy, to dla utrzymania pierwotnej jego objętości zmuszeni będziemy zwiększać ciśnienie zewnętrzne o takąż samą część pierwotnego ciśnienia, tj. o $^1/_{273}$.

Słuszność prawa Gay-Lussaca łatwo sprawdzić zapomocą tego samego przyrządu, co i prawa Boyle'a, należy tylko biuretę wstawić w szerszą rurkę (Rys. 6), którą można wypełnić wodą z lodem ($t = 100^0$), lub parą wrzącego alkoholu ($t = 78^0$). W ten sposób temperaturę zamkniętego w biurecie gazu można zmieniać dowolnie.



Rys. 6. Przyrząd do okazania prawa *Gay-Lussaca.*

Jeżeli np. odmierzymy 100 $cm^3$ gazu w $t = 0^0$ (oznaczmy ją przez $V_0$), potem zaś w $t = 100^0$, dbając, by przy obu odczytaniach rtęć w obu naczyniach stała na równych poziomach, to przekonamy się, że $V_0 = 100\,cm^3$ w $t = 0^0$ da nam $V_{100} = 136{\cdot}7\,cm^3$ w $t = 100^0$, czyli że każdy $cm^3$ powiększył swą objętość o $0{\cdot}367\,cm^3$, co na $1^0$ podwyższenia temperatury wyniesie:

$$0{\cdot}367 : 100 = 0{\cdot}00367 = \frac{1}{273}\,cm^3.$$

Stąd widoczna, że 1 $cm^3$ gazu, mającego temperaturę $0^0$, ogrzany o $t^0$ C, rozszerzy się do objętości: $\left(1+\frac{t}{273}\right) cm^3$, zaś $V_0\,cm^3$ do: $V_0 . \left(1+\frac{t}{273}\right) cm^3$.

Będzie to objętość $V_t$ gazu ogrzanego o $t^0$ powyżej zera. Będziemy więc mieli pod niezmiennem ciśnieniem:

$$V_t = V_0\left(1+\frac{1}{273}\,t\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

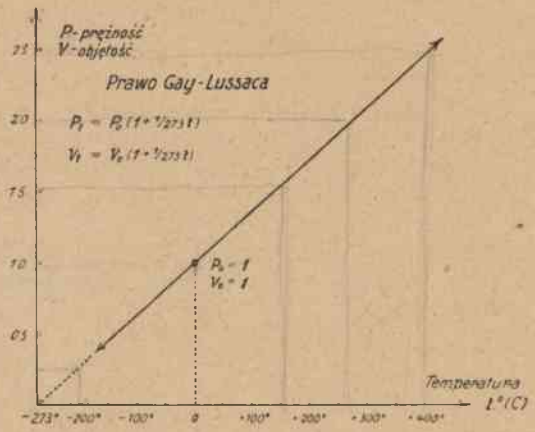
Wzór ten jest matematycznym wyrazem prawa Gay-Lussusa. Z wzoru tego łatwo naodwrót obliczyć objętość gazu w temperaturze zera $V_0$, jeżeli znana jest objętość gazu w jakiejbądź innej temperaturze $V_t$.

Zamiast utrzymywać ten sam poziom rtęci w obu naczyniach (biurecie i zbiorniku), można podczas ogrzewania gazu podnosić zbiornik z rtęcią, zwiększać więc ciśnienie, a zatrzymywać pierwotną

objętość gazu. Przekonamy się wtedy oczywiście, że nadwyżka ciśnienia na każdy stopień wyniesie $^1/_{273}$ część tego ciśnienia, które panowało w $t=0^0$. Stąd analogicznie do poprzedniego rozumowania dochodzimy do wzoru na ciśnienie przy niezmiennej objętości:

$$P_t = P_0\left(1+\frac{1}{273}t\right) \quad . \quad . \quad (2)$$

Ułamek $^1/_{273}=0{\cdot}00367$ nazywa się współczynnikiem rozszerzalności, albo współczynnikiem prężności i oznacza się literą $\alpha$. Wyraz znajdujący się w nawiasie $(1+\alpha t)$ nosi nazwę dwumianu rozszerzalności.




Rys. 7. Prawo *Gay-Lussaca* w wykresie.

**Tab. II. — Gęstości i ciężary właściwe pospolitych gazów.**

| Nazwa i wzór*) | $\Delta$ Gęstość wzgl. powietrza | $s$ Ciężar 1 $cm^3$ $t=0^0, p=760\ mm\ (Hg)$ | |
|---|---|---|---|
| Acetylen . . . . $C_2H_2$ | 0·912 | 0·001179 | $g$ |
| Amonjak . . . . $NH_3$ | 0·596 | 0·000771 | „ |
| Argon . . . . . $Ar$ | 1·379 | 0·001783 | „ |
| Azot . . . . . $N_2$ | 0·967 | 0·0012507 | „ |
| Bezw. siarkawy . . $SO_2$ | 2·264 | 0·002927 | „ |
| Bezw. węglowy . . $CO_2$ | 1·529 | 0·001977 | „ |
| Chlor . . . . . $Cl_2$ | 2·486 | 0·003214 | „ |
| Chlorowodór . . . $HCl$ | 1·268 | 0·001639 | „ |
| Etan . . . . . $C_2H_6$ | 1·049 | 0·001356 | „ |
| Etylen . . . . . $C_2H_4$ | 0·975 | 0·001261 | „ |
| Hel . . . . . $He$ | 0·138 | 0·000178 | „ |
| Metan . . . . . $CH_4$ | 0·555 | 0·000717 | „ |
| Powietrze $(20\%\ O_2+80\%\ N_2)$ | 1· — | 0·001293 | „ |
| Ozon . . . . . $O_3$ | 1·624 | 0·002099 | „ |
| Siarkowodór . . . $H_2S$ | 1·191 | 0·001539 | „ |
| Tlen . . . . . $O_2$ | 1·105 | 0·001429 | „ |
| Wodór . . . . . $H_2$ | 0·0695 | 0·00008987 | „ |

*) Wyjaśnienie wzorów chemicznych — p. Rozd: „Zasada Avogadry".

**Zagadnienia:** — Zapomocą tych wzorów, wyrażających prawa Boyle'a i Gay-Lussaca, łatwo rozwiązać np. następujące zagadnienia:

1) *Zadanie:* Obliczyć ciężar tlenu, zawartego we flaszce stalowej o pojemności 10 *l* (litrów) pod ciśnieniem $P = 120$ *atm.* w temperaturze $t = 25^0$.

Rozwiązanie. — Należy przeliczyć tę objętość gazu na objętość w $t = 0^0$ i pod ciśnieniem $P = 1$ *atm.* Oczywista znany być musi ciężar właściwy tlenu, który wynosi $s = 0{\cdot}00143\ g$. Ciężar ciała $q$ równa się ciężarowi właściwemu (ciężarowi 1 $cm^3$), pomnożonemu przez objętość $V$, tj. przez liczbę, wyrażającą ilość $cm^3$ ciała, czyli: $q = s \times V$. Objętość $V_t$ pod ciśnieniem $P = 1$ *atm.* w $t = 25^0$ wyniesie nie 10 *l*, lecz $10 \times 120$, więc $V_t = 1200\ l$ (według prawa Boyle'a). Stąd objętość w $t = 0^0$ według prawa Gay-Lussaca wyniesie:

$$V_0 = \frac{V_t}{(1+0{\cdot}00367 \times 25)} = 1099\ l = 1\,099\,000\ cm^3.$$

A więc ostatecznie na ciężar gazu we flaszce otrzymujemy:

$$q = 0{\cdot}00143 \times 1\,099\,000 = 1571{\cdot}6\ g = 1{\cdot}5716\ kg.$$

2) *Zadanie:* Obliczyć objętość gazu w $t = 20^0$ (oznaczmy ją przez $V_{20}$), jeżeli znamy objętość $V_{15}$ w $t = 15^0$, wynoszącą $V_{15} = 6{\cdot}00\ l$.

Rozwiązanie. — Oznaczmy objętość w $0^0$ przez $V_0$. Ze wzoru (1) na str. 16 wypada:

$$V_{15} = V_0\ (1+0{\cdot}00367 \times 15),$$

a więc:

$$V_0 = \frac{V_{15}}{(1+0{\cdot}00367 \times 15)}.$$

Zaś z tego samego znów wzoru ogólnego (1) przez podstawienie w nim powyższej wartości na $V_0$ otrzymujemy:

$$V_{20} = V_0(1+0{\cdot}00367 \times 20) = V_{15} \times \frac{(1+0{\cdot}00367.20)}{(1+0{\cdot}00367.15)}.$$

W naszym przeto przykładzie liczbowym obliczamy:

$$V_{20} = 6{\cdot}00 \times \frac{(1+0{\cdot}00367.20)}{(1+0{\cdot}00367.15)} = 6{\cdot}16\ l.$$

3) *Zadanie:* Jakie ciśnienie wywierać będzie powietrze, wtłoczone do stalowej flaszki objętości $V = 10\ l$, w $t = 20^0$, jeśli ciężar tego powietrza wynosi 1 *kg*?

Rozwiązanie. — Obliczymy najpierw ciśnienie w $t = 0^0$. Objętość 1 $kg = 1000\ g$ powietrza pod normalnem ciśnieniem $P_0 = 1$ *atm* wyniosłaby oczywista: $(1000 : 0{\cdot}001293)\ cm^3$; ponieważ powietrze to

zajmuje faktycznie objętość 10 $l$ czyli 10 000 $cm^3$, ciśnienie wyniesie nie 1 $atm$, lecz według prawa Boyle'a 10 000 razy mniej, tj:

$$P_0 = \frac{1.1000}{0{\cdot}001293.10000} = 77{\cdot}34\ atm.$$

Stąd w temp. $t = 20^0$, według prawa Gay-Lussaca:

$$P_{20} = 77{\cdot}34 \times (1 + 0{\cdot}00367.20) = 82{\cdot}02\ atm.$$

4) *Zadanie:* Oznaczyć ciężar właściwy gazu $s$ z następujących danych: Objętość zbiornika z gazem, zamkniętym w $t = 18^0$ pod ciśnieniem $P = 741\ mm$, wynosi $V_{18} = 2{\cdot}345\ l$, ciężar zaś gazu $q = 6{\cdot}8303\ g$.

Rozwiązanie: — Ciężar właściwy jest to ciężar 1 $cm^3$ w $t = 0^0$ pod ciśnieniem $P_0 = 760\ mm$. A więc oczywista:

$$s = \frac{q}{V_0}.$$

Do obliczenia $V_0$, tj. objętości, jaką powyżej podane 2·345 $l$ gazu pod ciśnieniem $P_t = 741\ mm$ zajmą w $t = 0^0$ mamy:

$$V_0 = \frac{V_{18}}{(1 + 0{\cdot}00367.18)}.$$

A pod ciśnieniem $P = 760\ mm$:

$$V_0 = \frac{V_{18}}{(1 + 0{\cdot}00367.18)} \times \frac{741}{760},$$

obrachowujemy:

$$V_0 = \frac{2345\ cm^3.741}{(1 + 0{\cdot}00367.18).760} = 2144\ cm^3.$$

Stąd ostatecznie:

$$s = \frac{6{\cdot}8308}{2144} = 0{\cdot}003186\ g.$$

## 2. Ciecze.

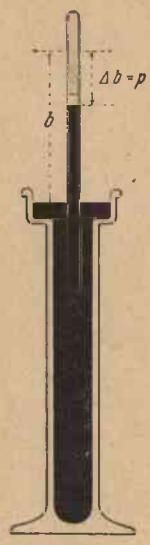
**1. Charakterystyka ogólna.** — Podobnie jak gazy, ciecze nie posiadają też swej własnej postaci, lecz przybierają postać naczynia, w którem się znajdują. W przeciwieństwie natomiast do gazów posiadają dla oznaczonej masy np. 1 $g$ pewną oznaczoną, dla każdej cieczy właściwą jej objętość. Innemi słowy, nie posiadają dążności do nieograniczonego rozszerzania się, która jest znamienna dla gazów. Również jak gazy przenoszą ciecze ciśnienie na nie wywarte bez zmiany we wszystkich kierunkach. Ściśliwość cieczy jest jednak bardzo mała. Woda np. pod ciśnieniem 1000 $kg$ na 1 $cm^2$, czyli około 1000 $atm$, zmniejsza swą objętość zaledwie o 5% (p. str. 26). W porównaniu do gazów ciecze stawiają znaczniejszy opór ruchom, odbywającym się

*

w ich wnętrzu, czyli, jak powiadamy, posiadają znaczne tarcie wewnętrzne. Przez ogrzewanie ciecze rozszerzają się rozmaicie i wogóle w daleko mniejszym stopniu niż gazy, które jak wiadomo (p. str. 16) mają wszystkie jednakową rozszerzalność w myśl prawa Gay-Lussaca.

**2. Krzepnienie cieczy.** — Przez dostateczne obniżenie temperatury ciecze krzepną, zamieniając się na ciała stałe, krystaliczne. — Punkt krzepnięcia jest zależny od zewnętrznego ciśnienia, chociaż ze zmianą ciśnienia zmienia się bardzo nieznacznie. U wody np. zwiększenie ciśnienia o 1 atmosferę powoduje obniżenie punktu krzepnięcia zaledwie o $0{\cdot}0077^0\,C.$ Objętość krzepnącej cieczy przytem się zmienia: przeważnie maleje, w niektórych jednak przypadkach zwiększa się, jak to ma miejsce u wody, która, zmieniając się na lód, powiększa swą objętość o $^1/_{11}$ pierwotnej objętości. Ta właściwość wody ma niezwykle doniosłe znaczenie w życiu przyrody.

**3. Parowanie cieczy.** — Nie mając własnej postaci, ciecze posiadają jednak swobodną powierzchnię. Z powierzchni tej wydzielają parę i to w każdej temperaturze. Jeśli parowanie to odbywa się w przestrzeni zamkniętej szczelnie (np. w zamkniętej próżni), wnet przestrzeń ta zostaje wypełniona parą. Gdy para jest w styczności z cieczą, z której powstała, mamy do czynienia z parą nasyconą. Nasycona para posiada pewną prężność, w wysokim stopniu zależną od temperatury cieczy, lecz dla każdej temperatury ściśle określoną. Jest to prężność pary nasyconej. Prężność ta nie zależy natomiast ani od objętości przestrzeni gazowej, ani też od ilości cieczy (p. Dośw. 1.) — Różne ciecze posiadają różne prężności par nasyconych (p. Dośw. 2.).

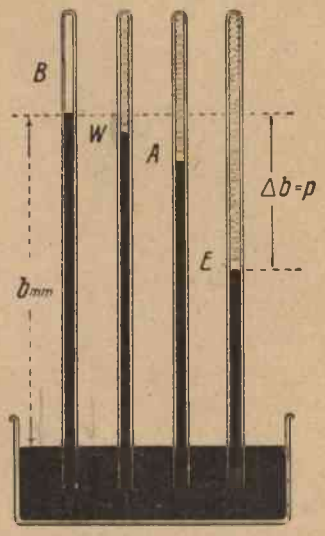



Rys. 8. Para nasycona cieczy, wprowadzonej do próżni barometr., prężnością swą $p$ wywołuje obniżenie słupa rtęci $\Delta b$, a więc: $p = \Delta b$.

Doświadczenia: 1) Wypełnijmy rtęcią około 100 *cm* długą rurkę szklaną i zanurzmy ją otwartym końcem w szerszym walcu, zawierającym rtęć, jak na Rys. 8. — U góry rurki ponad $b = 76$ *cm* wytworzy się próżnia barometryczna, a jej rozmiary zależeć będą od tego, czy głębiej, czy też płyciej zanurzymy rurkę w rtęć. — Wprowadzimy maleńką zakrzywioną na końcu pipetą kilka kropel benzolu pod rtęć do rurki barometrycznej. Benzol jako lżejszy wypłynie w słupie rtęci na wierzch. Wnet opadnie stan barometru poniżej stanu normalnego 76 *cm* i zatrzyma się na wysokości ok. $68{\cdot}5$ *cm*. — Obniżenie barometryczne $\Delta b$ wynosi więc $7{\cdot}5$ *cm*. — Odpowiada

ono sile (prężności $p$) pary nasyconej, która powstała z ciekłego benzolu w próżni. — Przez zagłębianie lub wyciąganie rurki barometrycznej z zbiornika z rtęcią — nie zmienia się wysokość słupka barometrycznego, co świadczy, że ani objętość próżni, ani ilość wprowadzonego benzolu nie stanowią o prężności jego pary nasyconej.

2) Kilka rurek szklanych, długich na 80 do 90 *cm* i z jednego końca zatopionych (p. Rys. 9), wypełniamy rtęcią i, zatkawszy otwory palcem, zanurzamy do wanienki z rtęcią. Otrzymujemy w ten sposób kilka rurek barometrycznych. Zapomocą zgiętej rurki szklanej (pipetki) wprowadzamy teraz nad rtęć w jednym barometrze kilka kropel e t e r u, w drugim — kilka kropel a l k o h o l u, w trzecim — w o d y. Zobaczymy, że słup rtęci w każdym barometrze opadnie rozmaicie i to najwięcej w barometrze z eterem, mniej z alkoholem, najmniej — z wodą. To obniżenie $\Delta b$ wysokości słupa rtęci w rurkach barometrycznych, zawierających nad rtęcią warstewkę cieczy, jest miarą prężności pary nasyconej tych cieczy, a więc pary eteru, alkoholu i wody w temperaturze zwykłej, w której pomiar wykonano. (p. Tab. III).




Rys. 9. Obniżenie barometryczne $\Delta b$ wywołane nasyconemi parami różnych cieczy jest miarą prężności par tych cieczy $p = \Delta b$.

**Tab. III. — Prężność nasyconych par.**

| Temp. | Woda | Alkohol | Eter | Benzol |
|---|---|---|---|---|
| — 20° | $p = 0{\cdot}9\ mm$ | $p = 3{\cdot}3\ mm$ | $p = 63\ mm$ | $p = 5{\cdot}8\ mm$ |
| — 10 | 2·1 | 6·5 | 112 | 14·8 |
| 0° | 4·6 | 12·2 | 185 | 26·6 |
| + 10 | 9·2 | 23·8 | 292 | 45·4 |
| 20 | 17·4 | 44·0 | 442 | 74·7 |
| 30 | 31·6 | 78·1 | 648 | 118·2 |
| 40 | 54·9 | 183·4 | 921 | 181·1 |
| 60 | 148·8 | 350·2 | 1728 | 388·6 |
| 80 | 354·6 | 812 | 2991 | 753·6 |
| 100 | 760·0 *mm* | 1620 *mm* | 4859 *mm* | 1334·0 *mm* |
| 120 | 1491 = 1·96 *atm.* | | | |
| 150 | 3581 = 4·7 „ | | | |
| 200 | 11689 = 15·4 „ | | | |
| 374 | 148200 = 217·5 „ | | | |

**4. Wrzenie.** — Ciecze, które już w zwykłej temperaturze $15^0$—$20^0$ posiadają znaczną prężność pary, nazywamy lotnemi, np. eter, benzyna. Gdy w miarę podnoszenia temperatury prężność pary, wydobywającej się z powierzchni cieczy, dosięgnie wielkości zewnętrznego ciśnienia, natenczas ciecz poczyna zamieniać się w parę nietylko na powierzchni, lecz i w głębi cieczy. We wnętrzu cieczy tworzą się wtedy bańki pary, które nie mogą już być zgniecione przez ciśnienie otaczającego płynu i ciśnienie zewnętrzne powietrza. Jest to stan wrzenia. Im większe jest ciśnienie zewnętrzne, tem oczywiście wyższa jest temperatura wrzenia. Stąd przy oznaczaniu punktów wrzenia należy zawsze podać wielkość ciśnienia, pod którem wrzenie się odbywa. Zwykle odnosimy temperaturę wrzenia do ciśnienia normalnego, tj. do ciśnienia $p = 1\ atm$, czyli $760\ mm$ słupa rtęci $= 1033\ g$ na $1\ cm^2$ powierzchni.

Zagadnienia: — Wykreślić na milimetrowym papierze diagramaty prężności par według tablicy III i oznaczyć stąd punkty wrzenia pod ciśnieniem normalnem $760\ mm$, lub ciśnieniem zmniejszonem np. $150\ mm$, albo zwiększonem np. $900\ mm$ i t. d.

**5. Temperatura krytyczna.** — Jest rzeczą znaną, że wiele pospolitych gazów przez samo tylko ściskanie łatwo przeprowadzić się daje w ciecz — czyli skroplić. Do takich gazów należy np. bezwodnik siarkawy, amonjak, chlor i t. d. — które użyciem nawet niewielkich ciśnień (kilku atmosfer) już w temperaturze zwykłej można łatwo skroplić. — Jest natomiast cały szereg innych gazów, jako to bezwodnik węglowy, etylen, tlen, azot, powietrze i t. d, których w zwykłej temperaturze przez samo ściskanie nie można doprowadzić do skroplenia. *Natterer* stosował np. ciśnienia 2000—3000 *atm* i nie uzyskał skroplenia tych gazów. Tlen i azot długi czas uchodziły przeto za gazy t. zw. trwałe, to znaczy nieskraplalne, ponieważ próbowano je skraplać za pomocą samego tylko ciśnienia. Można jednak i te gazy przeprowadzić w ciecz, jeśli oprócz ściskania zastosowane będzie jednocześnie ich chłodzenie. — Stwierdzono, że stopień ziębienia gazu musi osiągnąć pewną granicę, innemi słowy: istnieć musi pewna graniczna temperatura — dla każdego gazu odmienna — powyżej której żadnym, nawet najwyższym ciśnieniem skroplić gazu niepodobna. Ta najwyższa graniczna temperatura, powyżej której samem tylko ściskaniem, nie można gazu przeprowadzić w ciecz — jest to właśnie jego temperatura krytyczna (*Andrews* 1869 r.). Natomiast poniżej temperatury krytycznej danego gazu skroplenie jest zawsze

możliwe. Ciśnienie, którego wtedy do skroplenia użyć należy, jest tem mniejsze, im większe będzie oziębienie gazu poniżej jego temperatury krytycznej. — W temperaturze krytycznej ciśnienie to osięga najwyższą swą wartość. To najwyższe ciśnienie, które jest wymagane, by już w samej temp. krytycznej gaz mógł być skroplony, jest to ciśnienie krytyczne.

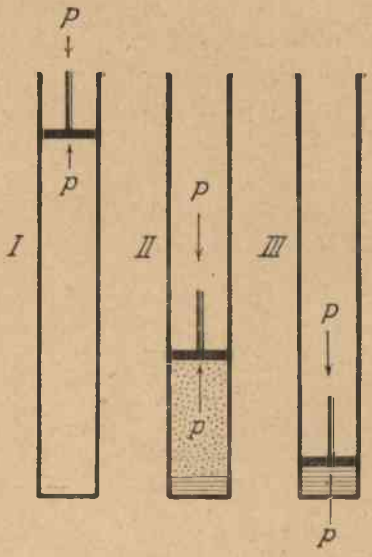
Załączona poniżej Tab. IV, zawiera daty krytyczne najpospolitszych gazów. Widzimy z niej, jak wielkie są różnice w temperaturach krytycznych różnych ciał. — Para wodna, która jak wiadomo skrapla się przez samo tylko użycie odpowiedniego oziębienia pod nieznacznem ciśnieniem (p. Tab. III), może być w temperaturach bliskich jej temp. krytycznej ($t_k = +374^0$) — skroplona dopiero przy użyciu bardzo wielkich ciśnień, dochodzących w samej temp. $+374^0$ — aż do $p_k = 217 \cdot 5\ atm.$ Natomiast powyżej $t_k = +374^0$ — żadnem ciśnieniem niepodobna pary wodnej zamienić na ciekłą wodę. — Powietrze, oziębione w jakikolwiek sposób do $t = -191^0\ C$ — skrapla się pod zwykłem atmosferycznem ciśnieniem, a więc podobnie jak para wodna w $t = +100\ C.$ — Temperatura, w której gaz skrapla się pod zwykłem barom. ciśnieniem, jest to temperatura wrzenia cieczy tego gazu (p. kolumna 4, Tab. IV). — Najtrudniej skraplalnym gazem jest hel, albowiem wymaga on oziębienia aż do $t_k = -268^0$, gdzie już tylko nieznacz. ciśnien. $p_k = 2 \cdot 25\ atm$ skroplić go można.

**Tab. IV. — Stałe krytyczne pospolitych ciał.**

| Nazwa i wzór | Tmp. kryt. $t_k$ = stop. C. | Ciśnienie $p_k = atm.$ | Tmp. wrzenia ($p = 1\ atm.$) |
|---|---|---|---|
| Woda . . . . . $H_2O$ | $+374^0\ C$ | $217 \cdot 5\ atm.$ | $+100^0\ C$ |
| Bezwodnik siarkawy $SO_2$ | $+157^0$ | 78 | $-\ 10 \cdot 1^0$ |
| Chlor . . . . . $Cl_2$ | $+144^0$ | 76 | $-\ 33 \cdot 6^0$ |
| Amonjak . . . . $NH_3$ | $+132^0$ | 112 | $-\ 38 \cdot 5^0$ |
| Siarkowodór . . . $H_2S$ | $+100^0$ | 89 | $-\ 62^0$ |
| Chlorowodór . . . $HCl_2$ | $+\ 51 \cdot 5^0$ | 82 | $-\ 35^0$ |
| Bezwodnik węglowy . $CO_2$ | $+\ 31 \cdot 4^0$ | 73 | |
| Etan . . . . . $C_2H_6$ | $+\ 32^0$ | 49 | $-\ 84^0$ |
| Etylen . . . . . $C_2H_4$ | $+\ 9 \cdot 5^0$ | 51 | $-103^0$ |
| Metan . . . . . $CH_4$ | $-\ 83^0$ | 46 | $-164^0$ |
| Tlen . . . . . $O_2$ | $-118^0$ | 49 | $-181 \cdot 5^0$ |
| Powietrze ($^1/_5 O_2 + {}^4/_5 N_2$) | $-141^0$ | 32 | $-191^0$ |
| Azot . . . . . $N_2$ | $-145^0$ | 34 | $-194 \cdot 5^0$ |
| Wodór . . . . . $H_2$ | $-240^0$ | 13 | $-253^0$ |
| Hel . . . . . $Ne$ | $-268^0$ | 2 25 | $-269\ 7^0$ |

**6. Rola ciśnienia i temperatury w procesie skraplania.** — W poprzedzającym ustępie poznaliśmy ogólne warunki, które muszą być spełnione, aby gaz dał się skroplić. Stwierdziliśmy, że możność skroplenia gazu zależy od dwu zasadniczych czynników: 1) ciśnienia i 2) temperatury. — Rozważmy obecnie, jaka jest rola w procesie skraplania każdego z tych czynników zosobna. Doprowadzi to nas do bardziej dokładnego zrozumienia, czem jest temperatura krytyczna.

1. *Wpływ ciśnienia.* — Chcąc poznać wpływ samego tylko ciśnienia na przebieg procesu skraplania, należy skraplanie przeprowadzać w stałej temperaturze: $t = const.$ W tym celu wyobraźmy sobie w następujący sposób pomyślane doświadczenie.




Rys. 10. Skraplanie gazu w stałej temp: I — stan pary nienasyconej (1 faza gazowa): II — stan pary nasyconej i cieczy (2 fazy: gazowa i ciekła); III — stan samej tylko cieczy (1 faza ciekła).

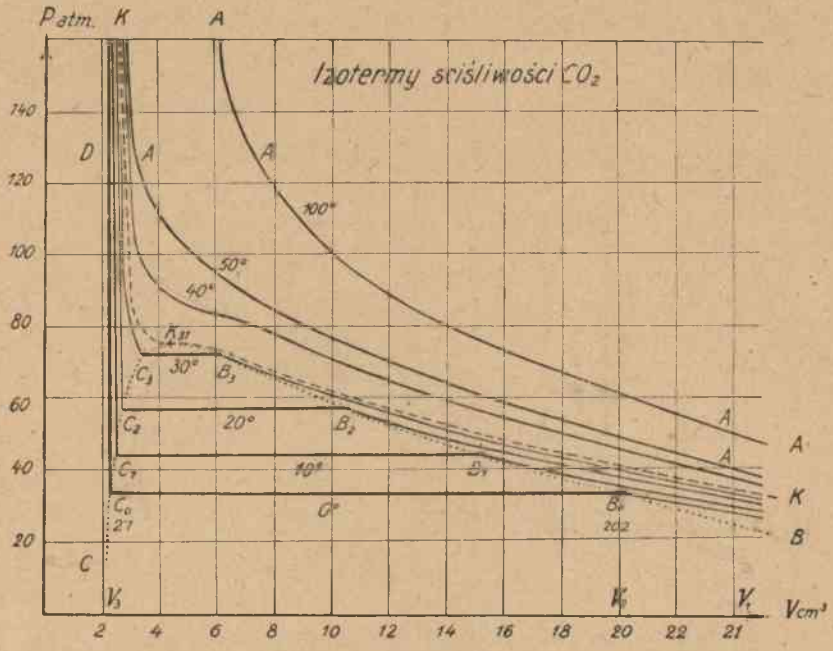
Niech za przyrząd do stłaczania gazu służy dostatecznie wytrzymały na ciśnienie prosty walec, opatrzony szczelnie chodzącym w nim tłokiem, jak na Rys. 10. Przypuśćmy, że w walcu takim o dowolnej objętości, np. $V_0 = 1000\ cm^3$ mamy zamknięty gazowy bezwodnik węglowy, w ilości $q = 1\ g$, przy początkowym ciśnieniu $P_0 = 1\ atm$ i stałej temperaturze $t = 0^0$.

W stanie równowagi prężność zamkniętego gazu $p_0$ musi być równa zewnętrznemu ciśnieniu $P_0$, więc: $p_0 = P_0 = 1\ atm$. Zwiększając początkowe ciśnienie $P_0 = 1\ atm$ na $P_1 > P_0$, powodujemy przesunięcie tłoka do wnętrza walca, a więc gaz ulega ściskaniu. Równocześnie jednak wzrasta przeciwdziałanie, t. j. prężność stłaczanego gazu z $p_0 = 1\ atm$ na $p_1 > p_0$. Ten wzrost prężności gazu spowodowany zmniejszeniem jego objętości wyraża nam prawo Boyle'a-Mariotte'a: $p.v = const$, a więc na odpowiedniem wykresie (Rys. 11) przedstawia się jako część krzywej, znanej nam już z Rys. 5, a obecnie na Rys. 11 reprezentowanej odcinkiem do punktu $B_0$. Jest to stan, odpowiadający własnościom pary nienasyconej. Oznaczmy go jako stan I.

Odcinek $BB_0$ obejmuje sobą przebieg ściskania gazu tak długo, aż nie wystąpi moment, gdzie przy dalszem stłaczaniu siła sprężysta gazu $p_1$ przestanie się zwiększać i osięgnie wartość dajmy na to $p_2$. W momencie tym, odpowiadającym objętości $V_2$ i zewnętrznemu ciśnieniu $P_2$ — pojawiają się pierwsze kropelki cieczy. Jest to właśnie

początek przejścia gazu ze stanu pary nienasyconej w stan pary nasyconej. — Oznaczmy go jako stan II. — Mamy więc obecnie jednocześnie obok siebie — parę i ciecz, czyli jak przyjęto oznaczać: fazę ciekłą i fazę gazową tego samego ciała (p. str. 31), gdy poprzednio istniała tylko jego faza gazowa. W tym sposobie oznaczania skroplenie gazu jest przejściem z jednofazowego (gazowego) układu w układ dwufazowy: gaz — ciecz.

Dalsze ściskanie ciała, istniejącego już w stanie 2 faz: gaz — ciecz, będzie już tylko powiększaniem objętości fazy ciekłej kosztem fazy gazowej. Sam proces ściskania odbywać się musi przy użyciu




Rys. 11. Przebieg skraplania gazu w wykresie rzędnych: $P$ — ciśnienia, $V$ objętości. Odcinki $BB_0$; $BB_1$; $BB_2$ — reprezentują ściskanie pary nienasyconej; $B_0C_0$; $B_1C_1$ i t. d. — pary nasyconej; $C_0D$; $C_1D$; $C_2D$ i t. d. — samej tylko cieczy.

tylko minimalnej nadwyżki zewnętrznego ciśnienia $P_2$ ponad stałą prężność pary nasyconej $p_2$, albowiem para nasycona, jak wiemy (p. str. 21), w stałej temperaturze ma zawsze tą samą prężność $p = const.$ A więc w warunkach: $P_2 > p_2 = const$ będzie proces skraplania posuwał się naprzód. Na wykresie (Rys. 11) przebieg skraplania będzie odpowiadał poziomej prostej $B_0C_0$. Koniec tego okresu nastąpi w punkcie $C_0$, gdzie para nasycona całkowicie zamieni się na ciecz. Jest to więc moment zupełnego zaniku fazy gazowej, a więc przejście układu ze stanu 2-fazowego (para - ciecz) w układ 1-fazowy (ciecz). W tym końcowym punkcie $C_0$ ciśnienie zewnętrzne $P_2$ i prężność wewnętrzna $p_2$ zachowują stale poprzednią wartość, tj. tę samą

jak w punkcie początkowym $B_0$. Natomiast objętość zajmowana przez samą tylko ciecz spadnie do wielkości, reprezentowanej odciętą $V_3$. Wartość jej, np. w rozważanem przykładzie, wyniesie (p. wykres) $V_3 = 2 \cdot 13\ cm^3$, jako objętość $1\ g$ ciekłego bezwodnika węglowego.

Gdybyśmy teraz, gdy powierzchnia tłoka (Rys. 10, stan III) styka się bezpośrednio z powierzchnią cieczy, próbowali dalej zwiększać ciśnienie $P_3$, spowodowałoby to jedynie ściskanie samej cieczy. Odtąd przeciwdziałającą siłą byłaby wyłącznie sprężystość samej cieczy, a ta jest jak wiadomo bardzo znaczna, ponieważ ciecze są naogół bardzo mało ściśliwe*), a nadto wykazują znaczne indywidualne różnice ściśliwości. Zmiana więc w objętości ściskanej cieczy pod wpływem nawet bardzo znacznych ciśnień jest naogół bardzo nieznaczna. Stąd widoczna, że dalszy przebieg krzywej ściśliwości od chwili zaniku fazy gazowej $C$ przedstawi się w wykresie krzywę idącą stromo do góry (krzywe $CD$) i zbliżającą się niezmiernie powoli ku osi ciśnień $P$.

W powyższy sposób metodą wykresową odtworzona została kolejność zmian, jakie przeszedł bezwodnik węglowy podczas przebiegu ściskania w temp. stałej $t = 0^0\ C$, począwszy od objętości $V_0 = 1000\ cm^3$ i $P_0 = 1\ atm$, aż do $V_3 < 2\ 13\ cm^2$ i $P_3$ zwyż 30 $atm$. Otrzymany wykres wyróżnia nam odrazu 3 odcinki: $A_0B_0$ — faza gazowa; $B_0C_0$ — faza ciekła i gazowa; $C_0D_0$ — faza ciekła. Całość przebiegu — nosi nazwę „izotermy ściśliwości“.

2. *Wpływ temperatury.* — Jeśli podobnie jak poprzednio — dla $t = 0^0$, wykreślimy przebieg ściskania gazowego bezwodnika $CO_2$ dla innych temperatur. np. $10^0$, $20^0$, $30^0$, $50^0$, $100^0$ i otrzymane izotermy ściśliwości wyrysujemy na tej samej co poprzednio siatce wykresowej — to otrzymane izotermy dadzą nam obraz, który przedstawia Rys. 11 w całości. Rozpatrując na diagramacie tym oddzielne izotermy, odrazu spostrzegamy, że ze wzrostem temperatury od $0^0$ do $30^0$ odcinek $C_0D_0$, odpowiadający współistnieniu cieczy i jej pary nasyconej, staje się coraz krótszy i wreszcie dla izotermy $t = 31^0$ całkowicie zanika. Znaczenie tego faktu jest widoczne: zanik odcinka reprezentującego stałą prężność pary nasyconej ($p = const$), podlegającej postępowemu skropleniu świadczy, że w tej temp. $t = 31^0$ nie ma widocznej granicy pomiędzy cieczą a jej parą nasyconą, którą reprezentuje wolna powierzchnia cieczy. Ściskany w tej, a tak samo w każdej innej wyższej od $31^0$ temperaturze — bezwodnik gazowy,

*) Ściśliwością ciała nazywamy zmniejszenie jednostki jego objętości, wywołane zwiększeniem ciśnienia o $1\ atm$. Jeśli np. ciśnienie $P\ atm$ wywołuje zmniejszenie objętości $V_1$ na $V_2$, to ściśliwość oblicza się ze wzoru: $\beta = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_1 - V_2}{P}$. Zależy ona w wysokim stopniu od natury ciała, a także od temperatury. Średnio dla lżejszych cieczy w $t = 20^0$ waha się ściśliwość $\beta$ w granicach: $0 \cdot 001 — 0 \cdot 1\%$. Wynosi ona np: dla rtęci $= 0 \cdot 0038\%$, dla wody $= 0 \cdot 0046\%$, dla ciekłego bezwodnika węglowego $= 0 \cdot 10\%$, i t. p. Słowem ściśliwość cieczy w przeciwieństwie do gazów jest bardzo mała i niejednostajna.

nie da się więc przeprowadzić w stan ciekły, nie może bowiem wytworzyć się już para nasycona. Temp. 31° jest więc dla bezwodnika $CO_2$ temperaturą graniczną, powyżej której żadnem ciśnieniem niepodobna gazu tego skroplić. Jest to więc jego temperatura krytyczna (*Andrews* 1869 r.). Ciśnienie, jakie temperaturze tej odpowiada, jest to ciśnienie krytyczne. Z powyższego wykresu odczytujemy, że dla bezwodnika węglowego ciśnienie krytyczne wynosi $p_k = 71\ atm.$

Opisany przebieg procesu skraplaniu bezwodnika węglowego — jest jakościowo wspólny wszystkim ciałom, istniejącym w stanie gazowym. Natomiast ilościowo każdemu z nich odpowiadają inne wartości ciśnień, wyznaczających izotermy ściśliwości. Stąd też i izoterma krytyczna i przynależna do niej temperatura krytyczna jest dla różnych gazów różna (p. Tab. IV).

**7. Temperatura bezwzględna.** — Omawiając prawo Gay-Lussaca, nie uwzględniliśmy jeszcze pewnego, bardzo doniosłego wniosku, który prowadzi do określenia, co to jest tak zwane absolutne zero temperatury. Wzór wyrażający ciśnienie gazu w zależności od temperatury:

$$P_t = P_0 \times \left(1 + \frac{1}{273} t\right)$$

daje się bowiem również przedstawić w postaci:

$$P_t = P_0 \times \left(\frac{273 + t}{273}\right) = \frac{P_0}{273} \cdot (273 + t)$$

gdzie $t$ jest temperaturą w stopniach Celsiusa, rachowaną od $0^0\ C$, to jest od punktu krzepnięcia czystej wody. Jeżeli umówimy się rachować temperaturę od $-\ 273^0\ C$ poniżej zera, natenczas $(273+t)$ będzie ilością stopni, rachowaną od $-\ 273^0\ C$. Oznaczamy ją zwykłą literą $T$ i nazywamy temperaturą bezwzględną. Piszemy przeto: $(273+t) = T$. W skali tej np. temperatura $t = 25^0\ C$ wyrazi się liczbą $T = 273 + 25 = 298^0$. Możemy więc powyższy wzór na $P_t$ wyrazić w temp. bezwzględnej jako:

$$P_T = \frac{P_0}{273} \times T.$$

Stąd odczytujemy, że prężność gazu $P_T$ jest proporcjonalna do $T$, tj. do temperatury bezwzględnej i widzimy, że dla $T = 0$, tj. dla temperatury $t = -\ 273^0\ C$, prężność $P_T$ musi się równać zeru. Innemi słowy gaz w temperaturze $-\ 273^0\ C$ nie posiada wcale prężności. Temperaturę tę nazywamy absolutnem zerem: $T = 0^0 = -\ 273^0\ C$.

## 3. Ciała stałe.

**1. Charakterystyka ogólna.** — Poniżej punktu krzepnięcia ciecze zamieniają się na ciała stałe. Ciała stałe posiadają nietylko, podobnie jak ciecze, stałą w stałych warunkach temperatury i ciśnienia objętość, ale również określony zawsze kształt. Zmianie objętości lub kształtu stawiają jeszcze większy opór, niż ciecze. Są one w większym lub mniejszym stopniu sprężyste i to nietylko co do objętości, lecz i co do postaci. Wywarte na nie ciśnienie przenoszą tylko w tym kierunku, w jakim to ciśnienie działa. Ciała stałe, chemicznie jednorodne, występują bądź w postaciach geometrycznych (kryształach), których budowę i własności rozpatruje oddzielna nauka zwana krystalografją, bądź też nie posiadają form i własności krystalicznych i wtedy nazywamy je bezpostaciowemi (amorfnemi).

**2. Topnienie i parowanie ciał stałych.** — Przez ogrzewanie ciała krystaliczne w pewnej określonej temperaturze, zwanej temperaturą topnienia, zamieniają się na ciecze. Odwrotnie w tej samej temperaturze i pod tem samem ciśnieniem powstała ciecz może krzepnąć. Zależeć to będzie od tego, czy dodajemy ciepła, czy też ciepło odbieramy. — Podobnie jak ciecze, ciała stałe mogą parować (np. jod, kamfora i t. d.), posiadają więc pewną prężność pary. Jest ona jednak w zwykłej temperaturze u większości ciał stałych bardzo mała. Lód np. w temperaturze $-10^0$ posiada zaledwie prężność pary $p = 2{\cdot}15\,mm$ słupa rtęci, a w $0^0$ $p = 4{\cdot}57\,mm$. Benzol stały ma prężność pary nieco większą i tak w $0^0$ ma $p = 24{\cdot}6\,mm$, topi się zaś w $t = 5{\cdot}6^0$ i ma tu $p = 36{\cdot}1\,mm$ (p. Tab. III. str. 21). W niektórych jednak przypadkach ciała stałe nawet w stosunkowo niskiej temperaturze posiadają znaczniejszą prężność pary, np. siarka, jod w temperaturach niższych od ich punktu topnienia łatwo parują, nie zamieniając się przedtem na ciecz. Mówimy wtedy, że ciało sublimuje (przestala się). Oczywista, że ciała stałe nie mogą nigdy wrzeć, mogą bowiem wydzielać parę jedynie ze swej wolnej powierzchni.

**3. Zmiany cieplne przy topnieniu i parowaniu.** — Ciała stałe, zamieniając się na ciecz, pochłaniają ciepło. Ciepło to, obrachowane na $1\,g$ masy topiącego się ciała, nazywamy ciepłem topnienia, jak to wskazują przykłady zawarte w Tab. V. Również i przejście ciała stałego lub płynnego w parę zużywa ciepło. Ciepło to nazywamy ciepłem parowania. Oczywista, że odwrotnie para, za-

mieniając się na ciecz, wydziela takąż samą ilość ciepła. Różne ciała posiadają różne ciepła topnienia i ciepła parowania, które jednak w ogromnej większości przypadków są mniejsze od odpowiednich wielkości dla wody.

**Tabl. V. — Ciepła topnienia i parowania.**
**Obniżenia drobinowe punktów krzepnienia i wrzenia*).**
(Stałe: kryoskopji $E_k$ i ebuljoskopji $E_b$).

| Ciało | Temp. krzep. $t_k{}^0$ | Ciepło topn. 1 $g$ $w=kal.$ | Stała kryosk. $E_k$ | Tp. wrz. przy 1 $atm$ $t_w{}^0$ | Ciepło parow 1 $g$ $l=kal.$ | Stała ebuljosk. $E_b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Woda . . . . | 0° | 79·7 | —1·86° | 100° | 536 | +0·52° |
| „ . . . . | — | — | — | 0° | 606·5 | — |
| Alkohol etylowy | —114° | — | — | 78·4° | 207 | +1·20° |
| „ metylowy | — 97° | — | — | 67° | 267·5 | +0·84° |
| Benzol . . . | 5·5° | 30·9 | —5·12° | 80·2° | 94·9 | +2·57° |
| Eter . . . . | —117° | 27·0 | —1·79° | 35·6° | 88·4 | +2·16° |
| Siarka . . . | 114·5° | 9·4 | —21·3° | 444·5° | 362 | +15·76° |
| Ołów . . . . | 325° | 5·9 | — | — | — | — |
| Rtęć . . . . | — 39° | 2·8 | — | 357° | 67·8 | +11·4° |

**4. Przechłodzenie cieczy.** — Przy ochładzaniu cieczy, szczególniej powolnem, zdarza się często, iż ciecz oziębiona nawet poniżej swego punktu krzepnięcia, nie ścina się w krystaliczną masę, nie przechodzi, jak powiadamy, z fazy ciekłej w fazę stałą. Jest to bardzo pospolite zjawisko, zwane przechłodzeniem. Stan cieczy przechłodzonej nie jest jednak normalny. Wystarczy przechłodzoną ciecz zetknąć tylko z najdrobniejszą ilością jej macierzystego kryształu, by spowodować skrzepnięcie całej fazy ciekłej. Niektóre ciała dają się przechłodzić bardzo łatwo, na wiele stopni poniżej ich punktu krzepnięcia, np. bezwodny kwas octowy, inne zaś wytrzymują tylko nieznaczne przechłodzenia. Gdy ciecz przechłodzona po „zaszczepieniu“ kryształkiem jej ciała stałego — zaczyna krzepnąć, temperatura całej masy krzepnącej wskutek wydzielanego ciepła (topnienia) natychmiast podnosi się i osiąga stały, właściwy danemu ciału, punkt topnienia.

Doświadczenia: 1) Kwas octowy bezwodny, tak jak przychodzi z fabryki w flaszce szczelnie opakowanej, jest w letniej porze ciałem ciekłem. Po ochłodzeniu — przez wstawienie flaszki w zimną

*) Objaśnienie kolumn $E_k$ i $E_b$ p. str. 63 i n.

wodę — łatwo można w całej masie cieczy spowodować raptowną krystalizację, najlepiej przez wprowadzenie do niej na pręciku szklanym drobnych ilości krystalicznego kwasu. Zjawisko krystalizacji w tym przypadku jest bardzo efektowne: z łatwością obserwować można, jak krystalizacja rozchodzi się z punktów „zaszczepienia“ po całej masie cieczy. Termometr, wstawiony wtedy w ciecz, wykazuje $t_t = 16 \cdot 5^0$. Jest to temperatura topnienia bezwodnego kwasu octowego.

2) Sól, zwana tiosiarczanem sodowym, używana w fotografji jako t. zw. utrwalacz, stopiona w próbówce (przez zanurzenie w gorącej wodzie $t_t > 48^0$), łatwo się przechładza, o ile jest chroniona zatyczką z waty od pyłów stałego tiosiarczanu, unoszących się w powietrzu laboratoryjnem. Po usunięciu zatyczki najczęściej krzepnie samorzutnie; w razie potrzeby należy ją „zaszczepić“ kilkoma drobnemi kryształkami.

**5. Ciało stałe, jego ciecz i para.** — 1. *Warunki ogólne,* określające stany skupienia. — Zjawiska topnienia ciał stałych, krzepnięcia cieczy, kondensacji par i skraplania gazów — wszystkie zależnie od warunku temperatury i ciśnienia — świadczą wymownie, że zaliczenie jakiegoś ciała do gazów, cieczy lub ciał stałych jest przypadkowe i odnosi się przeważnie do tego, w jakim stanie skupienia występuje to ciało pod zwykłem ciśnieniem atmosferycznem w temperaturze ok. $15^0\,C$. W atmosferze, mającej np. stokilkadziesiąt stopni, siarka byłaby ciałem ciekłem, a woda istniałaby normalnie jako para; tworzenie się lodu byłoby zjawiskiem równie sztucznem i pozornie dziwnem, jak obecnie wydaje nam się skroplone powietrze. W wysokich temperaturach, otrzymywanych w piecu elektrycznym (p. niż.) można stopić i nawet przedystylować metale: np. miedź, cynk, srebro, i t. d. Nie należy jednak stąd wyprowadzać wniosku, iż każde ciało można zawsze, zależnie od temperatury i ciśnienia, otrzymać w stanie stałym, ciekłym lub gazowym; doświadczenie poucza bowiem, że wiele ciał złożonych nie wytrzymuje takich zmian, ponieważ przytem ulega rozkładowi. Tlenku rtęci np. nie można stopić, bo ciało to rozkłada się na tlen i rtęć (p. w. str. 5).

Jest jednak wielka ilość ciał złożonych, które w zależności od warunków temp. i ciśnienia istnieć mogą w każdym z 3 rodzajów skupienia materji. Takiemi ciałami winny być i są w rzeczywistości — wszystkie ciała proste, czyli pierwiastki.

Zachodzi pytanie, czy nie można ze szczegółowych własności ciał takich wyprowadzić ogólnego schematu, za pomocą które dałoby się przewidzieć: 1) w jakich warunkach temperatur i ciśnień — te przemiany stanów skupienia, dla danego ciała zachodzić muszą, 2) kiedy jest możliwe współistnienie kilku stanów skupienia naraz, np. cieczy obok kryształu, lub pary obok cieczy. Odpowiedź na te pytania da nam t. zw. schemat (wykres) faz, tj. wykres krzywych, reprezentujących dla danego ciała zależność ciśnień (prężności par) w stanie gazowym, ciekłym i stałym od zmian temperatury. — Pod nazwą

„faza“ rozumieć będziemy przestrzeń jednostajnie wypełnioną materją bez względu na wielkość tej przestrzeni i na stan skupienia materji. A więc rozróżniać należy 3 rodzaje faz: faza stała (kryształ), faza ciekła i faza gazowa. Fazy, które reprezentują w danych warunkach jakieś ciało, stanowią „układ faz.“ Np. woda i jej nasycona para stanowią 2-fazowy układ; nienasycona para wodna — 1-fazowy układ i t. d.

Wykreślmy więc taki schemat faz, np. — dla benzolu — na podstawie doświadczalnie zmierzonych dla ciała tego wartości, któremi są: prężności par nasyconych ciekłego i krystalicznego benzolu (p. Tab. VI.) oraz zmiana punktu topliwości — w zależności od temperatury. W ten sposób powstanie wykres, który wyobraża Rys. 12.

Krzywa tego wykresu faz reprezentuje: *BC* — przebieg prężności nasyconej pary ciekłego benzolu; *AB* — benzolu krystalicznego; *A'B* — przechłodzonego ciekłego benzolu; *BD* — przesunięcie punktu topliwości.

**Tab. VI. — Prężność par benzolu.**

| Prężność par: | 0° | 2° | 4° | 5·6° tmp. top. | 10° | 20° | 30° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzolu kryszt. $p_1$ w *mm (Hg)* | 24·6 | 28·2 | 32·3 | 36·1 | — | — | — |
| Benzolu cieczy $p_2$ w *mm (Hg)* | 26·6 | 29·6 | 33·1 | 36·1 | 45·4 | 74·7 | 118·1 |

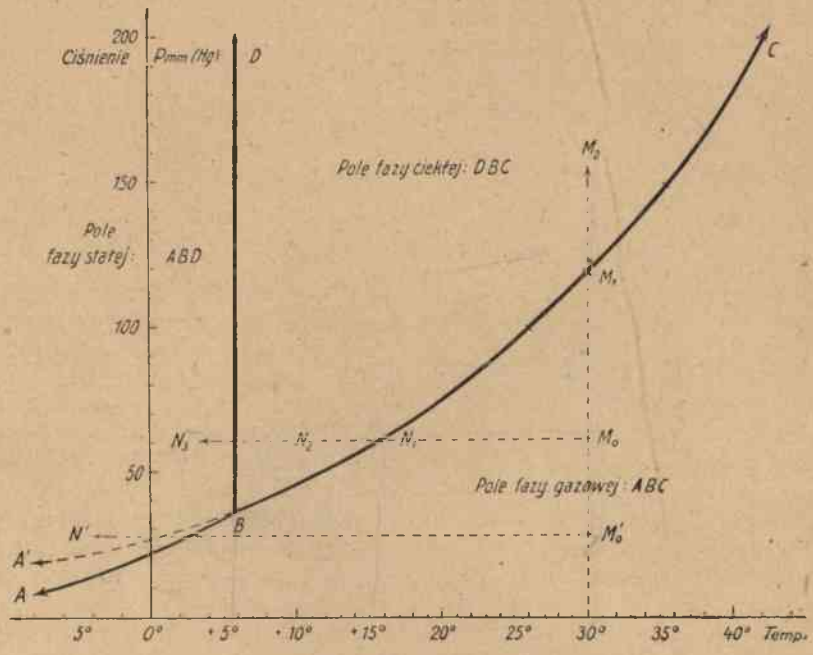
2. ***Wpływ ciśnienia*** na zmiany (przesunięcia) faz, przy zachowaniu stałej temperatury: $t = const$.

1) *Faza gazowa.* — Za punkt wyjścia rozważania naszego na tle powyższego schematu faz obierzmy temp. stałą $t = 30^0$ i początkowe ciśn. $p = 60$ *mm (Hg)*. W tych warunkach para benzolu jest parą nienasyconą (p. Tab. VI. por. Rys. 10, stan I). Warunki te reprezentuje na wykresie punkt $M_0$. Leży on w polu ograniczonem osią temperatur i krzywemi *AB* i *BC*.

Każdy inny punkt, leżący w polu poniżej krzywych *AB* i *BC* będzie również odpowiadał parze nienasyconej. Pole wykresu takiego, zawarte pomiędzy temi krzywemi a osią temperatur — będzie więc wyłącznie polem pary nienasyconej, czyli polem fazy gazowej. Dopóki wartości $p$ i $t$ nie osięgną granicznych wartości tego pola, tj. wartości odpowiadających krzywym *AB* i *BC*, dopóty benzol istnieje w stanie jednej tylko fazy, — fazy gazowej. W obszarze tego pola (fazy gazowej) stan gazu opisują prawa *Boyle'a-Mariotte'a*: $pv = const$ oraz *Gay-Lussaca*: $p_t = p_0(1 + \alpha t)$.

2) *Faza gazowa i ciekła.* — Ściskając parę nienasyconą bez zmiany temperatury, tj. w warunku $t = const$ (np. $30^0$) — co osiągamy przez podniesienie zewnętrznego ciśnienia (p. Rys. 10, stan I) — napotykamy na coraz to większe przeciwdziałanie gazu. Działanie

to odpowiada na wykresie — posuwaniu się po pionowej prostej $M_0M_1$, aż do natrafienia na punkt graniczny $M_1$. W punkcie tym para staje się nasyconą (p. Rys. 10, stan II), pojawia się więc ciecz, czyli nowa faza — faza ciekła. Wartość ciśnienia, równa prężności pary $p_n$, w punkcie tym osięga graniczną wartość, odpowiadającą




Rys. 12. Diagramat faz benzolu: Zależność prężności pary nasyconej $p$ od temp. $t$ odtwarzają krzywe: $AB$ — krystalicznego benzolu; $A'B$ — przechłodzonej cieczy; $BC$ — ciekłego benzolu powyżej punktu topliwości $B$, odpow. $t = +5{\cdot}6°$; $BD$ — zmianę temp. krzepnięcia pod ciśnieniem.

współistnieniu obu faz: fazy ciekłej i gazowej. Dalsze stłaczanie pary, które odtąd jest parą nasyconą, nie będzie już wymagać użycia coraz to wyższego ciśnienia zewnętrznego, gdyż opór stawiany przez parę nasyconą, tj. jej prężność $p_n$ jest od tej chwili niezmienna: $p_n = const.$ Nieznaczną przeto stałą nadwyżką ciśnienia zewnętrznego $P$ ponad $p_n$ możemy tłok cylindra, zawierającego parę nasyconą i jej ciecz, sprowadzić do styku z warstwą cieczy (p. Rys. 10, stan III), czyli uzyskać zupełny zanik fazy gazowej.

3) *Faza ciekła.* — Będzie to stan, w którym istnieć będzie sama tylko faza ciekła. Od tej chwili ciśnienie zewnętrzne $P$ musi być wydatnie podniesione, wtedy bowiem siłą przeciwdziałającą ściskaniu będzie sprężysta siła samej już cieczy $p_c$. Ponieważ ciecze naogół są bardzo mało ściśliwe (p. odnośnik str. 26), więc zmniejszenie objętości cieczy — nawet stosunkowo bardzo nieznaczne — wymagać będzie użycia ogromnego ciśnienia. Na wykresie naszym to ściskanie

samej cieczy odpowiadać będzie posuwaniu się dalszemu po prostej $M_0M_1$ w obręb pola fazy ciekłej np. do punktu $M_2$. Ten obszar fazy ciekłej — ograniczony jest krzywemi $BC$ i $BD$. W polu fazy ciekłej nie obowiązują już ogólne prawa pary nienasyconej: $pv = const$ oraz pary nasyconej: $p = const$, lecz odrębne dla różnych cieczy wartości ich siły sprężystej.

3. *Wpływ temperatury* na zmiany (przesunięcia) faz, przy zachowaniu niezmiennego ciśnienia: $P = const$.

4) *Faza ciekła a faza stała.* — Opisane powyżej zupełne przejście pary nienasyconej w ciecz, w niezmiennej temperaturze: $t = const$, osiągnęliśmy wyłącznie zmianą zewnętrznego ciśnienia $P$. — Z diagramatu faz wywnioskować łatwo, że do analogicznych przesunięć w układzie faz dojść można i inną drogą, a mianowicie zmianą temperatury przy zachowaniu niezmiennego ciśnienia zewnętrznego: $P = const$. Wtedy z rozważanego punktu wyjścia, np. tego samego co poprzednio punktu $M_0$, stosując oziębianie nienasyconej pary benzolu pod ciśnieniem niezmiennym $P = 60$ *mm (Hg)*, — posuwać się będziemy po poziomej prostej $M_0N_1$ aż natrafimy na zetknięcie się jej z krzywą pary nasyconej $BC$ w punkcie $N_1$. Będzie to punkt, odpowiadający współistnieniu 2 faz: ciekłej i gazowej. — Stosując dalej obniżenie temperatury przy zachowaniu wciąż niezmiennego początkowego ciśnienia $P = 60$ *mm (Hg)*, — wchodzimy w obszar samej tylko fazy ciekłej, do którego należy np. punkt $N_2$, poczem przekraczając krzywę $BD$, — natrafiamy na obszar pola fazy stałej. Obszar ten ograniczają krzywe $AB$ i $BD$. — W polu samej fazy stałej zależność temperatury $t$ od ciśnienia $P$ — przedstawia się znów odmiennie. Ciała stałe mają bowiem inną ściśliwość, niż cieczy, z których powstają przez krystalizację. Na ogół są one jeszcze mniej ściśliwe, niż ich ciecze (p. odnośnik, str. 26).

5) *Faza gazowa a faza stała.* — Nie trudno przewidzieć również, że gdyby punkt wyjściowy $M_0$, dla nienasyconej pary benzolu o $t = 30^0$, nie odpowiadał ciśnieniu $P = 60$ *mm (Hg)*, lecz np. ciśnieniu $P = 28$ *mm*, — wtedy przez proste oziębianie tej pary nie natrafilibyśmy na krzywę $BC$, lecz na krzywę $AB$, mianowicie w punkcie $N_1'$. Byłoby to przejście z nienasyconej pary benzolu w nasyconą parę krystalicznego benzolu, czyli przejście bezpośrednie z fazy gazowej w fazę stałą. Takim jest np. zjawisko osiadania szronu, wytwarzającego się z pary atmosferycznej przy oziębieniu powietrza poniżej $0^0$, jakie często obserwujemy porą zimową.

6) *Punkt wrzenia cieczy.* — Co do punktu wrzenia, które jak wiadomo występuje w temperaturze (p. str. 22), gdzie prężność $p$ pary nasyconej przyzwycięża siły zewnętrznego ciśnienia $P$, — rozważanie diagramatu faz daje nam odrazu odpowiedź. W tym celu na wykresie faz danego ciała (np. na diagramacie benzolu) przeprowadzamy poziomą prostą, wychodzącą z punktu ciśnienia $P$ na wysokości danego ciśnienia. Przecięcie jej z krzywą prężności pary



BIBLIOTEKA UMCS LUBLIN

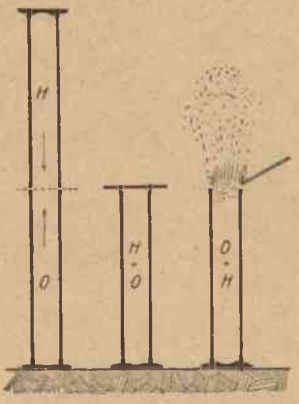
nasyconej $BC$ — wskazuje nam odrazu punkt, odpowiadający temperaturze wrzenia pod tym ciśnieniem. A więc np. dla benzolu odczytujemy z wykresu, że ciśnieniu $P = 100\ mm$ odpowiada temp. wrzenia $t = 26^0$, a ciśnieniu $P = 150\ mm$, temp. $t = 35^0$ i t. d.

7) *Współistnienie faz.* — Warunki współistnienia 2 faz określiliśmy poprzednio. W wykresie faz reprezentują je krzywe prężności par: $AB$ — fazy stałej; $BC$ — ciekłej, oraz krzywa $BD$ — wyznaczająca temperaturę topnienia pod danem ciśnieniem. Tylko w warunkach ciśnienia i temperatury, którym odpowiada dany punkt rozważanej krzywej, mogą istnieć obok siebie 2 fazy, np. ciecz lub kryształ i jego para, albo ciecz i kryształ. Natomiast każdy punkt pól odgraniczonych powyższemi krzywemi, a więc pól $ABD$, $DBC$ i $ABC$ — reprezentuje wielkość ciśnienia i temperatury, w której istnieje wyłącznie tylko 1 faza.

8) *Punkt topnienia.* — Dla istnienia obok siebie jednocześnie trzech faz, tj. stałego ciała, jego cieczy i pary nasyconej może być tylko jedyna wielkość temperatury i ciśnienia, reprezentowana przez punkt $B$. Jest to właśnie punkt topnienia. Po usunięciu fazy gazowej przez ściskanie, przewyższające prężność pary w tym punkcie, temperatura topnienia ulega przesunięciu, wskazanemu przez linję $BD$. Zmiany temperatury topnienia od zewnętrznego ciśnienia są jednak naogół bardzo małe. Dla benzolu np, podobnie jak dla wody, wynoszą zaledwie setną część stopnia na 1 *atm*. Bieg linji topliwości $BD$ nieznacznie tylko odchyla się od kierunku osi ciśnień w skali diagramatu, wyobrażonej na Rys. 12. Z wzrostem ciśnień punkt topnienia obniża się (jak u wody), albo rośnie (jak u benzolu).

## 4. Zjawiska dyfuzji.

**1. Dyfuzja w gazach.** — W opisie własności gazów pominęliśmy jedną bardzo znamienną cechę ciał, mianowicie zdolność dyfuzji.

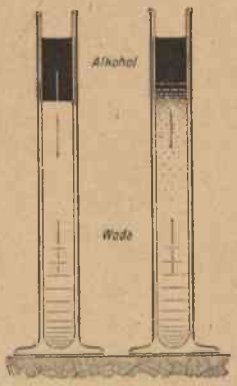



Rys. 13. Dyfuzja gazów: po usunięciu przegrody oddzielającej tlen od wodoru w obu walcach wytwarza się wybuchająca mieszanina obu gazów.

Przez dyfuzję gazów rozumiemy zjawisko samorzutnego przenikania jednego gazu w drugi, wbrew sile ciężkości. Następujące doświadczenie przekonywa nas o tem wymownie. Ustawmy dwa jednakowej objętości walce, Rys. 13, napełnione gazami: jeden wodorem $H$, drugi tlenem $O$, tak by walec z wodorem $H$ znajdował się u góry, i usuńmy następnie płytkę przedzielającą otwory obu walców. Przypuszczaćby można, że wodór, jako gaz 16 razy lżejszy od tlenu, powinienby pozostać w górnym walcu, a tlen — w dolnym; tak jednak nie jest. Już po paru

minutach stwierdzić można obecność wodoru również w naczyniu dolnem i odwrotnie tlenu w górnem: w obu bowiem walcach znajduje się już palna mieszanina obu gazów, która wybucha przy zetknięciu z płomieniem palnika. Zjawisko to odbywa się niezależnie od siły ciężkości, gdyż ciało cięższe (tlen) podnosi się samorzutnie ku górze i wnika w znacznie lżejszą od niego warstwę wodoru. Mamy więc tu wymowny dowód samoistnego niewywołanego żadną siłą zewnętrzną ruchu i wzajemnego przenikania obu gazów.

**2. Dyfuzja w cieczach.** — O zjawisku dyfuzji w cieczach przekonać się można zapomocą doświadczenia zupełnie analogicznego do poprzedniego z wodorem i tlenem. Nalejmy do wąskiego walca najpierw wody, a potem bardzo ostrożnie (zapomocą pipety) alkoholu, zabarwionego nieco karminem. Warstwa alkoholowa jako lżejsza pozostanie u góry. Pozostawmy w zupełnym spokoju walec z obu wyraźnie odgraniczonemi cieczami, (p. n. także doświadczenie str. 57 Rys. 19). Po pewnym czasie (kilku dni lub tygodni) zauważymy przenikanie alkoholu do wodnej warstwy i odwrotnie stwierdzić możemy obecność wody w alkoholu. Zjawisko trwać będzie aż do zupełnego wymieszania się obu płynów na ciecz zupełnie jednorodną. Zjawisko samorzutnego wymieszania cieczy odbędzie się o wiele powolniej, aniżeli w gazach. Różnicy jakościowej między gazami a cieczami tu jednak niema, jest tylko różnica ilościowa.



Rys. 14. Dyfuzja w cieczach: wyraźna granica (I) oddzielająca zabarwioną górną warstewką alkoholu przesuwa się ku dołowi (II) i zanika powoli.

Stwierdzamy więc, że znamienną cechą zjawisk dyfuzji w cieczach jest — tak samo jak w gazach: — 1) zdolność samorzutnego wzajemnego przenikania różnych gatunków materji, a co za tem idzie: — 2) ruch cząstek materjalnych, uniezależniony od działania jakichkolwiek sił zewnętrznych.

III.

# Kinetyczna teorja materji.

**1. Hipoteza a teorja.** — W poprzednich rozdziałach o zasadniczych cechach stanów skupienia, w jakich ciała materjalne występują lub występować mogą, opisywaliśmy wyłącznie faktyczną stronę zjawisk, nie czyniąc żadnych założeń, podawaliśmy jedynie to, co bezpośrednio wynika z obserwacji jakościowej lub ilościowej doświadczalnie stwierdzanych faktów. A więc ani przedstawienie praw gazowych (Boyle-Mariotte'a, Gay-Lussaca), ani uogólnienia zawarte w schemacie faz, ani definicja temperatury krytycznej i temp. bezwzględnej — nie były oparte o jakiekolwiek bądź założenia natury hipotetycznej. Naturalną koniecznością umysłu jest jednak zgoła inny sposób poznawania rzeczy. Jest nią dążność do wykrycia przyczynowego związku, pomiędzy możliwie wielką ilością faktów. Drogę wiodącą do tego celu stanowi sprowadzenie p o z o r n i e niezależnych od siebie zjawisk do podstawy jakiegoś jednego, możliwie prostego zjawiska. To wyjściowe, zasadnicze zjawisko może być albo bezpośrednio widoczne, albo nawet przypuszczalne tylko. Jeśli zjawisko takie, jako założenie, czyli h i p o t e z a, daje możność oparcia o nie i wysnucia zeń dalszych wniosków, stwierdzanych znanemi już faktami, lub prowadzi do przewidywania nowych nieznanych dotąd zjawisk — wtedy z hipotezy zasadniczej powstaje t e o r j a p r z y r o d n i c z a. Im zasadnicza hipoteza teorji jest prostsza, im sama teorja jest obszerniejsza, tj. tłumaczy większy i różnorodniejszy obszar znanych faktów, a przewiduje nowe nieznane przed tem zjawiska, — tem teorja taka jest o g ó l n i e j s z a i płodniejsza, — tem większą korzyść oddaje nam ona jako środek do poznania nieskończonej mnogości zjawisk przyrody, tj. do ich zrozumienia. Jeśli teorja przyrodnicza opisuje, tłumaczy i przewiduje zjawiska nie tylko jakościowo, lecz ilościowo, wtedy jest ona d o s k o n a l s z ą, daje bowiem najwyższy sprawdzian poznania, jakim jest liczba i miara. W całości nauk przyrodniczych do tego stopnia doskonałości doszły jedynie teorje fizyki i chemji, jakimi są np. teorje mechaniki, promieniowania, termodynamiki. Nauki przyrody ożywionej, jakimi są botanika i zoologja, o ile dotyczą specjalnych zagadnień biologji — tego rodzaju teorji nie posiadają jeszcze. Ich własne teorje są dotąd natury jakościowej, jak np. teorje powstawania, rozwoju i zmienności organizmów.

Jedną z takich najbardziej ogólnych i doskonałych teoryj fizyczno-chemicznych, która w szczególności w ostatnim ćwierćwieczu rozwinięta została do całości obszaru fizyki i chemji, a tem samem objęła sobą podstawy całokształtu zjawisk materjalnych — jest właśnie k i n e t y c z n o - d r o b i n o w a t e o r j a m a t e r j i.

W niniejszym rozdziale, zajmiemy się możliwie krótkiem przedstawieniem zasadniczych podstaw tej właśnie teorji, z wyłączeniem na razie tej jej strony, która dotyczy pojęcia drobiny i atomu, —

o czem będzie mowa w osobnych rozdziałach. Będziemy więc narazie rozpatrywali punkt wyjścia i najbliższe zasadnicze wnioski teorji kinetycznej, któremi tłumaczą się różnice cech stanów skupienia materji oraz zjawiska cieplne, towarzyszące przemianom tych stanów.

**2. Założenia główne kinetycznej teorji materji.** — Własnościami podstawowemi, na których oparta została kinetyczna teorja materja, są:

$1^0$ — Nieciągłość materji, której objawem jest wzajemne przenikanie dwóch różnych jej gatunków (zjawiska dyfuzji).

$2^0$ — Samoistny ruch materji, niespowodowany działaniem jakichkolwiek sił zewnętrznych, czego objawem jest samorzutne przesuwanie się cząstek materjalnych we wszystkich możliwych kierunkach przy zjawiskach dyfuzji.

$3^0$ — Szczególne zachowanie się gazów, objawiających jednakowo wielką ściśliwość (prawo Boyle'a-Mariotte'a) i jednakowy wzrost prężności, względnie rozszerzalności, pod wpływem temperatury (prawo Gay-Lussaca).

Jeśli w wymienionych objawach materji tkwi jedna i tasama podstawowa przyczyna to okazuje się, że dla jej wyjaśnienia służą najlepiej następujące założenia, czyli składniki hipotezy:

1) — Materja, nawet nawskróś jednorodna, jest zbudowana z odrębnych drobniutkich, niewidzialnych cząstek.

2) — Te niedostrzegalne cząstki materji obdarzone są nieustającym ruchem, niewywołanym żadnemi siłami zewnętrznemi. — Są to założenia główne, dotyczące każdego rodzaju materji w każdym stanie skupienia. Dla stanu gazowego, a także ciekłego i stałego przyjąć nadto należy odrębne dodatkowe założenia:

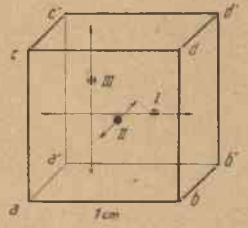
3) — Samoistne cząstki materji, tworzące jej masę, albo nie są wcale (rozrzedzone gazy) zależne od siebie, albo też wywierają pewne oddziaływanie wzajemne, ujawniające się w najmniejszym stopniu w słabo skomprymowanych gazach, a w najwyższym — w stanie krystalicznym.

4) — Ruch cząstek jest w zasadzie postępowy, prostolinijny.

Rozważmy teraz do jakiego pierwszego wyniku, prowadzą założenia te w odniesieniu do gazów rozrzedzonych, tj. takich, do których dokładnie stosuje się prawo Boyle'a-Mariotte'a: $pv = const.$

**3. Ciśnienie gazu** w kinetycznem rozważaniu. — 1) *Wywód zasadniczego wzoru.* — Wyobraźmy sobie naczynie sześcienne, o objętości $V = 1\ cm^3$, i powierzchni ścian $b = 1\ cm^2$. Naczynie to, wypełnione jest gazem, np. tlenem w normalnych warunkach, tj. w stałej temp. $t = 0^0$ i pod zewnętrznym ciśnieniem $P = 760\ mm\ (Hg)$. — Gaz ten wywiera więc ze swej strony na każdą ścianę naczynia ciśnienie $p$ tej samej wielkości. W myśl powyższych założeń ciśnienie to pochodzić musi wyłącznie od ustawicznych, niezmiernie szybko po

sobie następujących uderzeń pojedynczych cząstek, z których złożona jest masa gazu. Ponieważ ciśnienie na wszystkie strony jest jednakie, przeto ruch pojedynczych cząstek gazu nie może być skoordynowany w jednym kierunku, lecz odbywa się we wszelkich możliwych kierunkach. Przyjmijmy dla prostoty wywodu, że zachodzi on wyłącznie w kierunkach prostopadłych do ścian sześcianu Rys. 15, co zresztą nie jest dla wyniku rachunku konieczne, ale niezmiernie go upraszcza.



Rys. 15. Cząstki gazowe, poruszając się w 3 prostopadłych do ścian sześcianu kierunkach: I, II i III, wywołują swemi szybkiemi uderzeniami — ciśnienia, które można obliczyć.

Załóżmy dalej, że w oscylacyjnym swym ruchu pomiędzy ścianami naczynia cząstki gazu nie podlegają zderzeniom, co również służy tylko do uproszczenia wywodu. A wreszcie, co najważniejsze, przyjmijmy, że ruch ten jest prostolinijny i jednostajny, niezmienny w stałej temperaturze, o szybkości: $u = const.$

W tych założeniach będziemy więc mieli z całkowitej ilości cząstek $n$, zawartych w 1 $cm^3$, co trzecią cząstkę poruszającą się w innym z 2 prostopadłych do siebie kierunków (I, II i III). Siła uderzenia każdej pojedynczej cząstki zależeć będzie od jej masy $m$ i od szybkości $u$, i w razie jeśli cząstka jest doskonale elastyczną kulą — co zakładamy również — wyrazi się różnicą w ilości ruchu $m.u$, przed i po uderzeniu. Jeśli przyjmiemy kierunek ruchu przed uderzeniem za dodatni $+u$, to po odbiciu po tej samej drodze będzie on ujemny $-u$, ale co do absolutnej swej wielkości taki sam: $u = const.$ Siła przeto jednorazowego uderzenia pojedynczej cząstki, np. cząstki I na ścianę $bb'dd'$ lub ścianę $aa'cc'$, wyniesie: $f_1 = mu - (-mu)$, czyli $= 2mu$. Tych impulsywnych pojedynczych uderzeń na każdą z 2 przeciwległych ścian wykona każda cząstka w 1 *sec* tem więcej, im większa jest jej szybkość, a więc przy szybkości $u$, na każdę z 2 ścian przypadnie tych uderzeń: $^1/_2\, u$ (ponieważ ściany są odległe od siebie na 1 *cm*). Łączna siła, która uderzeniem pojedynczej cząstki wywarta zostanie na każdą ze ścian, wyniesie przeto: $f_2 = 2\, mu.\, ^1/_2\, u$, tj. $= mu^2$. Z takąż samą siłą uderza w ściany każda inna cząstka masy gazu, a ponieważ założyliśmy, że z $n$ wszystkich cząstek, zawartych w naczyniu, $^1/_3$ oscyluje pomiędzy 2 równoległemi ścianami kostki, przeto siła uderzeń tych wszystkich na jedną ścianę wyniesie: $f_3 = mu^2 \times {}^1/_3\, n$. Siła ta jest rozłożona na całą powierzchnię ściany, tj. na 1 $cm^2$, przeto reprezentuje ona nam ciśnienie $p$ gazu, wywierane na każdą ze ścian. A więc ostatecznie:

$$p = \frac{n.m.u^2}{3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Otrzymany wzór powiada nam, że ciśnienie gazu jest proporcjonalne: $1^0$ — do ilości cząstek $n$ zawartych w jednostce objętości gazu (w 1 $cm^3$); $2^0$ — do masy pojedynczych cząstek $m$ i $3^0$ — do kwadratu ich szybkości $u^2$. — Stąd wynikają dalej następujące wnioski.

2) *Wywód prawa Boyle'a-Mariotte'a.* — Jeśli ciśnienie gazu $P$ jest w myśl wzoru (1) proporcjonalne do ilości cząstek $n$, zawartych w danej objętości, to oczywista, że zmniejszenie tej objętości, lub jej zwiększenie wielokrotne, tyleżkrotnie zwiększyć, lub zmniejszyć musi pierwotne ciśnienie. Jest to nic innego, jak słowne wypowiedzenie prawa *Boyle-Mariotte'a.* Stąd widoczna, że prawo Boyle'a jest bezpośrednim teoretycznie uzyskanym wynikiem powyższych założeń. (Założenia 2—4, str. 37).

**4. Średnia szybkość ruchu cząsteczek gazowych.** — Aczkolwiek ani wartości masy $m$, ani liczby pojedynczych cząstek gazu $n$, wchodzących w skład wzoru (1), bezpośrednio zmierzyć nie możemy, mamy jednak doświadczalnie oznaczalną wartość iloczynu $m.n$, tj. masę wszystkich cząstek zawartych w 1 $cm^3$ danego gazu. Masa ta jest liczbowo równa ciężarowi 1 $cm^3$ gazu, a więc w warunkach normalnych jego ciężarowi właściwemu $s = m.n$ (p. st. 17. Tab. II). Znając nadto zmierzone ciśnienie gazu $p$ (np. $p = 1\ atm$) możemy ze wzoru (1) z łatwością obliczyć $u$, tj. szybkość ruchu pojedynczych cząstek danego gazu:

$$u = \sqrt{\frac{3.p}{m.n}}.$$

Z danych Tab. II. łatwo obliczyć ją przeto dla różnych gazów w warunkach; $t = 0^0$, $p = 1\ atm = 760\ mm\ (Hg)$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wodór . | $u_H = 1700\ m/sec$ | Tlen . . | $u_O = 425\ m/sec$ |
| Azot . . | $u_N = 450$ „ | Chlor . . | $u_{Cl} = 285$ „ |

W ten sposób obliczone szybkości ruchu pojedynczych cząstek gazowych, opierają się na założeniu (p. w.), że wszystkie cząstki w stałej temp. mają szybkość tę samą. Jest to przypuszczenie dowolne, wynikające z założenia, że przy zderzaniu się cząstek ze sobą lub ze ścianą zachowują one po zderzeniu pierwotną szybkość, a to nie jest zgodne z wieloma innemi faktami, o których tu mówić nie będziemy. Należy przeto przyjąć, że wyrachowane wartości reprezentują tylko średnią szybkość, z jaką poruszają się cząstki stanowiące daną masę gazu. W istocie istnieją w każdej rozważanej chwili cząstki o szybkości większej i mniejszej i to znacznie od tej szybkości średniej (prawo rozkładu szybkości *Maxwella).*

**5. Ciepło a energja kinetyczna ruchów cząsteczkowych.** — Jeśli w założeniach kinetycznej teorji przyjęliśmy istnienie niezależnego od sił zewnętrznych ruchu cząstek, a w poprzedzającym ustępie w wyniku tych założeń obrachowaliśmy nawet ich średnią szybkość, to nasuwa się odrazu pytanie, skąd pochodzi energja, która ten ruch stwarza. Odpowiedź na to daje nam następujące rozważanie. Faktem jest że z doprowadzeniem z zewnątrz ciepła do masy gazu, wzrasta z jednej strony jego temperatura $T$ z drugiej — jego prę-

żność $p$. Tego wzrostu prężności nie może powodować ani zmiana wartości $n$, ani wartości $m$ we wzorze:

$$p = {}^1/_3\, n.m.u^2, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

gdyż ani ilość cząstek $n$, ani masa pojedynczych cząstek $m$ gazu, nie rozkładającego się przy ogrzewaniu, nie może w zamkniętej przestrzeni ulegać zmianie, przeto jedynie czynnik $u^2$ — tj. szybkość cząstek może tu wzrastać z temperaturą. Lecz wzrost szybkości cząstek pociąga za sobą oczywiście zmianę ich kinetycznej energji $E$, tj. wartości, która wyraża się wzorem:

$$E = \frac{mu^2}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Wyrażenie to wchodzi we wzór (1) na $p$, jeśli napiszemy go w postaci:

$$p_T = \frac{n.m.u^2}{3} = \frac{2}{3}\, n.\frac{mu^2}{2}$$

wyrazi się on bowiem wtedy wzorem:

$$p_T = \frac{2}{3}\, n.E_T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

gdzie symbol $p_T$ oznacza ciśnienie gazu a $E_T$ energję kinetyczną cząstek w temperaturze bezwzględnej $T$. — Z wyrażenia tego widoczna, że jeśli $p$ zmienia się z temperaturą, to zmiana ta pochodzić może jedynie od zmiany wartości $E$, a mianowicie $p_T$ jest proporcjonalne do $E$, tj. do energji kinetycznej cząstek gazowych. — Z drugiej zaś strony mamy doświadczalnie stwierdzone prawo Gay-Lussaca, które w odniesieniu do temperatury bezwzględnej (str. 22) wyraża się wzorem:

$$p_T = \left(\frac{p_0}{273}\right).T. = k.T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

gdzie $k$ jest wartością stałą, niezależną od temp. $T$. Wynika zeń znany już nam uprzednio (str. 27) wniosek: prężność gazu $p_T$ jest wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej $T$; a stąd dalej: dla $T = 0$, jest $p_T = 0$, tj. w temp. absolutnego zera, gaz pozbawiony jest wszelkiej prężności.

Wniosek ten wraz z poprzednim prowadzi bezpośrednio do stwierdzenia: *Temperatura T, a energja kinetyczna gazu E — są wielkościami wprost do siebie proporcjonalnemi*, przyczem oczywista — w myśl wzoru: $p_T = {}^2/_3\, n.E_T$ — dla $p_T = 0$, musi być również i $E_0 = 0$, albowiem $n$ nie może być $= 0$. Jeśli więc w temperaturze absolutnego zera $E = {}^1/_2\, m.u^2$ jest $= 0$, a w tem $m$ nie może być $= 0$, więc jedynie $u$ stać się może zerem: $u = 0$. Oznacza to nic innego, jak zanik wszelkiego wewnętrznego ruchu cząstek gazo-

wych. Innemi słowy: w temp. absolutnego zera $T = 0$ panować musi absolutna martwota materji.

Z rozważania powyższych wniosków dochodzi się następnie do jeszcze jednego najbardziej ogólnego wyniku. Skoro wzrost temperatury gazu jest skutkiem doprowadzenia doń ciepła (ogrzania), a z tym wzrostem temperatury związany jest proporcjonalny doń wzrost kinetycznej energji cząstek gazu, przeto — *ciepło jest niczem innem jak wewnętrzną kinetyczną energją postępowego ruchu oddzielnych cząstek materji.* W. ten sposób kinetyczna teorja materji doprowadza do kinetycznego ujęcia istoty ciepła. — Na tle tej definicji ciepła staje się zrozumiałem, dlaczego przy uderzeniu, tarciu i wogóle każdem zahamowaniu poruszającego się ciała materjalnego wytwarza się ciepło i podnosi się jego temperatura. Wtedy bowiem kinetyczna energja masy ciała $M$ poruszającego się jako całość w pewnym kierunku i z pewną określoną szybkością $U$, tj: $^1/_2\ M.U^2$ — przetwarza się w energję ruchu pojedynczych jej cząstek o masie $m$, co pociągnąć za sobą musi wzmożenie ich średniej chyżości $u$. Innemi słowy: widoczny, skoordynowany w pewnym kierunku ruch całego ciała $M$ zamienia się w nieskoordynowany ruch jego niewidzialnych cząstek $m$.

**6. Wywód zasady Avogadry.** — Wyprowadziliśmy powyżej wniosek, że energja kinetyczna cząstek gazowych $E = {}^1/_2\ mu^2$ jest do temperatury bezwzględnej $T$ wprost proporcjonalna, a nadto że w temp. absolutnego zera jest równa zeru: $E_0 = 0$. Wywód ten dotyczył oczywista cząstek o tej samej masie, tj. o stałej wartości $m$, czyli odnosił się do tego samego choć dowolnego rodzaju gazu. Zachodzi pytanie, czy wartość liczbowa energji kinetycznej różnego rodzaju cząstek, a więc dla różnych gazów o różnej masie: $m_1$, $m_2$, $m_3 \ldots$ jest w tych samych warunkach temperatury ta sama? — Gdyby tak było, tj. gdyby w $T = const$ istniała równość: $E_1 = E_2 = E_3 \ldots$ itd, to oczywista mielibyśmy:

$$^1/_2\ m_1 u_1{}^2 = {}^1/_2\ m_2 u_2{}^2 = {}^1/_2\ m_2 u_3{}^2 \ldots = E_T = const. \quad (1)$$

Tak jest w istocie i tak być musi, w przeciwnym bowiem razie przy mieszaniu się dwu gazów o różnej masie ich cząstek ($m_1$, $m_2$), musiałyby wystąpić zmiany cieplne (zmiany temp.), a tych niema. — Kinetyczna energja cząstek różnej masy jest więc w stałej $T$ wielkością stałą: $E_T = const.$

Wypisując wyrażenia na ciśnienie dla kilku gazów o różnych wartościach masy ich cząstek mamy:

$$p_1 = {}^2/_3\ n_1 . {}^1/_2\ m_1 u_1{}^2; \quad p_2 = {}^2/_3\ n_2 . {}^1/_2\ m_2 u_2{}^2 \ldots \quad . \quad (2)$$

gdzie $n_1$, $n_2$, $n_3$ — oznaczają liczbę cząstek w objętości $1\ cm^3$. — Uwzględniając te same warunki ciśnienia i temperatury, t. j:

$$p_1 = p_2 = p_3 \ldots = p_T = const; \qquad T = const$$

oraz powyższy wniosek (1):

$$E_1 = E_2 = E_3 \ldots = E_T = const,$$

otrzymujemy dla warunków $p_T = const$ i $T = const$:

$$p_T = {}^2/_3\, n_1 E_T = {}^2/_3\, n_2 E_T = {}^2/_3\, n_3 E_T \ldots$$

Stąd odrazu wniosek ostateczny:

$$n_1 = n_2 = n_3 \ldots = const, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

co słowami wyraża się w twierdzeniu:

„*W tych samych objętościach różnych gazów, znajdujących się pod tem samem ciśnieniem i w tej samej temperaturze — zawarta jest taka sama ilość niezależnych od siebie, samoistnych cząstek*".

Twierdzenie to jest niczem innem jak teoretycznie wyprowadzonym wnioskiem i jest oparte na założeniach kinetycznej teorji gazów.

Treść tego twierdzenia wypowiedziana została poraz pierwszy przez *Avogadrę*, przed zgórą stu laty (1811 r.), a więc o kilkadziesiąt lat wcześniej, nim powstała teorja kinetyczna, ugruntowana przez *Clausiusa* (1857 r.) Nie miało jednak ono ścisłego udowodnienia, takiego np, jak posiadają twierdzenia geometrji, wyprowadzone z kilku tylko założeń, przyjętych za aksjomaty (pewniki). Avogadro podał je nie jako twierdzenie, lecz jako postulat albo zasadę. To też przez czas dłuższy (kilkudziesięciu lat) zasada ta nie była należycie zużytkowana w nauce, przez co np. zasadnicze pojęcie, czem jest t. zw. drobina (molekuła) chemiczna (p. n. str. 12) nie miało należytego ugruntowania. To znów musiało się odbić na teoretycznem rozwoju chemji, a także fizyki, — dla których możność ilościowego oznaczenia ciężarów drobinowych jest nieodzownym postulatem. W jaki sposób zasada Avogadry prowadzi do tego, dowiemy się z dalszych części wykładu (Rozdz. XII).

Liczba Loschmidta. Na zakończenie wymieniamy tu dodatkowo, że *Loschmidt* w 1865 r. podał pierwszy przybliżoną metodę obliczenia wartości liczby $n$, tj. ilości samoistnych cząstek jakiegolwiek gazu, zawartych w $1\,cm^3$ pod ciśnieniem $p = 1\,atm$, w $t = 0^0$ i obliczył ją jako: $n = 5{\cdot}5 \times 10^{19}$. — Stąd liczba ta nosi nazwę liczby Loschmidta.

### 7. Kinetyczny obraz stanów skupienia materji i ich przemian.

1. *Ciała stałe.* — Ponieważ ciała stałe posiadają własny kształt (krystaliczną postać), należy przyjąć, że pomiędzy cząstkami oddzielnemi tworzących ich masę, działać muszą siły przyciągające, które utrwalają wzajemne położenie tych cząstek. Siły te nie dozwalają na znaczniejsze przesunięcia pomiędzy cząstkami i stąd ciała stałe wykazują elastyczność, tj. zdolność odtwarzania formy, zmienionej siłę odtwarzającą. Jeśli więc przy różnego rodzaju odkształceniach, a także przez tarcie, uderzenie itp. działania — występuje w ciałach

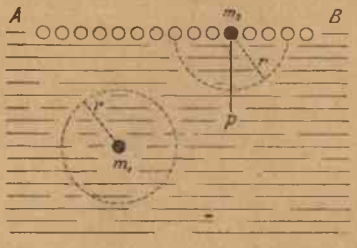
stałych podniesienie temperatury, a więc wzmożenie kinetycznej energji cząstek, — to ruchy tych cząstek nie mogą polegać na przesunięciach jednych cząstek pomiędzy drugie, lecz ograniczać się muszą jedynie do oscylacyjnych drgań. Energja tych drgań może jednak dojść w pewnej temperaturze do takiego napięcia, iż jest w stanie pokonać opór sił przyciągających. Wtedy następuje ogólne rozluźnienie cząstek: ciało stałe przemienia się w ciecz. Temperatura, w której to się staje — jest to temp. topnienia. Podczas procesu topnienia pewnej ilości ciała (np. 1 *g*) zużyte ciepło nie podnosi kinetycznej energji poszczególnych cząstek — a więc i temperatura pozostaje niezmienna — lecz zużywa się wyłącznie na pokonanie sił przyciągania. Stąd nazwa: „ukryte“ ciepło topnienia.

2. *Ciecze.* — Aczkolwiek przejście ciała stałego w ciecz nie jest związane ze znaczną zmianą objętości (p. str. 20) — która zresztą może być ujemną jak u wody, lub dodatnia jak u większości ciał —, to jednak we wzajemnym ustosunkowaniu się cząstek, tworzących ciało stałe, wzgl. jego ciecz, zajść musiała przy stopnieniu zasadnicza zmiana. Spójność cieczy w porównaniu do stanu stałego znacznie zmalała. A więc chociaż wzajemne oddalenie cząstek w cieczy i w ciele stałem pozostało prawie bez zmiany, musiała się zmienić siła ich wzajemnego przyciągania i to w tym stopniu, że pojedyncze cząstki cieczy są w stanie wykonywać przesunięcia wewnątrz cieczy, jak o tem świadczy choćby zjawisko dyfuzji. Cząstki, otaczające pojedynczą cząstkę cieczy — przyciągają je niewątpliwie, ale przyciąganie to jest ograniczone tylko do przestrzeni o bardzo małem promieniu ($r$=ok. $10^{-7}$ *cm*), a więc ze wszystkich stron pozostaje takie same, czyli się znosi. Cząstki cieczy mogą przeto poruszać się swobodnie w każdym kierunku a zmieniać go będą jedynie naskutek wzajemnych spotkań. Wobec ogromnego nagromadzenia cząstek, a wielkiej szybkości ich ruchu — którego wielkość wyznacza kinetyczna energja poszczególnych cząstek — zmiany kierunku ruchu muszą być bardzo częste. Wnętrze więc cieczy przedstawia obraz, podobny do ruchu mrówek w rozkopanem mrówisku, które wymijając się wzajemnie, pędzą w najrozmaitszych kierunkach.

*Tarcie wewnętrzne.* — Oczywista, że na przesunięcia pewnych części cieczy w jej wnętrzu, jak to ma miejsce przy mieszaniu cieczy, musi być zużyta pewna praca. Jest to praca konieczna dla pokonania oporu, pochodzącego od bezwładności cząstek i ich wzajemnego przyciągania. Opór ten nazywamy wewnętrznym tarciem cieczy.

*Ciśnienie i napięcie powierzchniowe.* — Zobrazowany powyżej szkicowo stan, jaki przedstawia ciecz w swem wnętrzu, ulega pewnej zmianie, gdy będziemy rozpatrywać własności powierzchniowej jej warstewki. Cząstki cieczy, tworzące warstewkę powierzchniową, nie są już zewsząd otoczone kulistą sferą, w której promieniu $r$ oddziaływania otaczających cząstek muszą się znosić, przeciwnie:

oddziaływanie to pochodzić może jedynie z dolnej półkulistej przestrzeni (Rys. 16), a więc musi być w wyniku swem jednostronne i skierowane do wnętrza cieczy. Cząstki, tworzące powierzchnię cieczy, wywierają przeto na wnętrze cieczy pewne ciśnienie $p$, t. zw. ciśnienie powierzchniowe, które objawia się jako dążność do wciągnięcia cząstki z powierzchni do wnętrza cieczy, a więc do jak największego zmniejszenia jej powierzchni wolnej. Taką najmniejszą powierzchnią dla danej objętości — jest powierzchnia kuli. Jeśli niema sił zewnętrznych, któreby temu działaniu ciśnienia powierzchniowego przeciwdziałały — ciecz przyjmie postać kulistą. Widzimy to rzeczywiście, np. na wolno spadającej cieczy w postaci kulistych kropelek. Powierzchnia takiej kulki cieczy, znajduje się więc w takim stanie, jak warstewka gumowego nadętego balonika. A więc w kierunku do środka działa na wnętrze ciśnienie powierzchniowe $p$, na powierzchni zaś wytwarza się siła $\sigma$ napiętej błony, która również dąży do zmniejszenia jej powierzchni. Siłę tę nazywamy — napięciem powierzchniowem. Wielkość tej siły zależy jedynie od zasięgu (promienia) oddziaływania powierzchniowych cząstek cieczy, otaczających daną cząstkę. Jest więc ona dla różnych cieczy różna. Największe np. napięcie powierzchniowe wykazuje rtęć, poczem woda, inne ciecze stoją znacznie w tyle.




Rys. 16. Ciśnienie powierzchniowe cieczy $p$ jest skutkiem oddziaływania wewnętrznych cząstek $m_1$ na cząstki $m_2$ powierzchni w promieniu półkuli $r = ok.\ 10^{-7}$ cm.

*Parowanie.* — Oprócz napięcia powierzchniowego jest jeszcze druga osobliwa właściwość wolnej powierzchni cieczy, którą tu rozważymy, tj. parowanie. Na czem polega istota tego zjawiska? Wiadomo, że powierzchnia cieczy wydaje z siebie parę, o ile nad nią znajduje się próżnia, lub jakiś gaz, wreszcie — nienasycona własna para. Rozważmy cząstkę wewnątrz cieczy, tuż pod jej graniczną warstewką powierzchniową, która posuwa się w kierunku ku tej powierzchni. W biegu swym napotka ona przeciwdziałanie siły wychodzącej od otaczających ją cząstek wewnętrznych, którą jest siła ciśnienia powierzchniowego. Ruch uważanej cząstki zostanie albo wstrzymany, albo o tyle zachamowany, że jej kinetyczna energja nie wystarczy do pokonania siły przeciwdziałającej: cząstka taka nie będzie w stanie wylecić poza powierzchnię cieczy. Tylko cząstki wyjątkowe, posiadające chyżość wyższą niż średnia szybkość, obliczona ze wzoru 1. (str. 39), osiągnąć mogą energję, wystarczającą na pokonanie powyższego oporu i wydostanie się na zewnątrz, innemi słowy, przejść w stan gazowy. Z wzrostem temperatury wzrasta średnia chyżość cząstek, a więc też i ilość cząstek o wyższej niż średnia chyżości. Im wyższa jest temperatura cieczy, tem szybsze parowanie. Cząstki cieczy, przeszedłszy w stan gazowy, znajdą w nim w stanie daleko

większego rozrzedzenia. Działanie sił przyciągających pomiędzy niemi ustaje. Cząstki wykonują tu ruchy zygzakowate, z tą samą średnią szybkością jak w cieczy, gdyż szybkość ta warunkowana jest jednaką dla pary i cieczy temperaturą. Tylko t. zw. średnia wolna droga tj. droga pomiędzy dwoma zderzeniami cząstki z innemi cząstkami jest znacznie dłuższa niż w stanie cieczy. Wynosi ona w $t = 0^0$ i $p = 1\ atm$ np: dla wodoru $\lambda = 1 \cdot 1 . 10^{-5}\ cm$, dla powietrza $\lambda = 0 \cdot 6 . 10^{-5}\ cm$ i. t. p. — Cząstki, tworzące parę, w myśl poprzednich wywodów (str. 37) wywierają na ściany, zamykające fazę gazową, odpowiednie ciśnienie, a więc tem samem i na wolną powierzchnię cieczy. Tu jednak nie koniecznie muszą się od niej odbijać. Przeciwnie większość z nich, o mniejszej niż średniej szybkości ruchu ulegnie działaniu przyciągających sił cząstek, tworzących powierzchnię cieczy i zostanie wciągnięta w ich sferę. Na parującej powierzchni cieczy odbywa się przeto ustawiczna wymiana: z jednej strony mamy wyparowywanie, z drugiej — kondensację. Dopóki z przestrzeni gazowej mniejsza ilość cząstek w jednostkę czasu wchłonięta zostaje przez powierzchnię cieczy, niż z niej oddana — nie może być mowy o równowadze: ciecz odparowuje dalej. Odparowywanie ustanie z chwilą, gdy w przestrzeni gazowej nastąpi takie zagęszczenie, że ilości, wciąganych w jednostce czasu i oddawanych przez powierzchnię cieczy, cząstek — zrównają się ze sobą. Wtedy para osiąga stan nasycenia: dalsze parowanie ustaje. Następuje stan równowagi. Nie jest to jednak stan spokoju, przeciwnie. Istota tej równowagi polega bowiem na wyrównaniu szybkości obu procesów: parowania i kondensacji. Jest to więc równowaga kinetyczna.

Ponieważ wyparowujące cząstki pokonują przeciwdziałanie sił przyciągających, które pochodzą od cząstek, tworzących powierzchniową warstwę cieczy, przeto tracić muszą część swej kinetycznej energji. Wynikiem tego będzie obniżenie temperatury, która jak wiadomo jest nieodłącznym objawem porównania. — By temperatura pierwotna podczas parowania nie uległa zmianie, koniecznem jest ciągłe doprowadzanie ciepła z zewnątrz. Jest to właśnie ciepło, które zużywa parująca ciecz, czyli ciepło parowania (p. str. 29). Jest ono naogół znaczniejsze, niż ciepło topnienia. Dla 1 $g$ odparowanej w temp. $t = 0^0$ wody ciepło parowania wynosi aż 606 *kal*, gdy ciepło topnienia tylko 80 *kal*.

*Wrzenie.* — Podobnie jak dla procesu parowania łatwo jest wysnuć z teorji kinetycznej warunki, w jakich zachodzi wrzenie cieczy. Pozostawiając na uboczu bliższe rozpatrywanie tego zjawiska, zauważmy tu jedynie, że proces wrzenia — jest związany z tworzeniem przestrzeni gazowych (pęcherzów) we wnętrzu fazy ciekłej. Pęcherze te, wypełnia nasycona para cieczy, a prężność tej pary musi pokonać siły: $1^0$ — ciśnienia powierzchniowego, $2^0$— ciśnienia hydrostatycznego, równego ciężarowi słupa cieczy od jej powierzchni do głębokości bańki, $3^0$ — wreszcie ciśnienia fazy gazowej, a więc ciśnienie 1 *atm*, jeśli wrzenie odbywa się w otwartem naczyniu.

3. *Gazy.* — W kinetycznym rozważaniu stan gazowy wyróżnia się — w porównaniu do cieczy i ciał stałych — najbardziej uproszczonemi warunkami. Stąd też wynikło, że jego własności stały się punktem wyjścia całej kinetycznej teorji, jak o tem przekonaliśmy się z uprzednio opisanych (str. 37—41) wywodów. Wywody te, które dały podstawowe wzory teorji, oparte zostały o założenia dopuszczalne tylko dla stanu, w jakim się znajduje gaz rozrzedzony, tj. taki, gdzie niema żadnych sił przyciągających pomiędzy oddzielnemi cząstkami i gdzie ich własna objętość w porównaniu do przestrzeni, w której poruszać się mogą, jest znikomo mała. W tych warunkach spełnia się w zupełności prawo Boyle-Mariotte'a. To też z warunków tych wynika ono jako prosty wniosek (str. 39) teoretyczny. — Inaczej rzecz się ma, gdy gaz znajduje się w stanie zagęszczenia. Faktem jest, że wtedy ściśliwość gazu odbiega od prawa Boyle'a: z wzrastającą kompresją gaz jest początkowo bardziej ściśliwy, a następnie mniej — niż tego wymaga prawo Boyle'a. W świetle kinetycznej teorji fakt ten tłumaczy się tem, że w miarę zagęszczania cząstek, odległości pomiędzy poszczególnemi cząstkami stają się coraz to mniejsze: powstaje więc możność ich wzajemnego oddziaływania, które się ujawnia wkroczeniem sił przyciągających.

Również warunki skroplenia gazów, istnienie temperatury krytycznej, oraz inne jeszcze właściwości gazowego stanu — dają się również przewidzieć i wyjaśnić, jako wnioski oparte na wywodach kinetycznej teorji.

**8. Kinetyczna teorja a chemja.** — Z powyższego krótkiego opisu głównych podstawowych wyników, które kinetyczna teorja daje nam w odniesieniu do wyłącznie fizycznych własności różnych stanów skupienia materji — staje się zrozumiałem, jak daleko prowadzi nas ona w zrozumieniu istoty tych zjawisk. Opis ten jest tylko zwięzłym skrótem, obejmującym wyłącznie stosunkowo drobną, bardzo ograniczoną dziedzinę zjawisk (stany skupienia). — W szczególności w rozważaniach powyższych nie poruszaliśmy celowo zagadnienia, czem są w istocie owe drobne cząstki, z których składa się materjał ciał. Kwestja ta jest pierwszorzędnej wagi, otwiera bowiem cały obszar zjawisk, któremi zajmuje się chemja. Z późniejszych rozdziałów tej książki, dotyczących wyłącznie zjawisk chemicznych, dowiemy się, że badania chemiczne, wpierw jeszcze nim powstała teorja kinetyczna, doprowadziły do wniosku, iż w tych drobnych, samoistnych cząstkach materji — należy upatrywać t. zw. drobiny chemiczne, (molekuły). Chemja udowadnia, że drobiny te nie muszą być tworami niepodzielnemi, przeciwnie mogą one jeszcze podlegać dalszemu rozkładowi, aż do t. zw. atomów, tj. najmniejszych cząstek, które są już dalej niepodzielne i jako zasadnicze jednostki prostych gatunków materji uważane być muszą. Rodzajów atomów jest tyle, ile jest różnych gatunków ciał prostych — czyli pierwiastków (str. 8—12). Jest ich stosunkowo niewiele ok. 90. — Z połączenia najrozmaitszych atomów powstają drobiny. Jest ich niezmierna mno-

gość, tak wielka, jak mnogość najrozmaitszych ciał złożonych, stanowiących materjał przyrody martwej i ożywionej. Te to właśnie drobiny chemiczne, złożone z atomów, stanowią w kinetycznem pojmowaniu materji owe samoistne oddzielne cząstki, których ruch objawia się jako ciepło, a wzajemne ustosunkowanie stwarza rozmaite stany skupienia. Z wprowadzeniem pojęcia drobiny i z teoretycznem ugruntowaniem tego pojęcia — kinetyczna teorja materji objęła sobą odrazu całą ogromną dziedzinę zjawisk, do której należą zjawiska chemiczne. Zjawiska chemiczne są bowiem w swej istocie niczem innem, jak przemianami atomowemi, polegającemi na zmianie składu pojedynczych drobin. Słusznie jest przeto kinetyczną teorję materji nazywać „teorją kinetyczną-drobinową“.

W treści niniejszego podręcznika chemji będziemy niejednokrotnie korzystali z wyników tej teorji, a zarówno przekonywali się dowodnie, jak daleko zaprowadza nas ona w poznaniu opisywanych zjawisk chemicznych.

---

IV.

# Mieszaniny. — Roztwory właściwe.

## 1. Ogólne własności mieszanin.

W rozdziale poprzedzającym zajmowaliśmy się jedynie własnościami takich ciał, które stanowią albo pierwiastki, jak np. wodór, tlen, siarka, sód, lub też są chemicznemi związkami tych pierwiastków, jak np. woda, siarczek żelaza, tlenek rtęci i t. d, nie rozważaliśmy jednak wcale własności mieszanin, powstałych z tych ciał. Tymczasem w przyrodzie, bądź to martwej, bądź to organizowanej, tj. w państwie roślinnem i zwierzęcem, mamy do czynienia przeważnie z mieszaninami różnych ciał. Również w technice i w badaniach naukowych bardzo często wytwarzamy najróżnorodniejsze mieszaniny lub przeciwnie staramy się je rozdzielić na ciała, z których się składają.

**1. Mieszaniny niejednorodne.** — Rozróżniamy dwa rodzaje mieszanin: — 1) Mieszaniny niejednorodne. — 2) Mieszaniny jednorodne czyli roztwory. — Do pierwszych należeć będą np. mieszaniny: piasku i prosa, mąki i gipsu, proszku żelaza i siarki, oleju i farby (np. cynobru), wody i tłuszczu, powietrza i kurzu i t. p. W tego rodzaju mieszaninach niejednorodność daje się odrazu spostrzec, a im niejednorodność ta jest większa, tem łatwiejszy jest rozdział składników, a nawet odbywa się niekiedy sam przez się,

pod wpływem siły ciężkości, np. osiadanie kurzu z powietrza, oddzielanie się kuleczek tłuszczu od wody, opadanie zawiesiny iłu z wody i t. p.

*Rozdzielanie mieszaniny niejednorodnej*, np. drobnych, delikatnych zawiesin w gazach lub cieczach, uskutecznia się mechanicznie, i daje się wykonać w rozmaity sposób. Używanemi najczęściej metodami są: 1) sączenie przez płótno, bibułę, watę i t. p. w zależności od wielkości cząstek zawiesiny, 2) przewiewanie lub przemywanie na skutek różnicy w ciężarach właściwych składników mieszaniny, 3) centryfugowanie na wirownicy dla przyspieszenia samorzutnego rozdziału i t. d. Zastosowanie tej lub innej metody zależy od rodzaju mieszaniny.

Doświadczenia: — 1) Do wody, umieszczonej w wysokim szklanym walcu, wlać parę kropel alkoholowego roztworu żywicy (kalafonji). — 2) Zwęglić kawałek cukru przez polanie stężonym kwasem siarkowym i następnie spłókać wodą do zlewki. — 3) Spróbować pozostałe ciecze, zawierające drobniutką zawiesinę przecedzić przez sączek z bibuły.

**2. Mieszaniny jednorodne.** — Do mieszanin jednorodnych, zaliczamy takie mieszaniny, w których wzrokiem — nawet zapomocą najlepszych mikroskopów — nie możemy odróżnić rozmaitych niejednorodnych części składowych. Mieszaniny wody i alkoholu, cukru i wody, soli i wody, tlenu i wodoru lub wogóle mieszaniny wszelkich gazów — są to przykłady mieszanin jednorodnych, czyli roztworów. Roztworem nazywamy więc wogóle jednorodną mieszaninę dwu lub więcej ciał bez względu na stan skupienia, w jakim całość tych ciał się znajduje.

Możemy więc mieć roztwory w gazach, cieczach lub ciałach stałych. Powszechnie przyjęto jednak używać nazwy roztwór, albo rozczyn tylko do jednorodnych mieszanin w stanie ciekłym; natomiast roztwory gazowe nazywa się zwykle mieszaninami, jak np. powietrze — mieszaniną tlenu i azotu.

*Rozdzielanie mieszaniny jednorodnej* na jej składniki nie jest już tak łatwe i nie daje się wykonać wprost mechanicznie, lecz wymaga użycia rozmaitych metod fizyczno-chemicznych, jak odparowanie, wymrożenie, strącanie i t. d. — Natomiast *powstawanie jednorodnej mieszaniny* z jej składników odbywać się może samorzutnie, jak to ma miejsce: w zjawiskach powolnego mieszania się gazów, rozpuszczania się ciał stałych w cieczach (p. n.) lub cieczy w cieczach i t. d. Wszystkie te zjawiska dają się sprowadzić do dyfuzji, odbywającej się samorzutnie.

*Addytywność fizycznych własności* roztworów nie jest ich cechą ogólną, jest nią natomiast we wszelkiego rodzaju mieszaninach niejednorodnych. — Gdybyśmy np. na zasadzie addytywności mieli obliczyć ciężar właściwy $s$ mieszaniny wody i alkoholu w $t = 15^0$ z następujących danych: 10 $cm^3$ wody ($s_1 = 0 \cdot 999\ g$) + 10 $cm^3$ alkoholu ($s_2 = 0\ 793\ g$), to jako ciężar właściwy tej mieszaniny otrzymalibyśmy: $s = (0 \cdot 999 . 10 + 0 \cdot 793 . 10)\ g : (10 + 10)\ cm^3 = 0 \cdot 896\ g$. — W rzeczywistości mieszanina ta ma c. w: $s = 0 \cdot 9269\ g$, a pochodzi to wskutek kontrakcji jej objętości $V$ (p. dośw. str. 55), która nie jest sumą: $v_1 + v_2 = 10 + 10 = 20\ cm^3$, lecz wynosi tylko: $19 \cdot 35\ cm^3$.

Ciecz, która jest głównym składnikiem roztworu i rozpuszcza w sobie inne ciała i wraz z niemi tworzy roztwór — nazywa się rozczynnikiem. — Jednym z najważniejszych, najbardziej rozpowszechnionym rozczynnikiem jest woda, może ona rozpuszczać w sobie bardzo wiele najróżnorodniejszych ciał gazowych, ciekłych, i stałych. W przyrodzie spotykamy prawie wyłącznie roztwory wodne.

W tych to wodnych roztworach naturalnych zachodzą przeważnie najistotniejsze przemiany związane z życiem organicznem. Również w praktyce, gdy chcemy wywołać reakcje chemiczne pomiędzy ciałami stałemi zwykle staramy się operować w roztworach, w większości przypadków bowiem jest to najdogodniejszy sposób, by sprowadzić ciała reagujące do dostatecznie bliskiego zetknięcia. Takie zaś zetknięcie jest wogóle niezbędnym warunkiem, by jakakolwiek reakcja odbyć się mogła. Stąd oczywista, że znajomość ogólnych własności roztworów ma pierwszorzędne znaczenie.

## 2. Roztwory właściwe.

Ponieważ nietylko ciała stałe, ale również ciecze i gazy rozpuszczać się mogą w cieczach, rozróżniać należy trojakiego rodzaju roztwory: — 1) Roztwory ciał stałych w cieczach, np: soli kuchennej w wodzie, jodu w alkoholu i t. d. — 2) Roztwory cieczy w cieczach, np: alkoholu w wodzie, eteru w wodzie. — 3) Roztwory gazów w cieczach, np: powietrza, bezwodnika węglowego w wodzie.

**1. Roztwory ciał stałych w cieczach.** — Roztwory ciał stałych w cieczach są najbardziej rozpowszechnione, mamy z niemi wciąż do czynienia zarówno w zjawiskach przyrody, jak w badaniach naukowych i w przemyśle.

**1. Powstawanie i otrzymywanie roztworów.** — Rozpuszczanie się ciała stałego w cieczy jest zjawiskiem, które odbywa się samorzutnie i występuje przez bezpośrednie zetknięcie się ciała stałego — a tak samo i każdego innego — z cieczą. Dość np. kryształ soli kuchennej lub siarczanu miedzi (koperwasu) zanurzyć w wodzie, by z obu tych ciał począł samorzutnie wytwarzać się roztwór, w którym oczywista ciało rozpuszczone drogą dyfuzji wnikać będzie w coraz to odleglejsze warstwy rozczynnika.

To samorzutne rozpuszczanie się ciał stałych można znacznie przyspieszyć, a mianowicie: — 1) przez rozdrobnienie ciała rozpuszczającego się oraz — 2) przez mieszanie wytwarzającego się roztworu. Rozdrobnienie ciała rozpuszczającego się jest bowiem połączone ze zwiększeniem jego powierzchni, a mieszanie — roztworu — prowadzi do zetknięcia z coraz to świeżemi cząstkami rozczynnika.

**2. Stężenie i rozpuszczalność.** — Bez względu na szybkość wytwarzania się roztworu okazuje się, że w pewnej oznaczonej ilości rozczynnika np. w 100 *g*, może rozpuścić się tylko pewna ograniczona ilość ciała stałego: np. soli kuchennej rozpuszcza się w 100 *g* zimnej wody najwyżej 36 *g*. — Ta największa ilość ciała, która roztworzyć się może w 100 *g* rozczynnika, nazywa się jego rozpuszczalnością. — Każde ciało stałe ma w oznaczonej temperaturze swą niezmienną charakterystyczną rozpuszczalność, a więc, o ile roztwór zachowuje tę samą temperaturę, rozpuszczanie się ciała stałego w cieczy musi ustać po pewnym czasie. Ze wzrostem temperatury rozpuszczalność ciał stałych zwykle wzrasta. — Roztwór, który nie rozpuszcza już więcej w sobie danego ciała, nazywa się roztworem nasyconym. Natomiast roztworem nienasyconym nazywamy taki, który ciała rozpuszczonego zawiera mniej niż roztwór nasycony, w którym więc dalej jeszcze ciało to rozpuszczać się może. — Ilość ciała stałego, znajdującą się w oznaczonej ilości rozczynnika, nazywamy wogóle stężeniem (koncentracją) roztworu. Oznaczamy je zwykle w gramach na 100 *g* rozczynnika albo 100 *g* roztworu. Naprzykład roztwór soli kuchennej, zawierający 25 *g* soli w 500 *g* wody jest roztworem nienasyconym o stężeniu: $c = 5\ g$ na 100 *g* rozczynnika, wzgl: 4·76 *g* w 100 *g* roztworu *).

**3. Rozpuszczalność a temperatura.** — Ilość ciała stałego, która w danej ilości rozczynnika rozpuścić się daje aż do nasycenia, zależy

*) p. Zagadnienia str. 53.

w wysokim stopniu od temperatury. W ogromnej większości przypadków rozpuszczalność ta rośnie z temperaturą i to w rozmaitym stopniu, w mniej licznych natomiast przypadkach — maleje. Do tej ostatniej kategorji należą: np. gips, czyli wodny siarczan wapnia; wapno palone; wapno gaszone, czyli wodorotlenek wapnia; siarczan manganu i inne. Rozpuszczalność gipsu wynosi w $t=25^0$ ok. 0·2 *g*, a powyżej 38° maleje. Taka sama mniej więcej jest rozpuszczalność wapna gaszonego. Przeźroczysta nasycona w zwykłej temp. woda wapienna mętnieje za ogrzaniem właśnie wskutek zmniejszenia się rozpuszczalności. — W tablicy VII podane są rozpuszczalności najbardziej pospolitych ciał jako typowych przykładów.

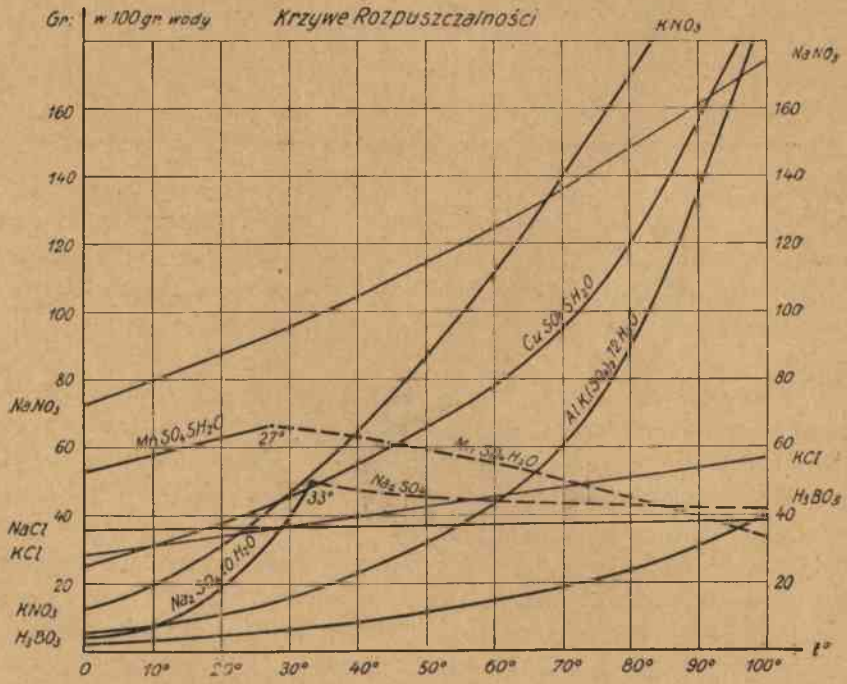
**Tab. VII. — Przykłady rozpuszczalności ciał stałych w wodzie.**

| 100 *g* wody rozpuszcza gramów: | $t=0^0$ | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ałun potasowy $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ | 5·28 | 11·22 | 23·4 | 42·8 | — | 190·0 $t=92{\cdot}5^0$ |
| Chlorek potasu $KCl$ . . . . | 28·7 | 34·4 | 40·3 | 45·6 | 51·0 | 56·0 |
| Chlorek sodu $NaCl$ . . . . | 35 8 | 35·9 | 36·5 | 37·2 | 38·1 | 39·2 |
| Kwas borowy $H_3BO_3$ . . . | 2·7 | 5·0 | 8·7 | 14·8 | 23·6 | 39·3 |
| Saletra potasowa $KNO_3$ . . . | 13·0 | 31 8 | 64·5 | 111·0 | 168·8 | 246·0 |
| Saletra sodowa $NaNO_3$ . . . | 73·1 | 88·0 | 105·0 | 124·5 | 148·0 | 174·0 |
| Siarczan miedzi $CuSO_4.5H_2O$ . | 25·3 | 37·6 | 55·2 | 78·0 | 119·5 | 195·5 |
| Siarczan manganu . $MnSO_4$ . . . | 53·2 | 62 9 | 66·1 *maks.* $=27^0$ | 55·5 | 45·2 | 33·2 |
| Slarczan sodu $Na_2SO_4$ . . . | 4·4 | 19·1 | 49·8 *maks.*$=33^0$ | 45·4 | 43·3 | 42·5 |
| Siarczan wapnia (gips) $CaSO_4.2H_2O$ . | 0·241 | 0·261 | 0·272 *maks.* $=38^0$ | 0·262 | 0·251 | 0·180 |
| Wodotlenek wapnia $Ca(OH)_2$ . . . | 0·173 | 0·166 | 0·141 | 0·116 | 0·096 | 0·083 |

Jeśli dane tablicy tej przedstawimy w sposób graficzny, odkładając na osi odciętych temperatury, a na osi rzędnych odpowiednie rozpuszczalności, otrzymamy dla każdego ciała t. zw. krzywę rozpuszczalności, jak to okazuje diagramat rozpuszczalności na str. 52.

*

Krzywe rozpuszczalności, przedstawione na Rys. 17, uzmysławiają doskonale, jak wielkie różnice występują w rozpuszczalności różnych ciał w tych samych temperaturach i jak się różnie zmienia rozpuszczalność ciał z temperaturą. — Nieznaczny wzrost rozpuszczalności wykazuje np. chlorek sodu $NaCl$, a niezmiernie gwałtowny — ałun i saletra potasowa $KNO_3$, natomiast nieznaczna naogół rozpuszczalność wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ i siarczanu wapnia $CaSO_4 . 2H_2O$ początkowo rośnie nieznacznie, a następnie




Rys. 17. Krzywe rozpuszczalności ciał stałych w wodzie w granicach temp: 0°—100°.

maleje. Osobliwy przebieg widzimy w przypadku z siarczanem sodowym, którego rozpuszczalność do $t = 33^0$ wzrasta a powyżej tej temperatury naodwrót maleje. Mamy tu jednak do czynienia właściwie z dwoma odmiennemi ciałami: siarczanem, zawierającym wodę krystaliczną (p. ust: „Hydraty“) t. zw. solą glauberską $Na_2SO_4 . 10H_2O$ i siarczanem bezwodnym $Na_2SO_4$. Temperatura 33° jest temperaturą zwrotną, w której sól wodna przechodzi w bezwodną. Powyżej tej temperatury z gorących roztworów wykrystalizowuje bezwodny siarczan, poniżej — siarczan wodny. — Nie jest to zgoła odosobniony

przypadek, albowiem to samo wykazuje np. siarczan manganu, który w $t = 27^0$ soli pięciowodnej $MnSO_4 . 5 H_2O$, przechodzi w sól jednowodną $MnSO_4 . H_2O$.

Zagadnienia: — 1) Z diagramatu Rys. 17 odczytać rozpuszczalności ciał, podanych w Tab. VII, dla temperatur niewymienionych w tablicy, np. dla $25^0$ lub $65^0$. — 2) Rozpuszczalność $c$ ciała (np. siarczanu manganu), podaną w gramach na $100\,g$ czystego rozczynnika (jak w Tab. VII), przerachować na rozpuszczalność $c'$ odniesioną do $100\,g$ roztworu i odwrotnie. — Odpowiedź:

$$c' = \frac{c . 100}{(100 + c)} \quad \text{i} \quad c = \frac{c' . 100}{(100 - c')} .$$

**4. Roztwory nasycone i przesycone.** — Roztwory, które zawierają ciała rozpuszczonego mniej, niż wynosi jego rozpuszczalność w danej temperaturze, czyli roztwory nienasycone, mogą stać się nasyconemi przy odpowiedniej zmianie temperatury. Np. roztwór saletry potasowej $KNO_3$ napół nasycony w $t = 60^0$, a więc o stężeniu ok. $55\,g$ (p. diagram), przez oziębienie do pewnej niższej temperatury staje się nasycony i poczyna wydzielać kryształy soli. Z wykresu dla tej soli łatwo odczytać, że stanie się to w temperaturze ok. $35^0$. Zwykle więc, by przygotować roztwory nasycone, przyrządzamy najpierw roztwór bliski nasycenia w temperaturze wyższej i oziębiamy go następnie do temperatury pożądanej. Nadmiar ciała rozpuszczonego opada wówczas w postaci kryształów, a w roztworze pozostaje dokładnie tylko tyle, ile dany rozczynnik w tej temperaturze rozpuścić może. Obecność wydzielonego osadu krystalicznego jest więc rękojmią, że otrzymaliśmy roztwór istotnie nasycony i to względem tego ciała, które z roztworu się wydzieliło.

W pewnych warunkach jednak, przystępując w powyższy sposób, można otrzymać roztwór, którego stężenie w danej temperaturze jest większe, niżby to wynikać winno z rozpuszczalności tego ciała. Takie roztwory nazywamy przesyconemi. Przesycone roztwory uzyskać można, jeśli roztwór podczas oziębienia uchronimy od zetknięcia z choćby najdrobniejszemi cząstkami ciała rozpuszczonego. Wtedy roztwór przesycony przez znaczny nawet przeciąg czasu może nieraz nie wydzielić nadmiaru zawartego w nim ciała rozpuszczonego. Dość jednak wrzucić do takiego roztworu drobniutki kryształek ciała rozpuszczonego, a w tej chwili zniesie się stan przesycenia i nadmiar soli pocznie krystalizować. Jest to zjawisko analogiczne do przechłodzenia cieczy (p. w. str. 29).

Doświadczenia: — Nasycone w wyższej temperaturze roztwory: saletry potasowej, ałunu lub siarczanu miedzi, zatykamy w probówce watą i oziębiamy zwolna. Krystalizacja nie wystąpi, zanim roztwór nie zostanie zaszczepiony odpowiednim kryształkiem, co niekiedy spowodowane być może przez samo tylko usunięcie zatyczki z waty.

**5. Zmiany cieplne w procesie rozpuszczania.** — Rozpuszczanie się ciał stałych jest zjawiskiem, któremu towarzyszy zwykle znaczne pochłanianie ciepła. Gdy rozpuszczamy sole w wodzie, temperatura roztworu zwykle się obniża, podobnie jak to ma miejsce podczas parowania ciał. Ilość pochłoniętego ciep. może być tu niekiedy bardzo znaczna, np. gdy rozpuszczamy w wodzie saletrę. Jeżeli zamiast ciekłej wody do rozpuszczania takich soli użyjemy śniegu lub topniejącego lodu, temperatura wtenczas jeszcze bardziej się obniży. W ten sposób zapomocą niektórych obficie rozpuszczalnych soli, np. chlorku wapniowego krystalicznego $CaCl_2.6H_2O$, uzyskać można temperaturę $t = -50^0$ (najlepiej użyć $1{\cdot}44\,kg$ tej soli na $1\,kg$ śniegu). Na tem właśnie polega zasada używanych powszechnie mieszanin oziębiających, z których najtańszą i najpospolitszą jest mieszanina śniegu i soli kuchenn., dająca w najlepszym razie ($33\,g$ soli na $100\,g$ śniegu) oziębienie do $t = -21^0$.

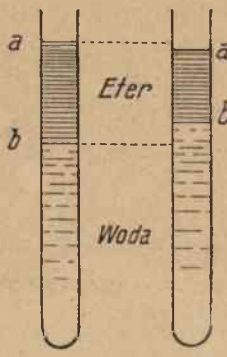
Zauważyć należy, że najbardziej pochłania się ciepło podczas rozpuszczania się tych ciał, których rozpuszczalność z temperaturą szybko wzrasta. Do ciał takich należą np. saletra potasowa, siarczan miedzi i wiele innych. Natomiast ciała, których rozpuszczalność z temperaturą maleje, rozpuszczając się, nie pochłaniają, lecz przeciwnie wydzielają ciepło.

**2. Roztwory cieczy w cieczach.** — Rozpuszczanie się cieczy w cieczach jest zawsze wzajemne. Jeżeli ciecz $A$ rozpuszcza się w cieczy $B$, to i odwrotnie ciecz $B$ rozpuszcza się w cieczy $A$. W większości przypadków ta wzajemna rozpuszczalność cieczy wzrasta z temperaturą i wreszcie w odpowiednio wysokiej temperaturze obie ciecze mieszają się ze sobą we wszystkich dowolnych stosunkach.

Zauważyć należy, że podobnie, jak przy tworzeniu się roztworów ciał stałych, tak też przy mieszaniu się cieczy zachodzą zwykle dość znaczne zmiany cieplne: zwykle wydziela się ciepło, są jednak i przypadki odwrotne. W pierwszym razie rozpusz-

czalność z wzrostem temperatury maleje, jak np. rozpuszczalność eteru w wodzie. — Nadto przy mieszaniu się cieczy występują także zmiany objętości: jednorodna mieszanina dwu cieczy zajmuje przeważnie objętość mniejszą od objętości obu składników razem. Różnica ta — kontrakcja — wynosić może kilka odsetek, np: u alkoholu i wody (p. str. 49), eteru i wody (p. Doświadczenie!).

Doświadczenie. — Do biurety dłuższej rurki, opatrzonej w podział Rys. 18), wlewamy pewną ilość wody, np. 10 $cm^3$, a następnie ostrożnie 10 $cm^3$ eteru, zabarwionego przez rozpuszczenie odrobiny jodu, bacząc, by obie ciecze podczas dolewania nie wymieszały się z sobą (Poz. I). W ten sposób otrzymamy dwie warstwy cieczy, wyraźnie odgraniczone od siebie. Gdy następnie skłócimy mocno zawartość biurety i poczekamy, aż się ciecze rozdzielą (Poz. II) — zauważymy, że dawna graniczna powierzchnia (menisk) obu cieczy *b* przesunie się ku górze *b'*. Jeżeli za pierwszym już razem wymieszanie było dostateczne, następne skłócenie nie powoduje dalszego przesunięcia. Nadto zauważymy, że całkowita objętość po wymieszaniu cieczy będzie nieco mniejsza, niż pierwotna objętość niezmieszanych cieczy.



Rys. 18. Wzajemna rozpuszczalność: wody i eteru objawia się przesunięciem granicznego meniska *b* na *b'*.

Doświadczenie to poucza, że eter rozpuszcza się w wodzie i to do pewnej tylko granicy, niezmiennej w stałej temperaturze; nadto łatwo przekonać się można, że i woda rozpuszcza się w eterze. Gdy bowiem to samo doświadczenie wykonamy w próbówce, a następnie po skłóceniu zanurzymy próbówkę do zimnej wody, warstwa eterowa zmętnieje z powodu wydzielania się nadmiaru rozpuszczonej w eterze wody; przeciwnie zaś przez zanurzenie do wody gorącej spowodujemy zmętnienie warstwy wodnej, wydzielając z niej nadmiar rozpuszczonego eteru. Stąd dochodzimy do wniosku, że rozpuszczalność eteru w wodzie maleje z wzrostem temperatury, a wody w eterze przeciwnie — wzrasta.

**3. Roztwory gazów w cieczach.** — Rozpuszczalność gazów w zależności od ciśnienia i temperatury. Że gazy rozpuszczają się w cieczach, świadczą o tem zjawiska, znane z codziennego doświadczenia: wydobywanie się baniek powietrza z wody źródlanej przy ogrzaniu, burzenie się wód mineralnych, trunków musujących po otwarciu flaszki i t. d. Zjawiska te stwierdzają fakt, że rozpuszczalność gazów w cieczy zależy nietylko od temperatury, lecz również i od ciśnienia.

1) *Wpływ ciśnienia.* — Rozpuszczalność gazów, które rozpuszczają się w wodzie lub innej cieczy bez zmian chemicznych, tj. nie wchodzą z nią w reakcję chemiczną, podlega prawu *Henry'ego* (1802). — Prawo to stwierdza: ciężar gazu, który pewna objętość rozczynnika rozpuścić może w stałej temperaturze, innemi słowy: *„stężenie nasyconego roztworu gazu — liczone na jego masę (ciężar) — jest wprost proporcjonalne do ciśnienia, pod którem się ten gaz znajduje“.*

Jeżeli zaś uwzględnimy, że objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia, to dochodzimy do wniosku, że prawo to głosi: *„objętość gazu, którą rozpuszcza się w oznaczonej objętości cieczy, jest niezależna od ciśnienia, pod którem się gaz znajduje“.*

Wynika to najwymowniej z następującego przykładowego rozważania. — Rozpuszczalność $c$, np. tlenu w $t = 0^0$, liczona w gramach na 1 litr wody wynosi: $c_0 = 0{\cdot}07\ g$, co przedstawia pod ciśnieniem $p_0 = 1\ atm$ objętość, którą z ciężaru właśc. tego gazu $s = 0{\cdot}00143\ g$ obliczamy jako równą $V_0 = 0{\cdot}07 : 0{\cdot}00143 =$ ok. $49\ cm^3$. Jeśli zwiększymy ciśnienie np. 3-krotnie: $p' = 3\ atm$, rozpuszczalność wzrośnie 3-krotnie, co przedstawi ciężar: $c' = 0{\cdot}07 \times 3 = 0{\cdot}21\ g$, a objętość: $V' = \frac{49}{3} \times 3 = 49\ cm^3$, czyli znów tę samą objętość. Pierwotne bowiem $V_0 = 49\ cm^3$ maleją pod nowem ciśnieniem $p' = 3\ atm$ do objętości: $\frac{49}{3}\ cm^3 = 18{\cdot}3\ cm^3$, która 3-krotnie zwiększona: $18{\cdot}3 \times 3$ daje $V' = 49\ cm^3$, co odpowiada nowej 3-krotnie zwiększonej rozpuszczalności $c' = 0{\cdot}21\ g$.

Słowem: stosunek objętości rozpuszczonego gazu do objętości cieczy, która go pochłania, pozostaje niezmienny. Liczbę $\alpha$, wyrażającą ten stały stosunek objętości rozpuszczonego gazu do objętości cieczy:

$$\alpha = \frac{objętość\ gazu}{objętość\ cieczy} = \frac{V_g}{V_c},$$

nazywamy współczynnikiem rozpuszczalności albo absorbcyi*). Odnosimy go zwykle do temperatury $t = 0^0$. —

---

*) *Uwaga.* — Określenia „absorbcja“ w znaczeniu rozpuszczalności nie należy utożsamiać ze słowem: „adsorbcja“, która oznacza pochłanianie, np. gazów, par, barwików i t. d. — przez sproszkowane ciała stałe (p. n. rozd. „Koloidy“, str. 78; i ust. „Węgiel aktywny“).

Dla tlenu $O_2$ i wody $H_2O$ współczynnik ten równa się zatem:

$$\alpha_0 = \frac{49\ cm^3}{1000\ cm^3} = 0{\cdot}049.$$

2) *Wpływ temperatury.* — Z wzrostem temperatury rozpuszczalność gazów zmniejsza się, a więc i współczynnik absorbcji maleje. — Dla tlenu np. w $t = 20^0$, wynosi on już tylko $\alpha_{20} = 0{\cdot}33$, to znaczy, że w 1000 $cm^3$ wody rozpuszcza się wówczas 33 $cm^3$ tlenu (p. Tab. VIII). Na ogół ten spadek rozpuszczalności wszystkich gazów z wzrostem temperatury jest bardzo znaczny.

W niektórych przypadkach rozpuszczalność gazów w cieczach jest bardzo wielka. Np. współczynnik absorbcji dla amoniaku $NH_3$ w tmp. $15^0$ wynosi $k_{15} = 800$, tj. 1 $cm^3$ wody pochłania wtedy 800 $cm^3$, zaś w tmp. $0^0$, aż $k_0 = 1300\ cm^3$. W takich jednak razach rozpuszczaniu się towarzyszy najczęściej reakcja chemiczna. Wtedy też rozpuszczanie się gazów w cieczach nie zgadza się z prawem Henrye'ego, tj. ciężar gazu rozpuszczonego nie jest proporcjonalny do ciśnienia zewnętrznego.

Zadania: — 1) Obliczyć rozpuszczalność powietrza w wodzie z rozpuszczalności jego składników, uwzględniając że ciśnienie powietrza $p$ składa się z cząstkowych ciśnień: $p_1$ — azotu i $p_2$ — tlenu ($p = p_1 + p_2$) w stosunku ich procentowej zawartości, t. j: $p_1 = {}^4/_5\ p$, a $p_2 = {}^1/_5\ p$. — 2) Przerachować za pomocą Tab. II (cięż. właśc.) współczynniki rozpuszczalności $\alpha$ na jednostki wagowe $c$ (w gramach), np: dla chlorowodoru $HCl$; siarkowodoru $H_2S$, azotu $N_2$, lub $O_2$.

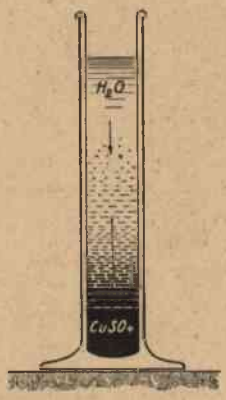
**Tab. VIII. — Rozpuszczalność pospolitych gazów w wodzie.**

| 1 *litr* wody rozpuszcza litrów gazu ($\alpha$) | $t = 0^0$ | $20^0$ | $40^0$ | $60^0$ | $100^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Wodór . . . $H_2$ | 0·0215 | 0·0182 | 0·0164 | 0·0160 | — |
| Tlen . . . . $O_2$ | 0·0489 | 0 0310 | 0·0231 | 0·0195 | 0·017 |
| Azot . . . . $N_2$ | 0 0235 | 0·0155 | 0·0118 | 0·0102 | 0·009 |
| Powietrze . . | 0·0292 | 0·0187 | — | — | — |
| Bezwodnik węgla $CO_2$ | 1·713 | 0·878 | 0.530 | 0·359 | — |
| Chlor . . . . $Cl_2$ | 4·61 | 2·299 | 1·438 | 1·023 | — |
| Siarkowodór . $H_2S$ | 4·67 | 2·58 | 1·66 | 1·99 | 0·81 |
| Bezwodnik siark. $SO_2$ | 79·79 | 39·37 | 18·8 | — | — |
| Chlorowodór . $HCl$ | 507·0 | 442·0 | 385·7 | 338·7 | — |
| Amoniak. . . $NH_3$ | 1305·0 | 715·0 | 600·0 ($t = 28^0$) | — | — |

V.

# Osmotyczna teorja roztworów.

**1. Dyfuzja w roztworach.** — Dla ciał, znajdujących się w roztworze, niezmiernie charakterystyczne jest zjawisko samorzutnego przenikania cząstek ciała rozpuszczonego z roztworu do czystego rozczynnika. Zjawisko to — w istocie swej zupełnie podobne do opisanego poprzednio samorzutnego przenikania jednej cieczy w drugą (str. 35) — jest również objawem dyfuzji. Jest ono wymownym dowodem samodzielnego ruchu cząstek ciała rozpuszczonego.




Rys. 19. Dyfuzja siarczanu miedzi objawia się powolnym zanikiem granicznej powierzchni roztworu i wody.

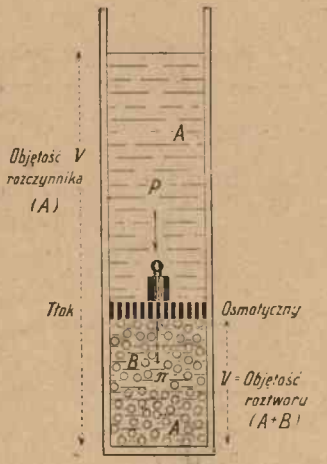
Doświadczenie. — Gdy na dnie walca umieścimy stężony roztwór jakiejkolwiek soli, np. siarczanu miedzi (Rys. 19), i ostrożnie nalejemy nań czystej wody tak, by ciecze się nie zmieszały, to po upływie dni kilku zauważymy, że niebieska barwa podnosi się ku górze walca, co jest dowodem rozchodzenia się cząsteczek soli pomiędzy cząsteczkami rozczynnika (wody). Proces ten odbywa się bardzo powoli i minąć mogą tygodnie, a nawet miesiące, zanim na całej wysokości walca niebieskie zabarwienie, a więc stężenie roztworu siarczanu miedzi stanie się wszędzie jednakie.

Na podstawie tego doświadczenia, które łatwo powtórzyć z jakiemkolwiekbądź innem ciałem, można wyprowadzić następujące wnioski: — 1) cząstki ciała rozpuszczonego posiadają zdolność do samodzielnego ruchu pomiędzy cząstkami rozczynnika, — 2) dążą one do wyrównania istniejącej różnicy stężeń w rozmaitych częściach roztworu, a więc do zajęcia możliwie wielkiej objętości, a mianowicie objętości, zajmowanej przez cały rozpuszczalnik.

To rozprzestrzenienie się ciała rozpuszczonego wewnątrz rozpuszczalnika ciekłego posiada więc cechy takie same, jak zjawisko przenikania jednego gazu w drugi, lub cieczy w ciecz. Przyczyna obu zjawisk jest bowiem ta sama, a mianowicie samodzielny ruch cząstek ciała rozpuszczonego w cieczy. — Są to wszystko zjawiska dyfuzji.

**2. Ciśnienie osmotyczne.** — 1) *Jak powstaje i na czem polega.* — Jeżeli gazowi rozprężającemu się w naczyniu zagrodzimy

drogę ścianą dlań nieprzenikliwą, wówczas, jak wiadomo, wywiera on na tę ścianę, jako też i na inne ściany naczynia, pewne ciśnienie. Ciśnienie to będzie tem większe, im mniejsza jest objętość danej ilości gazu, im więc gęstość gazu, jego stężenie jest większe. — Doświadczenia z ciałami, znajdującemi się w roztworze, okazały, że cząsteczki ciała dyfundującego w cieczy wywierać mogą również podobne ciśnienie, jeżeli tylko na ich drodze ustawimy przegrodę nieprzenikliwą dla tych cząsteczek, lecz przenikliwą dla cząstek rozczynnika. Przeszkodę taką stanowić może np. błona pęcherza zwierzęcego, która jest łatwo przenikliwa dla wody, a mniej przenikliwa dla cząsteczek soli lub cukru. Gdyby błona taka była ścianką ruchomą, poruszającą się swobodnie, w środowisku $A$, np. wody, a zgoła nieprzepuszczająca cząstek ciała rozpuszczonego $B$, np. cukru, — natenczas łatwo sobie wyobrazić model, jak na Rys. 20, z którego wynika, że dla zrównoważenia ciśnienia osmotycznego $\pi$, wywieranego cząstkami $B$ na ścianę takiego tłoka, potrzebna jest równoważna siła zewnętrznego ciśnienia $P$. — Ciśnienie osmotyczne ujawnia się przeto na półprzenikliwych ścianach, odgraniczających roztwór od czystego rozczynnika.

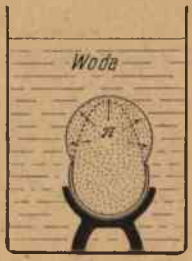



Rys. 20. Idealny model osmotycznego tłoka, przenikliwego dla rozczynnika, nieprzepuszczającego cząstek ciała rozpuszczonego: $P$ — ciśnienie zewnętrzne, $\pi$ — ciśnienie osmotyczne.

Doświadczenia: — 1) Z roztworem cukru. Mały słoik (Rys. 21), wypełniony stężonym roztworem cukru, szczelnie obwiązujemy pęcherzem, zanurzamy w czystej wodzie. Cząsteczki cukru, gdyby błony nie było, dyfundowałyby bez przeszkody do czystej wody i proces ten odbywałby się dopóty, dopóki nie wyrównałoby się stężenie cukru w całej masie (objętości) wody. Ta dążność cząsteczek cukru do zajęcia przestrzeni możliwie największej w danych warunkach nie może jednak do tego doprowadzić, błona pęcherza bowiem jest dla cząstek cukru prawie nieprzenikliwa. Natomiast jest ona przenikliwa dla cząsteczek wody; woda więc może wchodzić do wnętrza słoika, co powodować musi powiększenie się objętości cieczy w nim zawartej, a co za tem idzie — nacisk na ściany naczyńka. Doświadczenie stwierdza, że tak jest istotnie, błona pęcherza silnie się wydyma, na

Rys. 21. Ciśnienie osmotyczne roztworu cukru zamkniętego błoną pęcherza rozdyma tę błonę.

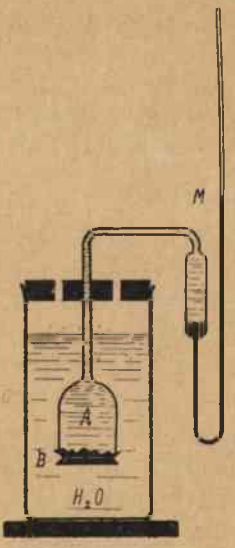
zewnątrz. Ciśnienie, które tu obserwujemy, pochodzi oczywista stąd, że zatamowany został swobodny dyfuzyjny ruch drobin cukru. To ciśnienie nosi nazwę ciśnienia osmotycznego, ponieważ przenikanie ciał przez błony nazywamy osmozą.




Rys. 22. Ciśnienie osmotyczne, panujące we wnętrzu kurzego jaja do połowy obwarzonego — ujawnia się wydęciem błony.

2) Z jajem kurzem daje się okazać to samo zjawisko, a to w sposób następujący. (Rys. 22). Świeże jajo zanurzmy do połowy w stopionej parafinie na chwilę; poczem wstawmy do rozczynu kwasu solnego, a to celem roztworzenia skorupki wapniowej i obnażenia częściowego błony jaja. Jeśli zabieg ten wykonany bez najmniejszego uszkodzenia błony, to jajo takie wstawione do czystej wody po kilku godzinach wypęcznieje wskutek osmozy wody po przez obnażoną błonę. Wnętrze jaja przedstawia bowiem roztwór, w którem panować musi znaczne osmotyczne ciśnienie, a błona — półprzenikliwą ścianę. — Każda żywa komórka organiczna, nawet najmniejszych rozmiarów, wykazuje tę samą właściwość.

2) *Pomiar ciśnienia osmotycznego.* — Ciśnienie osmotyczne daje się zmierzyć dokładnie, należy tylko dobrać błonę dla badanego ciała istotnie zupełnie nieprzenikliwą, co nie jest rzeczą łatwą. Błona pęcherza własności tej w istocie nie posiada, przepuszcza bowiem przez się cząsteczki obu rodzajów, tylko w różnym stopniu. Natomiast doskonałą okazuje się dla pewnych ciał błona sztucznie wytworzona z osadu soli, zwanej żelazocjankiem miedziowym, którą można otrzymać, zanurzając w roztworze żelazocjanku potasowego walcowate naczyńko z niewypalonej gliny, wypełnione roztworem siarczanu miedziowego. W porowatych ścianach takiego naczynia osiada cienka błonka z żelazocjanku miedziowego, a naczyńko takie nadaje się doskonale do pomiarów osmotycznych.




Rys. 23. Osmometr tj. przyrząd do pomiaru ciśnienia osmotycznego, którego miarą jest tu zmniejszenie objętości gazu zamkniętego w manometrze *M*.

Doświadczenie. — Naczynie *A* osmotyczne (Rys. 23), zawierające badany roztwór jest opatrzone rurką manometryczną *M*. W miarę przenikania wody do wnętrza roztworu po przez błonę *B*, zmniejsza się objętość gazu (np. powietrza), zamkniętego

w rurce manometru. Po pewnym czasie, wynoszącym niekiedy parę tygodni, ruch manometru ustaje. Jest to dowodem, że ciśnienie osmotyczne zrównoważone już zostało prężnością gazu w manometrze. — Trudność pomiarów tego rodzaju polega na wynalezieniu błony doskonale półprzenikliwej.

**3. Osmotyczna teorja roztworów.** — **1. Twierdzenia wyjściowe.** — *Pfeffer* w 1877 r. pierwszy wykonał szereg dokładnych pomiarów ciśnienia osmotycznego w roztworach wodnych. Z pomiarów tych okazało się, że:

$1^0$ — *Ciśnienie osmotyczne, wywierane przez cząstki ciała rozpuszczalnego, jest wprost proporcjonalne do stężenia tych cząstek,* czyli odwrotnie proporcjonalne do objętości zajmowanej przez rozczynnik (p. model na Rys. 20).

$2^0$ — *Ciśnienie osmotyczne* zależy od temperatury, a mianowicie: *na każdy stopień podwyższenia temperatury wzrasta o* $^1/_{273}$ *tego ciśnienia, jakie dany roztwór okazuje w tmp*: $0^0$ *C.*

Jak widzimy, ta zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia i temperatury jest zupełnie podobna do zależności, jakiej podlega prężność gazu. — *Van't Hoff* pierwszy w r. 1885 wykazał i udowodnił, że ciśnienie osmotyczne, jakie ciało wywiera w roztworze, jest nadto i co do wielkości swej zupełnie równe ciśnieniu, jakieby to ciało wywarło, gdyby w tej samej przestrzeni znajdowało się w stanie gazowym. *Ciśnienie osmotyczne jest więc nietylko podobne w swoich prawach, ale i równe co do swej wielkości ciśnieniu gazu,* znajdującego się w tej samej temperaturze w przestrzeni, objętością swą równej przestrzeni wypełnionej przez roztwór. Rozczynnik nie odgrywa w tem żadnej roli. — Pomyślmy np. wodny roztwór dwutlenku węgla $CO_2$ o pewnem stężeniu. Cząsteczki tego ciała w stanie roztworu wywierają określone ciśnienie osmotyczne. Gdybyśmy w myśli usunęli rozczynnik, pozostawiając w przestrzeni przezeń zajmowanej tylko drobiny dwutlenku węgla, drobiny te jako gaz wywierałyby na ściany naczynia pewne określone ciśnienie: to ciśnienie gazowe dokładnie wynosiłoby tyle, ile wynosiło poprzednio ciśnienie osmotyczne. Stąd łatwo jest obliczyć ciśnienie osmotyczne $\pi$ wodnego roztworu, np. nasyconego bezwodnikiem węglowym w $t = 0^0$, pod $p = 3$ *atm*, jeśli znana jest jego rozpuszczalność (p. Tab. VIII). Skoro np. $1 \cdot 713$ *l* wolnego bezwodnika pod 3 *atm* zajmuje w roztworze tylka 1 *l*, to w nim: $\pi = 3 \times 1 \cdot 173 = 5 \cdot 14$ *atm.*

**2. Związek pomiędzy ciśnieniem osmotycznem a innemi własnościami roztworów.** — Pomysł *vant' Hoffa,* polegający na utoż-

samieniu ciśnienia osmotycznego z ciśnieniem, wywieranem przez gazy, stał się punktem oparcia dla wynikającej stąd teorji, znanej w nauce pod nazwą osmotycznej teorji. Już sam vant' Hoff przewidział najważniejsze wynikające z tego założenia wnioski i sam je udowodnił. Inni badacze przenieśli je na dalsze dziedziny zjawisk, zachodzących w roztworach, — dziedziny niezwykle rozległe, dotyczące najistotniejszych ich własności. Wystarczy wskazać tu najważniejsze. Są nimi: — 1) przewodnictwo prądu elektrycznego w roztworach, skąd powstała teorja elektrolitycznej dysocjacji (*Arrhenius* 1888 r.), oraz — 2) powstawanie napięć elektrycznych, wyjaśnione teorją ogniw galwanicznych (*Nernst* 1890 r.) Rozpatrzmy więc dokładniej, na jakich podstawach van't Hoff oparł swe założenie i jakie sam wysnuł stąd teoretyczne wnioski.

**3. Prawa ciśnienia gazów a ciśnienie osmotyczne.** — Rozważmy przedewszystkiem raz jeszcze działanie tłoka osmotycznego. Z modelu wyobrażającego idealne działanie takiego tłoku, p. Rys. 20, jest widoczne odrazu, że zmniejszenie wielokrotne objętości roztworu, wywołać musi tylokrotne zwiększenie panującego w nim początkowo ciśnienia osmotycznego. Taki wniosek jest nieuniknioną konsekwencją kinetycznego pojmowania ciśnienia, bez względu na to, czy pochodzi ono od cząstek gazowych — jak chce teorja kinetyczna — czy też pochodzi od cząstek rozpuszczonych, osmotycznie czynnych — jak to zakłada van't Hoff. Wniosek powyższy jest przeto niczem innem jak tylko uzasadnieniem prawa *Boyle-Mariotte'a* w odniesieniu do ciśnienia osmotycznego: $\pi v = const.$

W następstwie tego kinetycznego pojmowania istoty ciśnienia osmotycznego wynika zeń również i prawo *Gay'-Lussaca* samo przez się, albowiem jeśli prężność cząstek gazu jest proporcjonalna do jego temp. bezwzględnej $T$, a ta znów jest proporcjonalna do kinetycznej energji jego cząstek: $^1/_2\, mu^2$, to również osmotycznie czynne cząstki w roztworze, będąc w tej samej co i gaz temperaturze, muszą mieć tę samą średnią energję ruchu. Wzrost więc ciśnienia osmotycznego $\pi$ przez nie wywieranego, musi być proporcjonalny do temp. bezwzględnej: $\pi \backsim T$, a współczynnik tej proporcjonalności ten sam tj. $= {}^1/_{273}\, \pi_0$. — Innemi słowy: $\pi_T = ({}^1/_{273}\, \pi_0) \cdot T$.

Oba te teoretyczne wnioski potwierdzają się w zupełności bezpośredniemi pomiarami ciśnienia osmotycznego *(Pfeffer)*. — Tak samo wreszcie i zasada *Avogadry* — w konsekwencji dwu poprzednich praw — staje się również i dla roztworów analogicznem jak dla gazów twierdzeniem, które opiewa:

„*Roztwory o równem osmotycznem ciśnieniu: $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3$ i t. d., w tej samej temperaturze: $t = const$ — zawierają w 1 objętości taką samą ilość osmotycznie czynnych cząstek*“, *t. j.*:

$$n_1 = n_2 = n_3 = const.$$

**4. Prawo Raoulta a ciśnienie osmotyczne.** — Znanym jest fakt, że roztwory wrą wyżej, niż czysty rozpuszczalnik, i to tem wyżej, im są bardziej stężone, a taksamo krzepną niżej. Woda morska (średniej zawartości $3 \cdot 5^0/_0$ różnych soli) wrze np. nie w $100^0$, lecz w $103 \cdot 7^0$, a krzepnie nie w $0^0$, lecz w $-9^0$. Przez zbadanie licznych roztworów wykrył *Raoult* opisowe prawo, odtwarzające zależność pomiędzy ilością cząstek $n$ ciała rozpuszczonego w dowolnej lecz stałej ilości rozczynnika, np. w 1 000 $cm^3$, lub 1 000 $g$ wody, a obniżeniem prężności pary roztworu względem prężności czystego rozczynnika. Prawo to wyraża się matematycznie wzorem:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N + n} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

gdzie w dowolnej, lecz stałej temp. $t = const$, oznaczają: $p$ — prężność pary czystego rozczynnika, $p'$ — prężność pary roztworu, $n$ — ilość cząstek ciała roztworzonego, $N$ — ilość cząstek rozczynnika, które razem tworzą dany roztwór. Jeśli różnicę $(p - p')$ oznaczymy symbolem $\Delta p$, i założymy, że prawo Raoulta odnosi się wyłącznie do bardzo rozcieńczonych roztworów, a więc takich gdzie $n$ względem $N$ jest wielkością bardzo małą, a więc dającą się zaniedbać, natenczas wzór (1) przyjmie postać:

$$\Delta p = \frac{p}{N} \cdot n \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

We wzorze tym iloraz $p/_N$ jest wielkością stałą, albowiem $N$ ilość cząstek czystego rozczynnika dla zawsze tej samej użytej jego ilości (np. 1 000 $g$), a także prężność jego pary — w obranej za stałą temperaturze pomiarów — są wielkościami stałemi. A więc $p/_N$ musi być też wielkością stałą: $p/_N = const$. Oznaczmy ją symbolem $E_p$. Mamy przeto:

$$E_p = \frac{p}{N} = const$$

i stąd wzór (2) w postaci:

$$\Delta p = E_p \cdot n \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

które jest niczem innem jak prawem *Raoulta*, tylko odmiennie wyrażonem. Głosi ono:

„*Obniżenie prężności pary roztworu* $\Delta p$ *jest proporcjonalne do stężenia w nim cząstek* $n$ *ciała roztworzonego*“.

Prawo Raoulta — podkreślamy to raz jeszcze — jest prawem doświadczalnem, a więc niczem innem jak matematycznym opisem tego, co daje bezpośredni pomiar. Z drugiej strony mamy teoretycznie uzasadnione przez van't Hoffa dla osmotycznego ciśnienia prawo Boyle'a, którego treść istotna (p. w.) polega na tem, iż cząstki rozpuszczone wywierają na osmotyczną ścianę (tłok osmotyczny) ciśnie-

nie osmotyczne $\pi$, proporcjonalne — podobnie jak ciśnienie gazowe — do ilości tych cząstek $n$ w 1 objętości roztworu (Teorja kinetyczna, str. 38, wzór 1., t. j. $\pi$ jest $\backsim$ do $n$. — Jest to nic innego jak prawo *van't Hoffa:* Możemy je napisać w postaci równania:

$$\pi = k \cdot n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

w którem „$k$“ jest współczynnikiem proporcjonalności *)

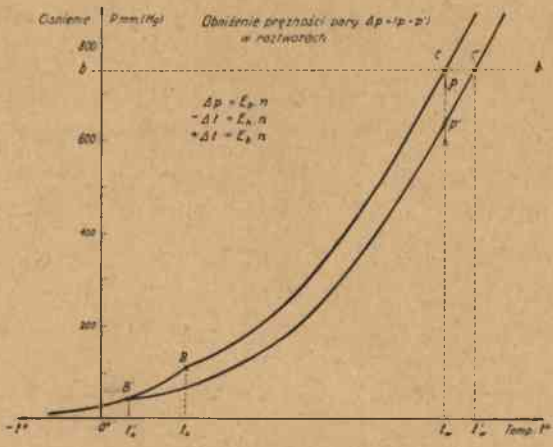
Z wyrażeń (3) i (4) wnioskujemy odrazu: skoro $\Delta p$ i $\pi$ są wielkościami proporcjonalnemi do tej samej wielkości $n$, przeto muszą być one proporcjonalne do siebie, t. j:

$$\pi \backsim \Delta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

czyli słowami:

„*Ciśnienie osmotyczne roztworu $\pi$, o zawartości $n$ osmotycznie czynnych cząstek,* rachowanych na tę samą ilość rozczynnika (np. 1000 *g*), *jest proporcjonalne do obniżenia prężności pary $\Delta p$ w tym roztworze*“.

**5. Zmiana temperatur wrzenia i krzepnięcia a ciśnienie osmotyczne.** — Omówione co tylko obniżenie prężności pary roztworu: $\Delta p = (p - p')$ odnosi się do dowolnej, lecz stałej temperatury, przeto dla różnych temperatur, krzywa prężności roztworu $B'C'$ musi przebiegać poniżej krzywej $BC$ dla czystego rozczynnika, jak to schematycznie podaje Rys. 24. — Oczywista, że im większe ma roztwór stężenie osmotycznie czynnych cząstek $n$, tem bardziej odsunięty będzie przebieg krzywej $p'$ od przebiegu krzywej $p$, dla czystego rozczynnika, tem większa będzie depresja (obniżenie) prężności par $\Delta p$, dla każdej wartości temperatury. Lecz krzywą prężności roztworu $B'C'$ — przecina krzywę prężności fazy stałej czystego




Rys. 24. Obniżenie temperatury pary $\Delta p$: krzywa prężności pary roztworu $B'C'$ przebiega poniżej krzywej czystego rozczynnika $BC$; co pociąga za sobą: obniżenie temperatury krzepnięcia $-\Delta t_k$ i podwyższenie temp. wrzenia $+\Delta t_v$.

*) W analogicznem wyrażeniu na ciśnienie gazu: $p = \frac{1}{3} n \cdot mu^2$ (p. str. 38, wzór 1), ten współczynnik proporcjonalności $k$ jest $= \frac{1}{3} mu^2$, bowiem średnia energja kinetyczna cząstek gazu w stałej $T$ jest wielkością stałą.

rozczynnika $AB$ bardziej na lewo, niż krzywa $BC$. Co to oznacza? — Z diagramatu faz (p. str. 32), które reprezentują tu również krzywe prężności par, wynika odrazu że punkt $B'$ jest punktem, odpowiadającym temperaturze krzepnięcia roztworu $t_k'$ podobnie jak punkt $B$ — jest punktem, wyznaczającym temperaturę krzepnięcia czystego rozczynnika $t_k$. Oczywista, że $t_k'$ leży poniżej $t_k$, a ich różnica: $(t_k - t_k')$, oznaczmy ją przez $\Delta t_k$, jest niczem innem jak depresją (obniżeniem) temperatury krzepnięcia, i to tem znaczniejszą, im większa jest depresja w przebiegu krzywych prężności par $\Delta p$. — Słowem:

$$\Delta t_k \backsim \Delta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Lecz proporcjonalne przesunięcie krzywych prężności par roztworu $B'C''$ — pociąga za sobą drugi jeszcze skutek, mianowicie: przesunięcie punktu wrzenia, którego położenie wyznacza się przecięciem poziomej prostej $bb$, reprezentującej wielkość ciśnienia zewnętrznego, np. 1 *atm*, — z krzywą prężności pary $BC$, wzgl. $B'C'$. Z przesunięcia punktu $C$ w prawo do położenia $C'$ — widoczna, że odpowiadająca mu temperatura wrzenia podniesiona została z $t_b$ na $t_b'$. To podniesienie temperatury wrzenia: $(t_b' - t_b) = \Delta t_b$ jest oczywiście również:

$$\Delta t_b \backsim \Delta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

**4. Zestawienie**: — Z wyrażeń (4), (5), (6) i (7) mamy łączny wynik:

$$\pi \backsim n \backsim \Delta p \backsim \Delta t_k \backsim \Delta t_b,$$

czyli jako ostateczny wynik zbiorowy, następujące twierdzenie:

*Ciśnienie osmotyczne roztworu, w dowolnej lecz stałej temperaturze: $t = const$, jest proporcjonalne: — 1) do ilości osmotycznie czynnych w nim cząstek $n$, tj. do ich stężenia; — 2) do obniżenia prężności pary $\Delta p$ czystego rozczynnika; — 3) do obniżenia temp. jego krzepnięcia $\Delta t_k$; — 4) do podwyższenia jego temp. wrzenia $\Delta t_b$.*

Twierdzenia te stwarzają możność obliczenia osmotycznego ciśnienia $\pi$, z pomiarów $\Delta p$, $\Delta t_k$ lub $\Delta t_b$, które stosunkowo łatwo i dokładnie dają się wykonać w porównaniu do niepewnych bezpośrednich pomiarów samego ciśnienia $\pi$. — Nadto z tych teoretycznie uzasadnionych twierdzeń wynikają dalsze również doniosłe wnioski i zastosowania, o których będzie później mowa.

Ponieważ każda żyjąca komórka roślinna lub zwierzęca jest komórką osmotyczną, pokrytą błoną półprzenikliwą, widoczna, że ciśnienie osmotyczne w niej panujące musi być jednym z czynników, normujących wymianę soków: pobieranie pożywienia i wydzielanie zużytych produktów. I z tego więc jeszcze powodu znajomość praw dotyczących ciśnienia osmotycznego, nabiera doniosłego znaczenia.

VI.

# Roztwory koloidalne.

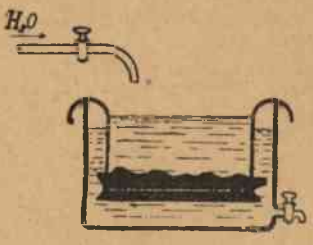
**I. Własności ogólne wyróżniające roztwory koloidalne.** — Z opisu własności roztworów właściwych i ich teoretycznego wyjaśnienia (str. 58—65) wiemy, że:

1) Roztwory właściwe są to jednorodne mieszaniny, a więc ciała złożone, których składniki chemicznie nie oddziaływują na siebie.

2) Wytwarzanie się roztworów jest skutkiem dyfuzji, która występuje samorzutnie i zawsze przy zetknięciu się dwu różnych ciał, np. soli i wody, wody i alkoholu, powietrza i wody i t. p.

3) Rozdział roztworu na jego składniki nie może być uskuteczniony mechanicznie, np. zapomocą sączenia, lecz dokonywa się jedynie drogą procesów fizycznych, np. odparowania rozczynnika, wykrystalizowania ciała rozpuszczonego, rozdestylowania par i t. p.

4) Ciało roztworzone w rozpuszczalniku powoduje w nim cały szereg zmian fizycznych, których podstawową cechą jest ciśnienie osmotyczne, np: zmiany temperatur krzepnięcia i wrzenia (p. str. 64), obniżenie prężności pary (str. 63) i t. d. Ciśnienie to jest również skutkiem dyfuzji, jako zjawiska przyczynowego, wynikającego z samodzielnego ruchu niedostrzegalnych cząstek ciała rozpuszczonego.




Rys. 25. Dializator: stanowi go naczynie walcowate opatrzone dnem z naciągniętej błony pęcherza, przenikliwej dla rozczynnika (wody) i dla soli, nieprzenikliwej dla koloidu; naczynie to, przeznaczone dla roztworu, zawisa w czystym rozczynniku.

Każdy roztwór właściwy odpowiada wszystkim tym cechom. Istnieje jednak cały szereg mieszanin, pozornie jednorodnych, w których nie wszystkie powyższe własności występują dostatecznie wyraźnie, albo występują tylko częściowo. Takiemi mieszaninami — pozornie zupełnie jednorodnemi są np. roztwory wodne: białka kurzego, gumy arabskiej, mydła, wodorotlenku żelazowego $Fe(OH)_3$, kwasu krzemowego $Si(OH)_4$, siarczków arsenu $As_2S_3$, antymonu $Sb_2S_3$ i wiele, wiele innych.

Weźmijmy dla przykładu surowe białko jaja kurzego lub przeźroczysty zupełnie roztwór gumy arabskiej albo też krochmalu. Rozcieńczmy je wodą z dodaniem nieznacznej ilości soli kuchennej. Sprobujmy roztwór ten poddać dyfuzji poprzez błonę pęcherza zwierzęcego lub papier pergaminowy w urządzeniu jak na Rys. 25 zwanem dializatorem. — W urządzeniu tem jedyną drogą dyfuzji dla cząstek znajdujących się w roztworze jest błona pęcherza. Przez błonę tę

może przechodzić swobodnie, choć powoli, dopływająca do dializatora woda. Przekonać się łatwo, że wraz z wodą do zewnętrznego naczynia dializatora przechodzi też i sól, zawarta w roztworze, nie przechodzi natomiast białko. Wskazuje to odparowana do suchości próbka cieczy, pobranej z zewnętrznego naczynia. Próbka ta zawiera wyłącznie krystaliczny osad soli, natomiast próbka, zaczerpnięta z wewnętrznego naczynia, — po dłuższem dializowaniu roztworu — pozostawia po odparowaniu bezpostaciowy osad białka.

Stąd wynika odrazu pierwsza zasadnicza różnica, jaką rozpuszczone w wodzie białko okazuje w porównaniu do rozpuszczonej soli, a mianowicie — niezdolność do dyfuzji przez porowaty materjał (pęcherza, papieru pergaminowego i t. p.), przenikliwy dla wody i soli. Tak samo zachowuje się i guma arabska i wszystkie inne wymienione powyżej ciała a także wiele jeszcze ciał, zawartych w różnych naturalnych sokach oraz sztucznie przygotowanych rozczynach. — Nadto widzimy z powyższego, że białko, guma arabska i t. p. po odparowaniu do suchości ich roztworów pozostawiają bezpostaciowy osad, natomiast dyfundujące łatwo ciała, jakimi są np. najrozmaitsze sole nieorganiczne, wypadają z roztworu jako kryształy.

*Graham*, który pierwszy (w 1861 r.) zwrócił uwagę na łączność obu powyższych własności, wyróżnił stąd dwa rodzaje ciał:

1⁰ — *Krystaloidy* tj. ciała krystalizujące z roztworów i łatwo dyfundujące poprzez porowate ściany, oraz

2⁰ — *Koloidy*, nie posiadające obu tych zasadniczych cech, a nazwał je koloidami dla tego, że takimi są różne kleiste substancje (od greckiego słowa „*kolla*“ — klej).

Trzecią wreszcie zasadniczą cechą, wyróżniającą koloidy od krystaloidów jest osmotyczne ciśnienie. Doświadczenie stwierdza, że roztwory białka, gumy arabskiej i t. p. wykazują — nawet w stężonych roztworach — tylko minimalne ciśnienie osmotyczne a są i takie roztwory ciał koloidalnych, w których ciśnienia tego stwierdzić niepodobna. Nie wykazują one przeto ani wyraźnego obniżenia prężności pary (p. str. 63) rozczynnika, ani obniżenia punktu krzepnięcia i t. d. Stoi to oczywista w związku z pierwszą zasadniczą cechą koloidów: z ich zmniejszoną zdolnością dyfuzyjną.

Na podstawie powyższych faktów i rozważań stwierdzamy więc, że — w przeciwieństwie do roztworów właściwych — istnieją roztwory koloidalne, t. j. takie, których cechami wyróżniającemi są:

1) niezdolność do dyfuzji ciała rozpuszczonego, w szczególności do dyfuzji przez porowaty materjał;

2) niezdolność do krystalizacji ciała rozpuszczonego;

3) zmniejszone ciśnienie osmotyczne, nieraz do wielkości prawie niedostrzegalnej.

*

Obniżenie zdolności dyfuzyjnej aż do jej zaniku, stojące w łączności z niezmiernie małem, prawie niedostrzegalnem ciśnieniem osmotycznem — stanowi zasadnicze odróżnienie roztworów koloidalnych od roztworów właściwych. Niezdolność do krystalizacji nie jest natomiast cechą, nieodzownie związaną z bezpodstawnością ciała koloidalnie rozpuszczonego. — Mydło, ciało bezpostaciowe, tworzy z wodą koloidalne roztwory, natomiast rozpuszczone w alkoholu daje roztwór właściwy. Odwrotnie: sole wapniowców tworzą z wodą roztwory zwykłe, zaś z metylowym alkoholem — roztwory koloidalne. Nierozpuszczalne w wodzie szlachetne metale: srebro *Ag*, złoto *Au*, platyna *Pt*, które są ciałami wyraźnie krystalicznemi, — mogą przy zastosowaniu odpowiednich środków, np. rozpylania w łuku elektrycznym pod wodą, przejść do roztworu w postaci koloidalnej.

A dalej: — metaloidy, np. węgiel *C*, fosfor *P*, siarka *S*, bor *B*; — metale lekkie, np. sód *Na*, potas *K*, magnez *Mg*, glin *Al*; liczne siarczki, np. siarczki arsenu, antymonu, rtęci; — liczne sole, np. chlorku sodu, ołowiu, rtęci; siarczany, węglany i fosforany baru; — liczne organiczne połączenia, np. mydła, indygo, sole kwasu winowego i t. d. — wszystkie te ciała znane są zarówno jako krystaloidy i koloidy.

Jest jednak liczny szereg ciał, które dają tylko roztwory koloidalne. Tu należą np: — wodorotlenki magnezu, glinu, manganu, żelaza, miedzi i t. d; — żelazocjanki miedzi, żelaza; — ciała organiczne: krochmal, dekstryna, guma, tanina, kauczuk, rozmaite smoły i żywice, klej, żelatyna, białka. — Słowem:

$1^0$ — Zdolność wytwarzania roztworów koloidalnych nie jest wyłączną cechą ciał bezpostaciowych.

$2^0$ — Również skład chemiczny ciała nie decyduje naogół o tem, jakiego rodzaju roztwór wytworzyć się zeń może. Zależy to przedewszystkiem od warunków, w jakich ciało dane do roztworu przechodzi. — Stwierdza się jednak, że do ciał, które nie zdołano dotąd otrzymać w postaci krystalicznej, a które wytwarzają wyłącznie roztwory koloidalne, należą przedewszystkiem ciała o skomplikowanym składzie chemicznym, przeważnie pochodzenia organicznego, jakimi są np. wymienione powyżej białka, gumy, żywice.

Z powyższego wynika ostatecznie, że podział ciał na „koloidy“ i „krystaloidy“ *(Graham)* niema dostatecznego uzasadnienia, natomiast uzasadnionem jest *wyróżnienie osobliwego stanu, jakim jest stan koloidalny materji.*

**2. Istota stanu koloidalnego.** — 1. *Założenia teoretyczne.* — Skoro dyfuzja, jak poznaliśmy (str. 37) jest zjawiskiem, dającem się wytłumaczyć jedynie wewnętrzną nieciągłością materji, złożonej — bez względu na stan skupienia — z odrębnych niedostrzegalnych cząstek; skoro cząstki te — w myśl kinetycznej teorji (p. str. 40) — posiadają kinetyczną energję, wyrazem której jest ich ruch samodzielny, przeto — niepodobna jest założyć, by ciało znajdujące się

w stanie koloidalnym powyższych najistotniejszych cech materji nie posiadało. Przeciwnie, muszą one stanowić istotę również i koloidalnego stanu materji, choć pozornie wydaje się być inaczej.

By się o tem przekonać, musimy dokładnie rozważyć, czy niezdolność do dyfuzji u koloidów przez porowate ściany nie pochodzi od wielkości (wymiarów) cząstek, które tworzą koloidalny roztwór. Jeśli bowiem te pojedyncze cząstki koloidów są zbyt wielkie w porównaniu do cząstek ciał tworzących właściwe roztwory, a więc mają zbyt wielkie wymiary (promień $r_k$) i zbyt wielką masę $m_k$, wtedy muszą one mieć zbyt małą kinetyczną chyżość $u_k$ w porównaniu do chyżości $u$ cząstek rozczynnika o znacznie mniejszej masie $m$. Wynika to wprost ze wzoru na energję kinetyczną: $E = {}^1/_2 . m . u^2$. — Widoczna też, że cząstki koloidalne o wymiarach większych niż pory błony dyfuzyjnej — nie są w stanie przez nie przechodzić.

Powyższe założenia, wysnute rozumowo, znajdują zupełnie potwierdzenie w bezpośredniem unaocznieniu cząstek koloidalnych i obliczeniu stąd ich masy i promienia (rozmiarów). Stało się to dzięki odkryciu t. zw. ultramikroskopu.

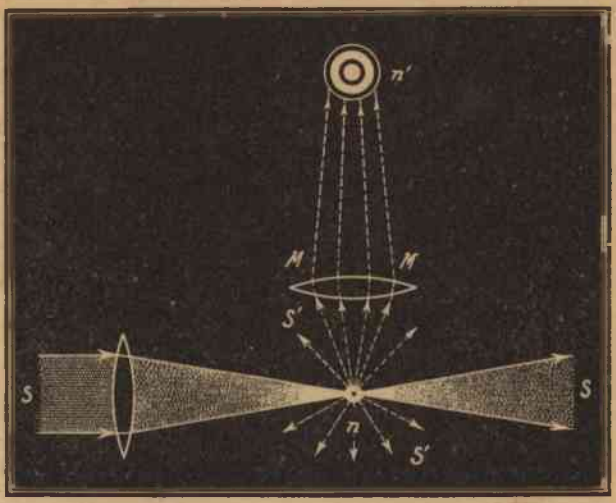
2. *Zasada ultramikroskopu.* — Teoretyczną granicą mikroskopowego widzenia jest połowa długości fali fioletowego światła, tj. ${}^1/_2 \lambda =$ ok. 160 $\mu\mu$, czyli $= 0{\cdot}00016\ mm = 1{\cdot}6 . 10^{-5}\ cm$ *). Poniżej tej wielkości żaden mikroskop zwykły, nawet najsilniej powiększający, nie jest w stanie wytwarzać obrazów, dostrzegalnych w świetle przechodzącem. Do najdrobniejszych przedmiotów rozpoznawanych za pomocą mikroskopu należą rozmaite bakterje. Nie jest wykluczonem jednak, że istnieją też bakterje o mniejszych jeszcze rozmiarach, niż powyższa teoretyczna granica widzenia. Przemawia za tem istnienie chorób zakaźnych (np. ospy, szkarlatyny i t. p). których zarazków zapomocą mikroskopu wyróżnić dotąd nie zdołano. — Jeśli więc ciecz, zawiera w sobie jakąkolwiekbądź zawiesinę, o cząstkach drobniejszych niż 160 $\mu\mu$ — ciecz taka w przechodzącem świetle wydaje się być zupełnie jednorodna. Takimi też są i roztwory koloidalne.

Okazało się jednak, że ta jednorodność roztworów koloidalnych jest tylko pozorna. — Sprobujmy roztwór koloidalny rozpatrywać nie w kierunku światła przechodzącego w jasnem polu widzenia, lecz z boku do kierunku biegu promieni na ciemnem tle ekranu, — podobnie jak obserwujemy wiązkę promieni słonecznych, wpadających do zaciemnionego pokoju przez otwór w okienicy. Na przeciwległej do ekranu ścianie wytwarza się w tych warunkach odwrócony obraz źródła światła (np. lampy, słońca). W powietrzu natomiast, które światło przebiega, zarysowuje się jasna smuga. Dostrzegamy ją dlatego, że unoszące się w powietrzu drobniutkie cząstki pyłu rozpraszają na wszystkie strony promienie, padającego na nie światła. Gdyby tych

*) $1\ cm = 10\ mm$ (milimetrów); $1\ mm = 1000\ \mu$ (mikronów); $1\ \mu = 1000\ \mu\mu$ (mikromilimetrów).

cząstek kurzu w powietrzu nie było, nie widzielibyśmy owej jasnej smugi światła, wtedy powietrze byłoby „optycznie puste". Takie wytłumaczenie powyższego zjawiska podał pierwszy *Tyndall*. Stąd nosi ono nazwę zjawiska Tyndalla.

Ultramikroskop jest właśnie oparty na zastosowaniu zjawiska *Tyndalla*. Rys. 26 wyobraża schematycznie zasadę jego konstrukcji, zastosowanej poraz pierwszy przez *Zsigmondy'ego*. (1905 r.) — Badana zapomocą ultramikroskopu ciecz — dla uzyskania jak najbardziej intensywnego oświetlenia — ustawia się w ognisku przechodzących promienie silnego źródła światła (np. słońca). Każda najdrobniejsza cząstka, znajdująca się jako zawiesina w tej cieczy, ugina

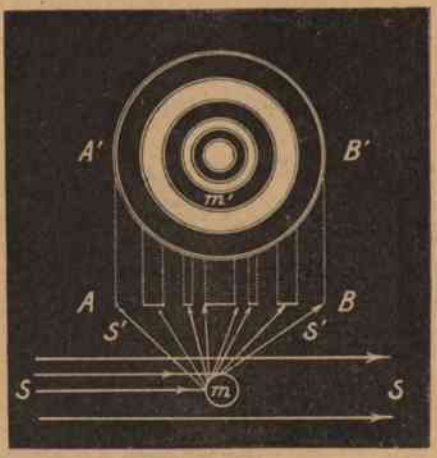



Rys. 26. Ultramikroskop: *SS* — promienie źródła światła: *n* — ich ognisko: *S'S'* — promienie ugięte; *n'* — obraz cząstki uginającej światło.

część padających na nią promieni światła. Ugięte przez nią promienie zostają rozproszone na wszystkie strony, przyczem w zależności od kąta ugięcia — podobnie jak to ma miejsce przy przechodzeniu światła przez wąskie szpary siatki dyfrakcyjnej — zachodzi tu również zjawisko częściowej interferencji. W rezultacie w polu widzenia tych promieni powstają dokoła jasnego koła środkowego — coraz to słabiej świecące krążki, jak to schematycznie wyobraża Rys. 27. Te świecące kółka i krążki — nie odtwarzają oczywista kształtu cząstki, która światło rozprasza, lecz jedynie tylko zdradzają jej obecność w oświetlonej przestrzeni. W ten sposób rozpatrywana przez lunetę mikroskopu zawiesina daje tyle świecących punktów, ile cząstek rozpraszających światło znajduje się w objętej przez lunetę mikroskopu przestrzeni. — Najmniejszemi, dostrzegalnemi przez ultramikroskop cząstkami są cząstki o wymiarach 4—5 $\mu\mu$. Poniżej tej granicy nie

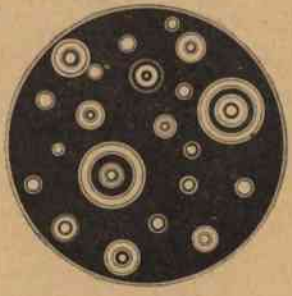
można już stwierdzić niejednorodności roztworów nawet przy użyciu najsilniejszego oświetlenia.

3. *Ultramikroskopowy obraz roztworów koloidalnych.* — Rozpatrywane przez ultramikroskop roztwory koloidalne wykazują zawsze powyżej opisany obraz. Rys. 28 przedstawia go nam schematycznie. — W ten sposób stwierdzona została niejednorodność tych roztworów i równocześnie ich charakterystyczna cecha: — rozpraszanie przechodzącego przez nie światła. — Czynnikiem rozpraszającym światło są w każdym roztworze koloidalnym te drobne cząstki, które stanowią w nim zawiesinę, niedostrzegalną w przechodzącem świetle zwykłego mikroskopu.




Rys. 27. Bieg promieni, ugiętych przez pojedynczą cząstkę $m$ o wymiarach poniżej 0·2 $\mu$.

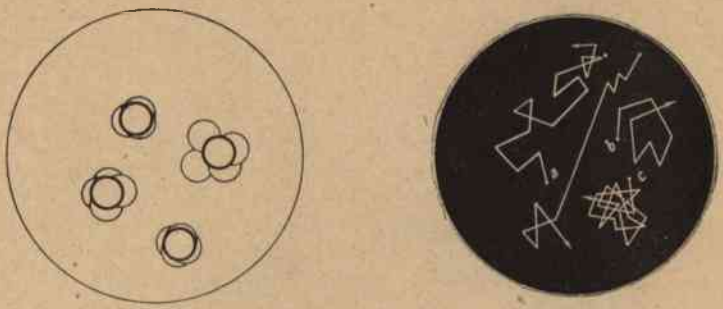
4. *Rozmiary koloidalnych cząstek* dają się nawet łatwo obliczyć, a to w sposób następujący. — Załóżmy dla prostoty, że cząstki te mają kształt sześcianu o krawędzi $l$. — Ze zliczonej ilości tych cząstek $n$, zawartych w określonej objętości koloidalnego roztworu, np. w 1 $cm^3$, lub w 1 $mm^3$, oraz ze zmierzonego ich łącznego ciężaru $a$, a także z ciężaru właściwego ich matejarłu $s$, ciężar pojedynczej cząstki $\frac{a}{n}$ wyrazi się jako równy wartości: $s \,.\, l^3$, a więc: $\frac{a}{n} = s \,.\, l^3$, skąd $l = \sqrt[3]{\frac{a}{n \,.\, s}}$. — W ten sposób stwierdzono, że wymiary koloidalnych cząstek obracają się średnio w granicach: 5 — 250 $\mu\mu$.



Rys. 28. Obraz koloidalnego roztworu, rozpatrywanego przez ultramikroskop: ilość świecących kółek odpowiada ilości rozpraszających światło cząstek.

5. *Ruchy Browna.* — Cząstki koloidalne nie pozostają w spokoju, przeciwnie obserwujemy je w ustawicznym ruchu, podobnym do tego, jaki przedstawia zbity rój komarów w powietrzu. — Szybkość tego ruchu daje się bezpośrednio zmierzyć. Okazało się, że zależy ona w wysokim stopniu od rozmiarów samych cząstek. Rys. 29 przedstawia obraz zygzakowatej

drogi koloidalnej cząstki złota. — Te ruchy drobnych cząstek obserwować można nie tylko w roztworach koloidalnych, lecz również i w zawiesinach widzialnych w zwykłym mikroskopie, jakimi są np. kropelki gumy, ziarka chlorofilu, drobne krystaliczne twory soku komórkowego, całe nawet wolne komórki, jako to np. drożdże, bakterje i t. p. Obserwował je poraz pierwszy botanik *Brown* (1827 r.) Stąd noszą one nazwę r u c h ó w b r o w n o w s k i c h. Wykazują je jeszcze cząstki, których wymiary nie przechodzą 5 $\mu$, tj. = 0·005 *mm*. — Ruchy te



Rys. 29. R u c h y B r o w n a: — 1) komórki d r o ż d ż y, widziane w jasnem polu z w y k ł e g o m i k r o s k o p u, zmieniające ustawicznie swe położenia; — 2) cząstki k o l o i d a l n e g o złota, widziane w ciemnem polu u l t r a m i k r o s k o p u, odbywające zygzakowatą drogę.

są nietylko bezpośrednim dowodem kinetycznego stanu materji w postaci znacznego rozdrobienia, jaki przedstawiają d o s t r z e g a l n e c z ą s t k i mikroskopowe, lecz świadczą również — co ważniejsze — o ruchu n i e d o s t r z e g a l n y c h już c z ą s t e k cieczy, któremi są jej d r o b i n y (m o l e k u ł y), jak to wykazał (p. n.) i teoretycznie udowodnił *Smoluchowski*.

6. *Teorja ruchów Browna.* — Ponieważ cząstki, wykonywujące ruchy brownowskie, dochodzą do zwyż 100-krotnej wielkości najmniejszych cząstek koloidalnych, więc mogą być 1000-krotnie większe od pojedynczych drobin (molekuł), przeto szybkość ich ruchu nie może być odniesiona do średniej szybkości, wynikającej ze wzoru na energję kinetyczną pojedynczych cząstek: $E = {}^1/_2\, m.u^2$, bo obliczona stąd szybkość $u$ dla stosunkowo wielkiej masy $m$ — byłaby znacznie mniejsza (niedostrzegalna). Ruchy Browna nie są więc wyrazem tej średniej szybkości, lecz reprezentuje szybkości wyjątkowe, których przyczynę upatrywać należy w nierównomiernym w istocie (p. str. 39) rozdziale szybkości wśród tych niewidzialnych cząstek, które stanowią materjał środowiska (cieczy). Drobiny środowiska, małe w porównaniu do cząstek koloidalnych, uderzają w nie ustawicznie. Niektóre z tych uderzeń mają wyjątkową, znaczniejszą energję kinetyczną, odbiegającą od średniej ich chyżości. Z drugiej strony cząstki koloidalne są jeszcze zbyt małych rozmiarów, by rozdział

tych wyjątkowo silniejszych uderzeń ze wszech stron cząstki koloidalnej był jednaki. Nadto ilość tych uderzeń nie jest z każdej strony potrącanej cząstki ta sama. W rezultacie wytwarza się wypadkowa — co do wielkości i kierunku — siła, której wyrazem jest wielkość i kierunek ruchu cząstki brownowskiej w uważanej chwili.

### 3. Roztwory koloidalne a mieszaniny i roztwory właściwe.

1. *Dyspersja jako zasadnicza cecha stanu koloidalnego.* — Zgodnie z powyższemi faktami staje się widocznem, że wywnioskowane na początku poprzedniego ustępu założenia teoretyczne (str. 68) co do istoty stanu koloidalnego — potwierdzają się w zupełności. — Stan koloidalny jest to więc stan wysokiego ultramikroskopowego rozdrobienia materji. — Roztwory koloidalne nie są przeto mieszaninami jednorodnemi; przeciwnie — są to układy dwufazowe, przyczem jedna z faz układu tego przedstawia się w stanie znacznego rozdrobienia. Jest to faza, zwana fazą rozproszenia albo fazą dyspersyjną — w przeciwieństwie do zwartej fazy środowiska rozpraszającego. W tem ujęciu *roztwory koloidalne są układami dyspersyjnemi, w których fazę rozproszoną stanowią cząstki o wymiarach:* $1-250\ \mu\mu$.

Układy, złożone z cząstek mniejszych od $1\ \mu\mu$ — przedstawiają roztwory właściwe, wszystkie zaś inne powyżej $250\ \mu\mu$ reprezentują zwykłe mieszaniny niejednorodne, dające się makroskopowo lub mikroskopowo rozróżnić, np. mleko, krew, sok kauczukowy i t. p.

Środowisko dyspersyjne roztworów koloidalnych jakoteż mieszanin grubszych nie musi być koniecznie cieczą: może nim być również gaz lub ciało stałe. — Pył, dym, mgła, unoszące się w powietrzu, są przykładami niejednorodnych układów, w których środkiem dyspersyjnym jest powietrze. — Odwrotnie powietrze zawarte w pęcherzykach piany mydlanej przedstawia fazę rozproszenia. — Przykładem stałego środowiska rozpraszającego jest bezpostaciowa masa w szkłach kolorowych (np. szkła rubinowego), w których fazę rozproszenia stanowią koloidalnych rozmiarów cząstki metali (np. złota). Niebieskie zabarwienie, spotykane często w naturalnych kryształach soli kamiennej, pochodzi najprawdopodobniej również od koloidalnych cząstek sodu, rozproszonych w zwartej krystalicznej fazie tej soli.

2. *Ogólna klasyfikacja mieszanin.* — Powyższe wyróżnienie roztworów koloidalnych z pośród wszelakiego rodzaju mieszanin sprowadza się ostatecznie do rozmiarów ich cząstek. Liczbowo wyrażamy rozmiary te wielkością krawędzi $l$ kostki, aczkolwiek wiemy, że przyjęcie kształtu kostki dla cząstek koloidalnych jest tylko dowolnem uproszczeniem. Zamiast długości krawędzi cząstek, stanowiących mieszaninę koloidalną, możemy wprowadzić w rozważanie również wielkość ich powierzchni, która bezpośrednio odpowiada stopniowi rozproszenia materji.

*Stopniem rozproszenia*, albo *stopniem dyspersji* $D$ — nazywać będziemy liczbową wartość stosunku pomiędzy powierzchnią $\tilde{\omega}$, a objętością $V$ uważanej masy ciała, a więc: $D = \frac{\tilde{\omega}}{V}$. — Wyjaśni to najlepiej następujący przykład. Kostka kryształu soli kamiennej o krawędzi $l = 1\ cm$ ma powierzchnię $\tilde{\omega} = 6\ cm^2$, a objętość $V = 1\ cm^3$. Poddajmy ją stopniowemu rozdrobieniu na kostki o krawędzi 10-, 100-, 1000-krotnie i t. d. mniejsze. — Łatwo obliczyć, że otrzymamy wtedy na stopień dyspersji $D$ następujące liczby:

| Krawędź sześcianu $l$ cm | Liczba sześcianów $n$ | Łączna powierzchnia $\Sigma\tilde{\omega}$ | Stopień dyspersji $D$ |
|---|---|---|---|
| 1 $cm$ | 1 | 6 $cm^2$ „ | 6 |
| $10^{-1}$ „ | $10^3$ | $6 \times 10$ „ | $6 \times 10$ |
| $10^{-2}$ „ | $10^6$ | $6 \times 10^2$ „ | $6 \times 10^2$ |
| $10^{-3}$ „ | $10^9$ | $6 \times 10^3$ „ | $6 \times 10^3$ |
| $10^{-4} = 1\ \mu$ | $10^{12}$ | $6 \times 10^4$ „ | $6 \times 10^4$ |
| $10^{-7} = 1\ \mu\mu$ | $10^{21}$ | $6 \times 10^7$ „ | $6 \times 10^7$ |

Znaczy to, że zwarty materjał soli kamiennej, zawarty w krystalicznej kostce $1\ cm^3$ o powierzchowności $\tilde{\omega} = 6\ cm^2$, po rozdrobieniu np. do rozmiarów $l = 1\ \mu\mu$, przedstawia stopień dyspersji: $D = 6 . 10^7$ i wykazuje łączną powierzchnię: $\Sigma\tilde{\omega} = 6 . 10^7\ cm^2$, t. j. $= 0{\cdot}6\ ha$ (hektara), czyli zgórą 1 morg! — Stopień rozdrobienia jest więc liczbowym wyrazem zwiększenia (rozwinięcia) powierzchni właściwej rozdrobionego materjału.

Oparte na stopniu dyspersji rozróżnianie wszelakiego rodzaju mieszanin prowadzi do następującej ich klasyfikacji:

1⁰ — *Mieszaniny małej dyspersji:* $D < 6 . 10^5$. Są to mieszaniny: 1) makroskopowe — widzialne gołem okiem, oraz — 2) mikroskopowe — dostrzegalne w przechodzącem świetle mikroskopu, o cząstkach wymiarów „mikronowych“: $l > 0{\cdot}1\ \mu$. — Należą tu różnego rodzaju zwykłe zawiesiny i emulsje.

2⁰ — *Mieszaniny wysokiej dyspersji:* $D = 6 . 10^5 - 6 . 10^7$. Są to roztwory koloidalne, o „submikronowych“ czyli mikromilimetrowych wymiarach cząstek dyspersyjnych: $l > 1\ \mu\mu - 1\ \mu$. a więc rozróżniane jedynie w rozproszonem świetle ultramikroskopu. — Należą tu: — 1) Zawiesiny koloidalne, których fazą rozproszoną jest ciało stałe, — 2) Emulsje koloidalne — o ciekłej fazie dyspersyjnej.

3⁰ — *Mieszaniny najwyższej dyspersji:* $D > 6 . 10^7$. Są to roztwory właściwe o „amikronowych“, czyli submikromilime-

trowych wymiarach cząstek: $l < 1\ \mu\mu$. — Są to już układy jednofazowe, a więc mieszaniny (doświadczalnie) jednorodne. — Ich cząstkami są niedostępne bezpośredniej obserwacji — chemiczne drobiny.

Tu należą wszelkiego rodzaju roztwory właściwe, niezależnie od stanu skupienia ciała rozpuszczającego. Ich przodującą własnością jest osmotyczne ciśnienie, dające się zmierzyć i teoretycznie obliczyć (p. str. 62).

**4. Wytwarzanie roztworów koloidalnych.** — Przejście ciała w stan roztworu właściwego sprowadza się, jak wiadomo, do samorzutnie przebiegającego procesu dyfuzji. Cząstki, tworzące powierzchnię zwartej fazy ciała rozpuszczającego się, np. krystalicznego ałunu, lub ciekłego alkoholu, dzięki swej kinetycznej energji opuszczają powierzchnię swej jednorodnej fazy i jako takie dyfundują w przestrzeń fazy rozpuszczalnika, np. wody, gdzie wytwarzają osmotyczne ciśnienie. — Natomiast ciała, wytwarzające roztwór koloidalny, przejść doń muszą w postaci cząstek daleko większych rozmiarów (p. str. 71). Cząstki te muszą więc wykazywać mniejszą ruchliwość — a co za tem idzie — ich samorzutna zdolność dyfuzyjna musi być stosunkowo mała i tem mniejsza, im masa i rozmiary tych cząstek są większe. — Stąd ich osmotyczna zdolność jest również nadzwyczaj mała.

By roztwór koloidalny mógł się więc wytworzyć, należy — oprócz zwykłych środków przyspieszających powstawanie roztworów właściwych, jakimi są: podniesienie temperatury, powiększenie powierzchni fazy rozpuszczającej się i mieszanie roztworu (p. str. 50) — zastosować osobliwe metody działania. — Metody te podzielić można na dwie grupy:

1⁰ — *Metody dyspersyjne.* Tu należą: — 1) Metoda katodowego rozpylania metali *(Brediga)*, polegająca na wytwarzaniu łuku Volty pomiędzy metalowemi elektrodami, zanurzonemi w cieczy, np. pod wodą; — 2) Metoda peptyzacji, czyli pomniejszania cząstek koloidu, wytwarzanego przez dodanie do roztworu nieznacznej ilości rozpuszczalnego ciała zwanego peptyzatorem, przykładem czego jest chlorek żelaza $FeCl_3$, peptyzujący nierozpuszczalny normalnie wodorotlenek tegoż $Fe(OH)_3$; — 3) Metoda mechanicznego rozpylania, osiąganego np. przez nadzwyczaj silne uderzania w t. zw. koloidalnym młynku *Plausona*.

2⁰ — *Metody kondensacyjne* — polegają na zastosowaniu odwrotnego procesu, mianowicie na łączeniu najmniejszych możliwie cząstek, jakiemi są chemiczne drobiny o wymiarach $l > 1\ \mu\mu$ — w cząstki większe o wymiarach koloidalnych, t. j. $l = 1 - 250\ \mu\mu$. Skutek ten osiąga się przez zastosowanie różnych chemicznych metod działania, związanych z reakcją wytwarzania danego ciała, a więc np. przez użycie formaldehydu, taniny i t. d. do wytwarzania barwnego (purpurowego) koloidalnego roztworu złota z rozcieńczonych roztworów chlorku złota.

**5. Zole i żele i ich wzajemne przemiany.** — Każde ciało znajdujące się w stanie koloidalnego roztworu, oznaczamy nazwą „*zol*“, w przeciwieństwie do bezpostaciowego osadu, wytwarzanego się z niego, który nazywamy „*żelem*“. — Żel powstaje z zolu z chwilą, gdy koloidalny roztwór osiąga stan nasycenia, co podobnnie jak przy roztworach właściwych zależy od natury zarówno ciała rozpuszczonego, jak i rozczynnika, a także od temperatury (p. str. 50). W koloidalnych wodnych roztworach np: żelatyny, gumy, krochmalu, krzemionki i t. p. — mamy ciała te w postaci „zolu“ w szczególności „hydrozolu“, natomiast bezpostaciowe osady z nich powstające stanowią „żele“ tych koloidów, w szczególności „hydrożele“. A więc np. sucha żelatyna, sucha guma arabska, krochmal, odwodniony proszek kwasu krzemowego i t. p. — są hydrożelami tych koloidalnych ciał. Przejście koloidu ze stanu zolu w żel i odwrotnie jest więc analogją do rozpuszczania się i wydzielania się ciała rozpuszczonego w roztworach właściwych. Analogja ta nie jest jednak istotna, występują tu bowiem pewne zjawiska, których nie obserwujemy przy roztworach właściwych. — Rozpatrzmy z nich te, któremi osobliwie wyróżniają się roztwory koloidalne.

1. *Wysalanie koloidów.* — Przedewszystkiem stan nasycenia roztworu, zawartym w nim zolem, dojść może do skutku nie tylko przez odparowanie rozpuszczalnika, obniżenie temperatury i t. d, lecz nadto przez dodanie do roztworu obojętnych pozornie ciał, jakimi są w szczególności pewne s o l e, np: sól kuchenna, siarczan amonu, chlorki metali ciężkich, np. chlorek rtęciowy i t. d, słowem związki należące do kategorji „elektrolitów“ (p. Rozdz. XIV). Proces ten nanazywamy w y s a ł a n i e m. — Zadajmy np. roztwór białka kurzego znaczniejszą ilością siarczanu amonu, a z roztworu tego odpadnie bezpostaciowy, klaczkowaty osad (żel) białka. To przejście białka ze stanu rozpuszczenia w stan osadu — zwiemy k o a g u l a c j ą. — Podobnież w warzelniach mydeł stosuje się wysalanie ich koloidalnych roztworów dodaniem znaczniejszych ilości soli kuchennej. — W niektórych przypadkach nawet drobne ilości dodanego środka mogą spowodować strącenie koloidu, czego przykładem jest wydzielanie się złota z koloidalnej zawiesiny przez doprowadzenie do roztworu bardzo nawet drobnych ilości soli kuchennej.

Tłumaczenia procesu wysalania koloidów nie możemy tu bliżej rozpatrywać, albowiem stoi ono w związku z elektrycznemi właściwościami cząstek koloidalnych, a także cząstek elektrolitów, o czem będziemy mogli mówić dopiero po zaznajomieniu się z elektrolitycznemi własnościami roztworów i ich teorją (p. Rozdz. XIV).

2. *Starzenie się koloidów.* — Jest to również zjawisko, nie spotykane w roztworach właściwych. Polega ono na samorzutnej przemianie koloidalnego zolu w odpowiadający mu żel — co objawia się początkowo postępującem powoli zmętnieniem roztworu i następnie strąceniem się zbitego osadu, jak to można obserwować na roztwo-

rach koloidalnych metali: *Ag, Au, Hg* i t. d, pozostających w zupełnem odosobnieniu od zmian czynników zewnętrznych. W myśl dyspersyjnej teorji koloidalnego stanu ten proces samorzutnego „starzenia się“ pewnych koloidów tłumaczyć należy powolnem skupianiem się ich cząstek w cząstki coraz to większych rozmiarów, przekraczające swą masą i objętością — dopuszczalną dla stanu koloidalnego granicę $l = 250\,\mu\mu$ (p. str. 71). — Rozróżniamy więc: — 1) *koloidy trwałe*, niestarzejące się, — 2) koloidy których zole, ulegają procesowi starzenia, czyli *koloidy nietrwałe*.

3. *Działanie ochronne.* — Temu samorzutnemu starzeniu się nietrwałych koloidów można jednak zapobiec przy dodaniu do ich roztworów innych trwałych koloidów, jakiemi są różne koloidy organicznego pochodzenia, np. białka, gumy, dekstryny i t. p. — Stanowią one ochronę dla koloidów nietrwałych. Stąd noszą nazwę *koloidów ochronnych*. Nawet drobne stosunkowo ilości koloidu ochronnego mogą nietylko ochronić nietrwały koloid od powolnego starzenia się, lecz również spowodować możność wytworzenia zeń roztworu o daleko większem niż zwykle stężeniu, innemi słowy — zwiększyć jego rozpuszczalność. W ten sposób np. koloidalne srebro *Ag* rozpuszczalne normalnie conajwyżej w dziesiątych częściach procentu i dające nietrwały roztwór, może być przez dodanie odpowiedniego „ochraniacza“ doprowadzone do stężenia 60—70% i wytworzyć roztwór trwały. Z tego ochronnego działania koloidów trwałych na koloidy nietrwałe korzysta się w praktyce niejednokrotnie, np. przy sporządzaniu różnych leczniczych środków, jakie są koloidalne preparaty metali (srebra, rtęci, złota), znane pod nazwami: „kolargol, hyrgol, kolaurin“ i t. d.

4. *Przemiana zolów w żele i odwrotnie.* — W roztworach właściwych przejście ciała rozpuszczającego się do rozpuszczalnika oraz proces odwrotny — t. j. wydzielanie się ciała rozpuszczonego w postaci odrębnej fazy (np. kryształu, odrębnej cieczy) jest — zawsze procesem odwracalnym. Innemi słowy jedno i to samo ciało może dowolną ilość razy przechodzić z jednego stanu w drugi i odwrotnie. — Inaczej rzecz się ma z koloidami: przemiana koloidalnego zolu w jego żel nie zawsze daje się odwrócić, nie zawsze bowiem strącony żel może być z powrotem przeprowadzony w stan roztworu. Zależy to nie tylko od chemicznego składu strąconego żelu w porównaniu do chemicznego składu zolu, lecz również i od zmian fizycznych, wywołanych działaniem czynników strącających, np. temperatury, starzenia się koloidu. W tym ostatnim razie nieodwracalność zjawiska upatrywać winniśmy w niemożności samorzutnego powrotnego rozdrabiania się wielkich cząstek żelu na drobne cząstki zolu. W myśl powyższego rozróżniać mamy: koloidy odwracalne i koloidy nieodwracalne. Przykładami służyć mogą:

1⁰ — *Koloidy odwracalne:* — Żele białek, strącone z roztworów wysalaniem, np. za pomocą siarczanu amonu; żele skrobi,

żelatyny — wydzielane przez odparowywanie lub oziębianie: ochronione zole koloidów nietrwałych.

2⁰ — *Koloidy nieodwracalne:* — Żele białek — strącone solami ciężkich metali, np. chlorku rtęciowego, lub „ścięte“ działaniem podwyższonej temperatury, jak w ugotowanem jaju; — wszystkie „starzejące się“ — nieochronione żele koloidów nietrwałych, np. żele metałów szlachetnych.

5. *Pęcznienie i galaretowienie.* — Są to zjawiska, które objaśnia nam najlepiej następujący przykład. — Płytka suchego karuku, wstawiona do wody lub wystawiona na działanie wilgotnego powietrza, traci powoli swą twardość (kruchość), wyraźnie powiększa swą objętość i powoli przechodzi w stan pozornie jednorodnej galaretowej masy. Przemianę tę znacznie przyspiesza ogrzewanie, co też stosujemy przy sporządzaniu kleju stolarskiego. W rezultacie — przy dostatecznej ilości wody — wytwarza się ciecz lepka, mniej lub więcej zawiesista. Odwrotnie, przy oziębieniu ciecz ta staje się coraz to mniej ruchliwa i przechodzi w stan półstałego galaretowatego ciała. Galareta ta przy dalszem stygnięciu daje ciało stałe, które przy wyschnięciu w suchem powietrzu odznacza się znaczną twardością i kruchością.

*Pęcznienie* — jest samorzutnie przebiegającym procesem i nie może być inaczej wytłumaczonem, jak pobieraniem rozpuszczalnika (wody) przez żel koloidu, co się odbywa drogą dyfuzji cząstek wody w środowisku koloidalnych cząstek żelu. Nie jest to jednak proces identyczny z tym, jaki obserwujemy w nasiąkaniu gąbki wodą. — Odróżniają go następujące fakty: 1⁰ — wchłonięta masa wody wraz z suchą masą żelu tworzą razem w spęczniałym żelu mniejszą łączną objętość, niż sama objętość obu składników; 2⁰ — pęcznieniu towarzyszy zwykle wydzielanie się ciepła; 3⁰ — jeśli pęcznienie ciała, odbywa się w porowatem zamkniętem naczyniu, (np. w glinianem), przenikliwym dla rozpuszczalnika (np. wody), występują wtedy zawsze objawy silnego ciśnienia, które spowodować może rozsadzenie porowatych ścian naczynia.

Wymienione objawy oraz inne każą wnosić, iż w procesie pęcznienia żelów cząstki koloidu i cząstki wody muszą na siebie oddziaływać, wytwarzając z sobą jakieś bliżej nieokreślone połączenia. Zowiemy je połączeniami adsorbcyjnemi. — Pęcznienie jest więc zjawiskiem adsorbcji. O adsorbcji jako zjawisku, występującem w układach dwufazowych, będziemy mieli sposobność mówić obszerniej przy sposobności pochłaniania par i gazów przez różne sproszkowane i porowate ciała, np. przez t. zw. węgiel aktywny, używany w maskach ochronnych.

Ilość zadsorbowanej przez pęczniejący żel cieczy (np. wody) może być bardzo znaczna, jest jednak ograniczona i zależy w wysokim stopniu od temperatury. Napęczniały do nasycenia hydrożel w warunkach sprzyjających (np. w suchem powietrzu) oddaje zadsor-

bowaną przezeń wodę: następuje więc odpęcznienie, które dojść może do zupełnego odwodnienia.

*Galaretowienie* — jest również zjawiskiem, stojącem w związku z adsorbcją rozpuszczalnika przez cząstki koloidu, i związaną z tem zmianą ruchliwości tych cząstek w fazie ciekłej. Najzwyklejszym środkiem wywołującym zgalaretowienie koloidalnego roztworu jest obniżenie temperatury. Stąd zaledwie kilkuprocentowy roztwór wodny żelatyny zastyga przy ochłodzeniu poniżej 25—27° w galaretowatą jednorodną masę, zatrzymującą w sobie zwyż 90% wody.

Własności pęcznienia i galaretowienia posiadają nie wszystkie koloidy, lecz w szczególności tylko te, które poprzednio zaliczyliśmy do kategorji koloidów trwałych. Powodują one znaczne zwiększenia lepkości roztworu, a strącone zeń wypadają w postaci klaczkowatych osadów. Przemiana ich zolów w żele jest odwracalna. — Z powyższego widoczna że wszystkie te cechy stoją w związku z omówionem powyżej wzajemnem oddziaływaniem rozpuszczalnika i koloidu, czyli wzmożoną zdolnością adsorbowania rozpuszczalnika przez cząstki koloidu. Na tem ustosunkowaniu się koloidu do rozpuszczalnika oparty został podział koloidów na dwie główne kategorje:

1° — *Koloidy „liofilowe“*, t. j. takie, których stosunek do rozpuszczalnika objawia się dodatniem oddziaływaniem (adsorbcją).

2° — *Koloidy „liofobowe“* — których własności świadczą o braku wyraźnego oddziaływania rozpuszczalnika na koloid.

W szczególności w odniesieniu do wody jako rozpuszczalnika rozróżnienie to oddają nazwy: hydrofile i hydrofoby.

**6. Koloidy w zjawiskach przyrody.** — Występowanie w przyrodzie najróżnorodniejszych gatunków materji w stanie koloidalnym jest zjawiskiem bardzo powszechnem, i to zarówno w przyrodzie martwej, jako też w dziedzinie świata organicznego.

W przyrodzie nieożywionej, a więc w zjawiskach geologicznych, petrograficznych, mineralogicznych spotykamy się z koloidami niemal na każdym kroku. Przeważająca większość bezpostaciowych materjałów skorupy ziemskiej jest bowiem pochodzenia koloidalnego. Takiemi są: rozmaite iły, gliny, lepiszcza skał zwartych (np. piaskowców); wszelakiego rodzaju gleby; przeróżne zawiesiny w naturalnych wodach rzek, jezior, oceanów; pyły unoszące się w powietrzu; rozmaite minerały, szczególniej: krzemionkowe (np. agat), glinokrzemianowe, fosforytowe; wodorotlenki (np. glinu, żelaza), siarczki i t. d. — Wszystkie te ciała przedstawiają żele, które powstały z procesów wietrzenia pierwotnego materjału skał magmowych (np. granitów), a następnie również z materjału skał osadowych (np. piaskowców, wapieni).

Typowym przykładem skał koloidalnego pochodzenia jest gleba. Główną jej masę stanowią mineralne produkty zwietrzenia przeróżnych skał w postaci żelów: wodorotlenku glinu i żelaza; glinokrzemianów

wapnia, magnezu, potasu, sodu; fosforanów wapnia i t. d. A dalej mniej lub więcej zwęglone produkty gnicia i butwienia roślin, w postaci humusu, zawartego w glebie, wreszcie niezliczone ilości najrozmaitszych mikroorganizmów, których ciało stanowią wyłącznie koloidy. — Temu koloidalnemu stanowi zawdzięcza gleba swe wyjątkowe własności, jako podłoże, umożliwiające życie organizmów roślinnych, albowiem koloidalny materjał gleby posiada wyjątkowo wielką zdolność adsorbowania najrozmaitszych ciał, a więc i tych, które stanowią mineralną część pożywienia roślinnego, jakiemi są przedewszystkiem rozpuszczalne związki zawierające: wapń *Ca*, magnez *Mg*, potas *K*, fosfor *P* i azot *N*. — Nadto rozdrobiony stan materjału gleby — umożliwia krążenie w niem wody, a więc doprowadzenie roztworów do włoskowatych części korzenia, skąd drogą dyfuzji dostają się one do wnętrza komórek roślinnych. — Słowem koloidalny stan gleby stanowi dla normalnego życia i rozwoju rośliny — warunek nieodzowny.

W świecie przyrody ożywionej, a więc w materjale organizmów żyjących — koloidy odgrywają również pierwszorzędną rolę. Świadczą o tem koloidalne własności najważniejszych składowych części organizmów zarówno najwyższego jak i najniższego ustroju. Przedewszystkiem plazma, ta najistotniejsza część każdej żyjącej komórki, przedstawia koloidalny roztwór najrozmaitszych związków białkowych, w którem rozpuszczone są również wszelkie inne odżywcze składniki organiczne, przedewszystkiem węglowodany i tłuszcze, oraz najrozmaitsze ciała, które są produktami, wytwarzanemi przez plazmę. Przy kiełkowaniu nasion stwardniała protoplazma suchego nasienia przechodzi początkowo w stan galaretowatego żelu, następnie w stan zolu. Krew, limfa, oraz najrozmaitsze soki gruczołowe — są to wszystko utwory koloidalne. Takiem też jest i mleko. Kiśnienie mleka i wydzielanie się zeń sernika jest przejściem zolu kazeiny w żel tegoż. Oprócz tych różnych soków, stanowiących skład organizmów zwierzęcych, również i stałe ich części są pochodzenia koloidalnego, albowiem ściany komórek, tworzących tkanki mięśni, skóry, naczyń i t. p, wydzielone zostały z protoplazmy jako żele koloidów.

---

Powyższe, krótkie zobrazowanie roli koloidów w przejawach życia i w zjawiskach przyrody martwej — uzasadnia dostatecznie, jak potrzebnem było omówione w niniejszym rozdziale wyjaśnienie istoty stanu koloidalnego. — Wyjaśnienie to jest stosunkowo niedawne. Nauka zawdzięcza je przedewszystkiem pracom: *Grahama* (od 1861 r.), *van Bemmelena*, *Zsigmondy'ego* (od 1905 r.), którzy zgromadzili najważniejszy materjał faktów i podali swoiste metody badania.

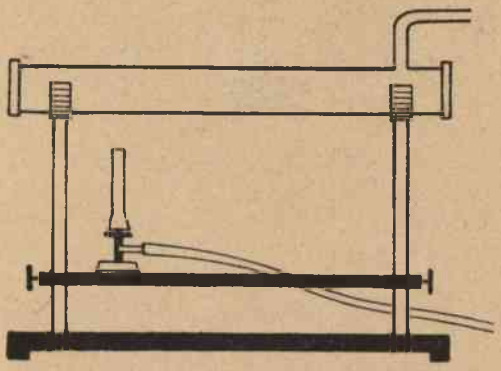
---

VII.

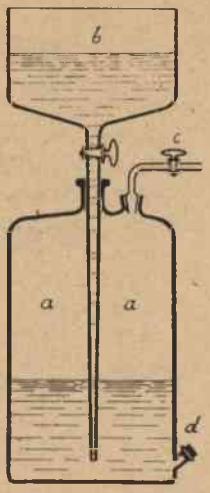
# Tlen. — Tlenki. — Ozon.

## 1. Tlen.

**Tlen** (*Oxygenium* $O = 16.$)*) — *Występowanie w przyrodzie.* — Tlen znajduje się w przyrodzie w wielkiej ilości, zarówno wolny, jakoteż w połączeniach. Jest to pierwiastek najbardziej rozpowszechniony (p. Tab. I. str. 19). Okolicznościowo poznaliśmy go już jako składową część połączenia zwanego tlenkiem rtęci. Tlen wolny znajduje się w powietrzu, które jest mieszaniną wielu gazów, głównie jednak składa się z azotu ok. $^4/_5$ części, i tlenu ok. $^1/_5$ części. Z połączeń zaś tlenu najpospolitszym w przyrodzie jest woda. Tlen wydzielony został po raz pierwszy z tlenku rtęci przez *Prestley'a* w 1772 roku i przez niego już uznany został za pierwiastek.



Rys. 25. Retorta w kształcie rury żelaznej do wywiązywania tlenu z chloraun potasu $KClO_3$.

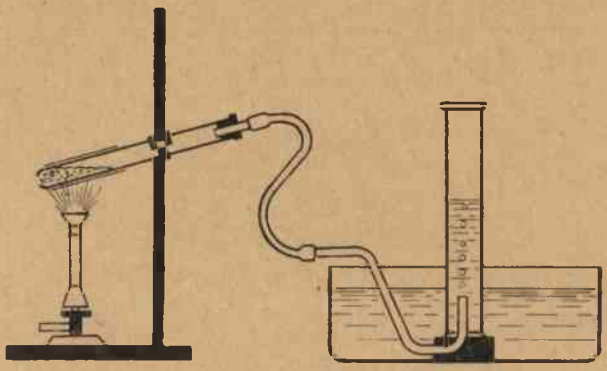



Rys. 26. Gazometr czyli przyrząd do zbierania gazów w większych ilościach.

*Otrzymywanie tlenu.* — Z powietrza otrzymać tlen nie jest łatwo, mimo że znajduje się w niem w stanie wolnym. To też w praktyce laboratoryjnej, gdzie chodzi o otrzymanie mniejszych ilości możliwie czystego tlenu, za punkt wyjścia służą różne połączenia tlenowe, łatwo się rozkładające. Jednem z takich ciał jest właśnie wzmiankowany wyżej tlenek rtęci $HgO$, użycie jednak

*) Znaczenie symbolu $O = 16$ będzie wyjaśnione później.

tego połączenia nie jest korzystne, gdyż rozkłada się ono dopiero w stosunkowo wysokiej temperaturze, a nadto zawiera niewiele tlenu, bo tylko 7·4%. W praktyce laboratoryjnej używa się więc zwykle połączenia, zwanego chloranem potasowym $KClO_3$, czyli soli *Bertholleta*, albo też nadmanganianu potasu $KMnO_4$. Oba te związki łatwo wydzielają tlen przy ogrzewaniu. Z ciał tych najlepiej wywiązywać większe ilości tlenu w żelaznej rurze (Rys. 25). Nadto chloran potasowy korzystnie jest zmieszać ze sproszkowanym braunsztynem lub z piaskiem, przez co rozkład przebiega spokojniej i łatwiej *). Wywiązujący się gaz najlepiej zbierać do gazometru (Rys. 26), który poprzednio należy wypełnić wodą. Rurką wstawioną w otwór *d* gaz



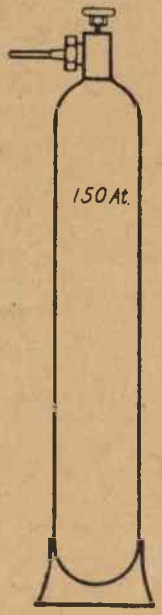
Rys. 27. Urządzenie do wywiązywania tlenu w mniejszych ilościach: naczynie reakcyjne stanowi probówka z trudno topliwego szkła, ochroniona siatką miedzianą.

wchodzi do gazometru. Po zamknięciu otworu tego, można z gazometru wypuszczać gaz przez kurek *c*. W tym celu należy wpierw wywrzeć nań ciśnienie hydrostatyczne, przez otwarcie połączenia ze zbiornikiem wody *b*. Dla oczyszczenia tlenu od domieszek, które mogłyby być porwane przez strumień gazu, dobrze jest przepuszczać go w płóczkach przez warstwę wody. Jeżeli idzie o utrzymanie tlenu w małej ilości, można zamiast żelaznej retorty poprostu użyć małej kolby lub probówki z trudnotopliwego szkła, a gaz zbierać w walcach, wypełnionych przedtem wodą i przewróconych dnem do góry, w tak zwanej wanience pneumatycznej, jak to przedstawia Rys. 27.

*) Mieszaninę taką należy równomiernie rozmieścić w rurze, bacząc by wypełniała nie więcej, niż trzecią część retorty i aby stopiona masa nie dostała się do rurki odprowadzającej gaz, zdarzyć się bowiem może zatkanie wylotu skrzepłą solą i stąd może wyniknąć gwałtowny wybuch.

W powszechnem użyciu są obecnie różne gazy fabrycznie wytwarzane i zbierane pod wielkiem ciśnieniem (100—150 *atm*) w stalowych, walcowatych flaszkach, o pojemności 3—50 *l* (Rys. 28). Tlen handlowy zawiera zwykle od 5—10% azotu, otrzymuje się bowiem ze skroplonego powietrza, po oddzieleniu azotu. Skroplone powietrze jest oczywiście tak samo jak w stanie gazu mięszaniną wielu składników, przeważnie jednak azotu 79% i tlenu 20%. Z mieszaniny tej przy odparowywaniu ulatnia się przedewszystkiem azot (o tmp. wrz. —194°), przez co pozostałość ciekła staje się coraz bogatszą w tlen (o tmp. wrz. —181°). W rezultacie tak otrzymany tlen zawiera ok. 5% domieszek (przeważnie azotu).

*Fizyczne własności.* — Tlen jest gazem bezbarwnym, bez zapachu i smaku. Jego gęstość względem powietrza $\Delta = 1 \cdot 105$. Jeden litr tlenu pod ciśnieniem normalnem, to jest 1 *atm* = 760 *mm* słupa rtęci, w temp. 0° waży 1·429 *g*, czyli ciężar właściwy tlenu, to jest ciężar 1 $cm^3 = 0 \cdot 001429$ *g*. — W wodzie rozpuszcza się w małej ilości. Współczynnik rozpuszczalności tlenu w 0° wynosi $k_0 = 0 \cdot 049$, to znaczy, 1 litr wody rozpuszcza tylko 49 $cm^3$ tlenu. W temp. 20° oczywiście mniej, mianowicie $k_{20} = 0 \cdot 031$. — Temperatura krytyczna tlenu wynosi —118°, a prężność pary ciekłego tlenu w tej temperaturze, czyli jego ciśnienie krytyczne wynosi około 49 *atm*. Pod ciśnieniem jednej atmosfery ciekły tlen wrze w temperaturze —181·5°. — Ciekły tlen przedstawia się w postaci niebieskawej, przeźroczystej cieczy. Ciężar właściwy ciekłego tlenu w temp. jego wrzenia t. j. w $\cdot t = -181 \cdot 5°$, wynosi $s = 1 \cdot 13$ *g*. Tlen ciekły jest więc cięższy od wody.



Rys. 28. Flaszka stalowa do przechowywania ściśniętych gazów.

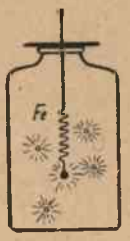
*Chemiczne własności.* — Tlen należy do pierwiastków najczynniejszych. Z wielką liczbą innych pierwiastków i związków łączy się bezpośrednio. To łączenie może się odbywać z rozmaitą szybkością: jeżeli przebiega powoli i temperatura ciała, łączącego się z tlenem, nie podwyższa się znacznie, nazywamy to zjawisko utlenianiem; jeśli odbywa się szybko i wydzielone ciepło powoduje rozżarzenie się cząstek ciała, nazywamy ten proces paleniem. Palenie się ciał w powietrzu wywołane jest obecnością tlenu w atmosferze (ok. 20%). W tlenie czystym palenie odbywa się jednak o wiele świetniej i szybciej, w powietrzu bowiem ciepło wydzielane

przez spalenie ogrzewa również azot (ok. 80%), nie biorący udziału w reakcji, a wskutek tego obniża się temperatura ciał płonących.

Przykłady i doświadczenia: — 1) Tlejące łuczywo wprowadzone do tlenu, zapala się płomieniem. Jest to charakterystyczna cecha, według której można szybko odróżnić tlen od innych gazów.

2) Zapaloną siarkę *S* na łyżeczce porcelanowej wprowadzamy do tlenu. Siarka płonie w tlenie bardzo silnym niebieskawym płomieniem (Rys. 29) i spala się daleko szybciej, niż w powietrzu.

Rys. 29. Spalenie siarki w tlenie.




Rys. 30. Spalenie żelaza w tlenie.

3) Magnez *Mg*, wapń *Ca*, sód *Na*, fosfor *P*, płoną w tlenie również bardzo silnem jaskrawem światłem i spalają się znacznie żwawiej niż w powietrzu.

4) Do żelaznej *Fe* sprężyny (Rys. 30) przytwierdzamy hubkę, zapalamy ją i wraz z hubką zanurzamy do słoja z tlenem. Od hubki zapala się sprężyna i spala się w tlenie całkowicie, zamieniając się na tlenek żelaza, który w postaci iskier rozpryskuje się na wszystkie strony. Hubka w tem doświadczeniu niezbędna jest po to, by na początku rozgrzać koniec sprężyny do tej temperatury, w której łączenie się żelaza z tlenem odbywa się z dostateczną szybkością.

## 2. Tlenki, wodotlenki, zasady, kwasy, sole.

**Tlenki.** — Połączenie pierwiastków z tlenem zowiemy wogóle tlenkami. Spalając sód, magnez, żelazo, siarkę, węgiel, fosfor — otrzymaliśmy tlenki tych pierwiastków: tlenek sodu, potasu i magnezu — w postaci białych proszków; tlenek żelaza w postaci brunatnego proszku; tlenki węgla, siarki w postaci bezbarwnych gazów; tlenek fosforu w postaci białego dymu, powoli opadającego na dno walca.

Tlenki pierwiastków są bardzo ważne dla ich klasyfikacji, dają się bowiem podzielić na dwie zasadniczo różne grupy, mianowicie: — 1) tlenki metali; — 2) tlenki metaloidów.

**Zasady.** — Tlenowe połączenia metali są zwykle ciałami stałemi: otrzymują się jako proszki, mające zwykle dość znaczny ciężar

właściwy. Mogą łączyć się z wodą, np. tlenek sodu, tlenek wapnia (wapno palone) i t. d., i tworzą wtedy związki, zwane wogóle wodorotlenkami metali, czyli zasadami. W praktyce przyjęto nazywać zasadami również i same bezwodne tlenki metali, np. tlenek żelaza, magnezu. Powstawanie wodorotlenków metali z ich tlenków jest więc reakcją następującego ogólnego wzoru:

*Tlenek metalu + woda → Wodorotlenek metalu (zasada).*

Uwaga. — Nie wszystkie tlenki metali bezpośrednio łączą się z wodą na wodorotlenki (zasady), np. tlenek magnezowy łączy się z wodą tylko w minimalnym stopniu. Wodorotlenki tych metali (np. wodorotlenek magnezowy) można otrzymać jednak drogą pośrednią.

Wodorotlenki metali są mniej lub więcej rozpuszczalne w wodzie: szczególnie obficie rozpuszczają się w wodzie wodorotlenki metali lekkich, jak np. sodu, potasu i inne. Wodorotlenki tych lekkich metali noszą nazwę alkaljów. Inne wodorotlenki, np. wodorotlenek wapniowy, czyli tak zwane wapno gaszone, są już daleko mniej rozpuszczalne w wodzie. Nasycony roztwór wapna gaszonego, czyli t. zw. woda wapienna, zawiera zaledwie ok. 0·2% wodorotlenku wapniowego. — Znamienna cechą wszystkich tych rozpuszczalnych wodorotlenków metali jest ich smak ługowaty, podobny do smaku mydła, a nadto ich zachowanie się względem niektórych barwników, jak np: lakmusu, kurkumy (lakmus i kurkuma są to barwniki roślinne), metyloranżu i wielu innych. Roztwory zasad barwią: fioletowy roztwór lakmusu na niebiesko, roztwór kurkumy na brunatno, metyloranżu na żółto. Jest to bardzo ważna ich cecha rozpoznawcza (p. n. o indykatorach). — Do tego celu zamiast roztworów tych barwników służyć też mogą papierki odczynnikowe, tj. paski bibuły, napojone temi barwnikami.

Doświadczenia: — Dolejmy nieco wody dystylowanej do walców, w których spaliliśmy: sód *Na*, potas *K*, wapń *Ca*. Próbki tych roztworów, zadane paru kroplami lakmusu, barwią się na niebiesko. Odparowawszy na łaźni wodnej, otrzymamy białe osady — będą to wodorotlenki sodu, potasu, wapnia. Obecność wodorotlenku wapniowego w walcu, gdzie spalony był wapń, odrazu jest widoczna, gdyż tylko mała część wodorotlenku wapniowego w wodzie rozpuścić się może.

**Kwasy.** — Zupełnie inne własności posiadają tlenki metaloidów. Są to ciała, które występują w rozmaitych stanach skupienia: połączenie tlenu z węglem, t. zw. dwutlenek węgla, jest gazem, również gazem jest dwutlenek siarki, natomiast połączenie tlenu z fosforem,

t. zw. pięciotlenek fosforu — jest ciałem stałem. Większa część tlenków metaloidów łączy się bezpośrednio z wodą, dając odpowiednie wodorotlenki metaloidów, wogóle w wodzie rozpuszczalne. Otrzymane roztwory tych połączeń posiadają zwykle wybitny smak kwaśny, a lakmusem i metyloranżem barwią się na czerwono. Jest to ich znamienna cecha rozpoznawcza. Połączenia tlenków metaloidów zaliczamy do grupy związków, zwanych kwasami. Zauważyć jednak należy, że nie wszystkie kwasy powstają przez utlenienie metaloidów, istnieją bowiem bardzo ważne i pospolite kwasy nie zawierające tlenu, jak się o tem następnie przekonamy. Tam też dopiero będziemy mogli zapoznać się dokładniej z innemi ogólnemi cechami kwasów.

Doświadczenia: — Do walców, gdzie spalany był: węgiel *C*, siarka *S*, fosfor *P*, wlewamy nieco wody i kilka kropel roztworu lakmusu. Roztwór barwi się silnie na czerwono. Wszystkie kwasy, czy zawierają tlen, czy nie, względem lakmusu zachowują się tak samo.

Z powodu, że tlenki, metaloidów po przyłączeniu wody stają się kwasami, same tlenki metaloidów nazywamy bezwodnikami kwasowemi. A więc np. dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, pięciotlenek fosforu są to bezwodniki odpowiednich kwasów: siarkowego, węglowego, fosforowego i t. d. Możemy przeto wyrazić powstawanie tych kwasów tlenowych ogólnym wzorem:

*Tlenek metaloidu* + *woda* → *Wodorotlenek metaloidu*
*(bezwodnik)* *(kwas).*

Tylko nieliczne tkanki metaloidów nie reagują z wodą i nie tworzą z nią kwasów, te nie są zatem bezwodnikami kwasowemi.

**Sole.** — Wyżej poznaliśmy związki, zwane zasadami i kwasami, oraz ich znamienne cechy. Bardzo pospolite i ważne ciała są nadto również i te, które powstają przez działanie kwasów na zasady. Ciała stąd powstałe nazywamy wogóle solami. Roztwory większości soli nie oddziaływają na lakmus, są względem niego obojętne, przeto działanie kwasu na zasadę nosi nazwę reakcji zobojętnienia, albo neutralizacji.

Doświadczenie. — Do zawiesiny tlenku magnezowego w wodzie dodajemy kroplami rozcieńczonego kwasu siarkowego. Dostrzegamy przytem, że tlenek magnezowy roztwarza się w kwasie z łatwością: ilość zawiesiny się zmniejsza. Odsączmy roztwór od pozostałego jeszcze nadmiaru tlenku magnezu i odparujmy przesącz.

Otrzymamy białe, krystaliczne ciało, które obficie w wodzie się rozpuszcza i roztwór ten nie zmienia barwy papierków lakmusowych. Ciało to jest właśnie solą, którą nazywamy siarczanem magnezu.

Reakcja zobojętnienia jest zupełnie ogólna i odbywa się podobnie ze wszystkiemi innemi kwasami i wszystkiemi zasadami: ocet i wapno tworzą octan wapniowy, kwas siarkowy i tlenek cynku — siarczan cynku i t. d. (Doświadczenie!) Reakcję zobojętnienia wyraża się więc ogólnym wzorem:

*Zasada + kwas → Sól + woda.*

Również znamienna dla kwasów jest reakcja ich działania na metale. Już poprzednio w przykładach reakcji podwójnej wymiany (p. str. 6) poznaliśmy działanie kwasu siarkowego na cynk lub żelazo. Podobnież przebiega reakcja tego kwasu z wieloma innemi metalami, np. z magnezem.

Doświadczenie. — Do roztworu kwasu siarkowego wrzucamy opiłki magnezu *Mg*. Wywiązuje się przytem gaz palny, zwany wodorem, który szczegółowo poznamy następnie. Roztwór odparowany daje znowu taki sam osad biały kryształów siarczanu magnezowego, jak w doświadczeniu poprzedniem.

Z przykładu tego widzimy, że sole powstawać mogą nie tylko przez działanie kwasów na zasadę, ale też przez działanie kwasów na metale, przyczem wywiązuje się nie woda, lecz wodór. Tak więc możemy napisać zupełnie ogólnie:

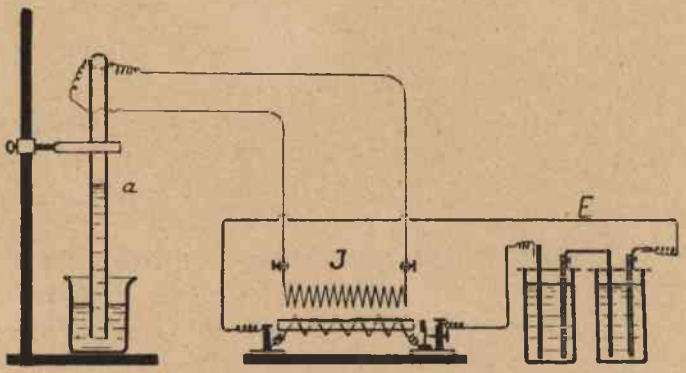
*Metal + kwas → Sól + wodór.*

## 3. Ozon.

*Powstawanie ozonu.* — Iskra, bijąca na wolnem powietrzu pomiędzy konduktorami maszyny elektrycznej lub induktora, wywołuje w otoczeniu charakterystyczny zapach, podobny do zapachu płonącej siarki. Jest to zapach gazu, który powstaje z tlenu powietrza pod działaniem tych wyładowań elektrycznych. *Schönbein,* który pierwszy zbadał dokładnie naturę tego gazu w roku 1840, nadał mu nazwę ozon, od greckiego *ὄζειν* — pachnieć.

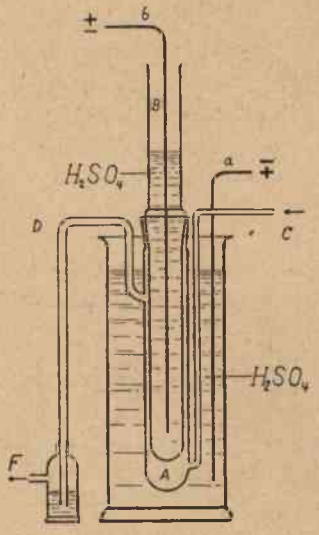
Że ozon powstaje z samego tlenu jedynie, sprawdzić to można zapomocą urządzenia, przedstawionego schematycznie na Rys. 31. W t. zw. rurce eudiometrycznej *a* umieszczamy czysty tlen ponad rozcieńczonym roztworem jodku potasu z domieszką kleiku skrobi.

Gdy przez eudiometr przepuścimy szereg iskier z dostatecznie silnej cewki indukcyjnej $J$ zasilanej małą baterją akumulatorów $E$, zauważymy odrazu, że kleik zabarwia się na niebiesko; po dłuższem dzia-




Rys. 31. Powstawanie ozonu z tlenu: przy działaniu wyładowań elektrycznych: $E$ — baterja akumulatorów, $J$ — induktor, $a$ — eudiometr, opatrzony iskiernikiem.

łaniu iskier dostrzegamy nadto, że objętość gazu się zmniejsza. Z tlenu więc powstał częściowo ozon. Ozon tworzy się także w pewnych warunkach przy różnych reakcjach chemicznych, gdzie powstaje tlen, np. przy elektrolizie kwasów (siarkowego, nadsiarkowego), przy rozkładzie nadmanganianu potasu kwasem siarkowym (p. n. Doświadczenia), przy utlenianiu fosforu w wilgotnem powietrzu, jakoteż przy wszelkich powolnych procesach utleniania.




Rys. 32. Ozonizator — jest to przyrząd do wytwarzania cichych wyładowań, pomiędzy ścianami $A$ dwu szklanych współśrodkowych naczyń.

*Otrzymywanie ozonu.* — Większe ilości ozonu otrzymuje się zapomocą t. zw. cichych wyładowań elektrycznych, t. j. wyładowań bez widocznych iskier. Do tego celu skonstruowane są odpowiednie przyrządy, tak zwane ozonizatory. Ozonizator w najprostszej postaci składa się z dwu rur szklanych $A$ i $B$ wpuszczonych jedna w drugą, jak na Rys. 32. Rurka $A$ jest zanurzona w stężonym kwasie siarkowym, zaś $B$ wypełniona tym kwasem. Wyładowania elektryczne, pochodzące z induktora $J$, doprowadzają druty $a$ i $b$, zanurzone w kwasie. Wyładowania te odbywają się przeto w wąskiej przestrzeni,

pomiędzy obu rurkami, do której wprowadzamy tlen przez rurkę *C*. Uchodzący rurką *D* tlen przechodzi więc przez przestrzeń wyładowań elektrycznych i tu częściowo się ozonizuje. Obecność w nim ozonu zdradza się zabarwieniem niebieskiem roztworu jodku potasu ze skrobią, umieszczonego w płóczce *F*.

*Fizyczne własności.* — Ozon jest gazem $1^1/_2$ cięższym od tlenu, skrapla się poniżej — $100^0$ na ciecz, która bardzo łatwo rozkłada się wybuchowo z powrotem na tlen. W wodzie rozpuszcza się nieco i niszczy w niej zarodki chorobotwórcze (sposób oczyszczenia wód), znacznie więcej rozpuszcza się w olejku terpentynowym, a osobliwie w gwajakolie. Ozon jest ciałem fizycznie odmiennem od tlenu, chemicznie jednak nie jest od tlenu różny, związki bowiem, które otrzymujemy zapomocą ozonu, są zupełnie identyczne ze związkami tlenu. — To zjawisko zmiany fizycznych własności pierwiastka chemicznego występuje też u wielu innych pierwiastków i nosi nazwę allotropji. Ozon jest więc allotropową odmianą tlenu.

*Chemiczne własności.* — Ozon jest ciałem czynniejszem chemicznie niż tlen. Już na zimno ozon utlenia srebro, powlekając powierzchnię blaszki srebrnej cienką warstewką czarnego nadtlenku srebra. Ozon niszczy barwniki organiczne, przeto używa się go jako energicznego środka bielącego: np. indygo odbarwia się od ozonu prawie natychmiast. Kleik skrobi z jodkiem potasu w roztworze barwi się na niebiesko, wskutek wydzielenia wolnego jodu. Ozon barwi żywicę gwajakolową na niebiesko; jest to rozpoznawcza reakcja na ozon, której nie dają inne silne środki utleniające.

Doświadczenia: — 1) Skrawek bibuły, zwilżony alkoholowym roztworem gwajakolu, przyłożony do wylotu rurki ozonizatora — niebieszczeje.

2) Tworzenie się ozonu przy rozkładzie nadmanganianu potasu i jego wielką zdolność oksydacyjną okazać można w następujący sposób. W kilku większych probówkach umieścić po 2 do 3*g* sproszkowanego nadmanganianu, zadać kilkoma kroplami wody. Przygotować kilka pręcików drewnianych, owiniętych watą i napoić je: alkoholem, eterem, terpentyną, proszkiem siarki, poczem zadać kolejno zawartość probówek stężonym kwasem siarkowym, wpuszczając go po parę kropel z pipety. Wstawione do otworu probówek na pręcikach wymienione ciała zapalają się samorzutnie. Doświadczenie należy prowadzić ostrożnie pod dygestorjum, z małemi ilościami ciał.

VIII.

# Energja chemiczna.

## 1. Reakcje chemiczne a ciepło.

W opisanych we wstępnym rozdziale książki (str. 3—6) przykładach rozmaitych reakcyj chemicznych zwróciliśmy uwagę przedewszystkiem na materjalną stronę zjawiska chemicznego, a mianowicie na zanik jednych ciał, ulegających przemianie chemicznej, i powstawanie nowych ciał, będących wynikiem tej przemiany. Na tej podstawie oparliśmy też klasyfikację wszelkich reakcyj chemicznych na trzy typy główne: syntezy, rozkładu i wymiany. — W opisie tym nie uwzględniliśmy natomiast energetycznej strony przemian chemicznych, która obok przemiany materjalnej towarzyszy zawsze reakcji chemicznej. Jest nią normalnie przemiana cieplna. Doświadczenie stwierdza, że każda reakcja chemiczna pochłania albo wydziela ciepło w mniejszym lub większym stopniu.

Gdy np. tworzy się siarczek żelaza *(Fe,S)* lub *(Zn,S)* z mieszaniny siarki i metalu, — ciepło się wydziela. A jeżeli przytem ilość wydzielonego ciepła jest tak znaczna, że nie może ono podczas przemiany być oddane szybko na zewnątrz (np. pobrane przez powietrze), wtedy temperatura ciał reagujących wzrasta gwałtownie i doprowadzić je może do rozżarzenia, połączonego nieraz z wybuchem. — Podobnie np. rozgrzewa się wapno palone, gdy przez polanie wodą ulega reakcji syntezy i wytwarza się zeń wapno gaszone. — Również i w reakcjach wymiany, np. podczas działania cynku *Zn*, lub żelaza *Fe* na kwas siarkowy, gdzie powstaje sól i wodór, stwierdzamy zawsze silne rozgrzewanie się reagującej mieszaniny tych ciał. — Słowem we wszystkich tych przypadkach równorzędnie z chemiczną przemianą materjalną występuje zawsze wydzielanie się ciepła.

Reakcje chemiczne, związane z wydzielaniem ciepła, jakiemi są np. wymienione reakcje syntezy i wymiany, będziemy nazywali *reakcjami egzotermicznemi.*

W przeciwieństwie do nich stoją *reakcje endotermiczne.* Są to takie przemiany, które mogą się odbywać jedynie przez pobranie odpowiedniej ilości ciepła z otoczenia. — Przykładem tej kategorji

reakcyj są wszystkie wyżej opisane reakcje rozkładu, a więc np: reakcja rozkładu tlenku rtęci *(Hg,O)* na rtęć *Hg* i tlen *O*; powstawanie wapna palonego obok bezwodnika węglowego z węglanu wapnia (marmuru) i t. d. We wszystkich tych przypadkach reakcja rozkładu ustaje, gdy dopływ ciepła z zewnątrz (ogrzewanie) zostaje przerwany. — Słowem we wszystkich reakcjach endotermicznych równorzędnie z przemianą materjalną występuje pochłanianie ciepła.

Powyższe rozważanie możemy w krótkości wyrazić symbolicznie następującym wzorem ogólnym:

$$A + B + \ldots \longrightarrow A' + B' + \ldots \pm Q \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie $A$, $B$, ... oznaczają rodzaje ciał, wchodzących w reakcję chemiczną, a $A'$ $B'$ ... — ciała, powstałe na skutek tej reakcji, natomiast symbol $Q$ wyraża ilość ciepła oddanego $+Q$, albo pochłoniętego $-Q$ podczas przemiany.

## 2. Związek pomiędzy ciepłem, pracą, a energją wewnętrzną

*(I. Zasada termodynamiki).*

**1. — Przemiana pracy w ciepło.** — Doświadczenie poucza nas, że ciepło jest pewnym rodzajem energji, energją bowiem nazywamy zdolność wykonania pracy, tj. pokonania oporów, a ciepło może być przemienione w pracę. Świadczą o tem dowodnie wszelkie maszyny termiczne, np. maszyny i turbiny parowe, motory spalinowe i t. p. Z drugiej strony praca mechaniczna przetwarza się ostatecznie w ciepło, które obserwujemy np. w rozgrzewaniu się ciał, spowodowanem uderzeniem, tarciem, ściskaniem i t. d. — słowem przy każdem pokonaniu jakiegokolwiekbądź oporu. Pewnej więc ilości ciepła odpowiada pewna ściśle określona ilość mechanicznej pracy.

Doświadczenie stwierdza, że ilość ciepła, którą pochłania 1 *g* wody przy ogrzaniu o $1^0\,C$, zwana *kalorją gramową*, albo *gramokalorją*, jest równoważna 427 gramometrom pracy mechanicznej. — *Liczba 427 gm jest więc mechanicznym równoważnikiem ciepła.*

**2. — Przemiany innych rodzajów energji.** — Oprócz ciepła i pracy mechanicznej rozróżniamy jeszcze wiele innych rodzajów energji, występujących w najrozmaitszych zjawiskach przyrody. Osobnym rodzajem energji jest np. energja elektryczna, a innym znów energja promienista i t. d. — Energja prądu elektrycznego, wytwarzana w dynamomaszynach lub w ogniwach galwanicznych, jest rodzajem energji, mającej ogromne zastosowanie praktyczne. — Energja promienista — obejmuje natomiast najobszerniejsze i najdonio-

ślejsze zjawiska przyrody, jakimi są np: przenoszenie ciepła i światła ze słońca na kulę ziemską; rozchodzenie się niewidzialnych fal elektrycznych, wytwarzanych sztucznie i mających obecnie tak wielostronne zastosowanie (radjotelegraf, radjotelefon); promieniowanie rentgenowskie i t. d. Są to wszystko działania energji: promienistej, rozchodzącej się w postaci fal elektromagnetycznych — najrozmaitszej długości fali, a więc np: promienie Roentgena mierzone długością fali $\lambda$ = ok. $10^{-7}$ *cm*; promienie świetlne: $\lambda = (300-700).10^{-5}$ *cm*; promienie cieplne: $\lambda = 10^{-4} - 10^{-1}$ *cm*, i dalej zwyż promienie radjowe, wytwarzane w długościach fal, liczonych na dziesiątki i tysiące metrów: $\lambda = 100 - 2000$ *m* $= 10^{4} - 2.10^{5}$ *cm*.

**3. — I. Zasada termodynamiczna.** — Wszystkie te oraz wszelkie inne rodzaje energji mogą wzajemnie przechodzić jedne w drugie. Zachodzi jednak pytanie, czy ta przemiana jednej energji w drugą — jest zupełna, t. j. czy niema przytem strat, a więc zanikania częściowego energji, lub przeciwnie ilościowego jej przyrostu. — Gdyby ten ostatni przypadek miał miejsce — natenczas byłoby możliwem stworzenie t. zw. *perpetuum mobile* t. j. urządzenia takiego, któreby raz wpuszczone w ruch ustawicznie wykonywało pracę. Wszelkie usiłowania, czynione w tym celu oddawna, przekonały jednak, że urządzenia takiego stworzyć niepodobna. Stąd wynikło ogólne, niezmiernej doniosłości twierdzenie, znane w nauce pod nazwą *I zasady termodynamicznej*, które głosi: wszelkie przemiany energji nie mogą stwarzać nowych jej ilości, ani też jej zatracać, innemi słowy — energja jest niezniszczalna. *Helmholtz*, który pierwszy zasadę tę wykrył (1848 r.), nazwał ją *zasadą zachowania energji*.

**4. — Ciepło i praca jako wyraz przemiany energji wewnętrznej ciał.** — Skoro więc każdy rodzaj energji tylko z innego jej rodzaju wytwarzać się może, powstaje dalsze pytanie: skąd pochodzi ciepło, które towarzyszy każdej przemianie chemicznej. Oczywista ciepło to pochodzić może jedynie z jakiegoś rodzaju energji, której podłożem jest materjał reagujących ciał. Nie określając na razie jaka jest istotna, charakterystyczna cecha, wyróżniająca ten nieznany nam bliżej rodzaj energji od innych form energji, musimy przyjąć, że energja ta jest związana z materją, a więc jest ona wewnętrzną energją materji. Każdy przeto, nawet najdrobniejszy okruch materji, zawiera w sobie pewien zapas energji wewnętrznej, a różne gatunki materji posiadać winny różny jej zapas, jako że ich przemiany wykazują różne ilości wydzielanego lub pobieranego ciepła. — Każdej więc przemianie stanu, w jakim się dane ciało, lub dany zespół ciał znajduje — towarzyszy zawsze zmiana w zasobie ich energji wewnętrznej. Dotyczy to zarówno każdej przemiany fizycznej, jaką jest np. zmiana stanu skupienia materji (parowanie, topnienie), jak i każdej przemiany chemicznej, gdzie jedne gatunki (rodzaje) materji zanikają, a inne z nich powstają.

Lecz oprócz wydzielania lub pochłaniania ciepła reakcjom chemicznym towarzyszyć może również wydzielanie lub pochłanianie energji mechanicznej, czyli pracy. Przykładów tego mamy wiele. — Kawałek węgla, w ilości np. 1 *g*, lub 1 *kg*, spalony w atmosferze tlenu zamienia się w gazowy dwutlenek węgla. Jeśli reakcję będziemy przeprowadzać w walcowatem naczyniu, opatrzonym tłokiem, jak to np. przedstawia Rys. 10 (str. 24), stwierdzamy, że oprócz znacznej ilości wydzielonego ciepła, zostanie jednocześnie wykonana praca mechaniczna, albowiem tłok zostanie wypchnięty wbrew sile działającej z zewnątrz (ciśnienia zewnętrznego). O wielkości wykonanej tu pracy moglibyśmy sądzić np. z masy, jaką przedstawia tłok zamykający, oraz początkowej szybkości, z jaką ta masa zostanie wyrzucona. To samo zjawisko, lecz w łączności z bardziej złożonemi reakcjami, widzimy w wyrzucaniu pocisków z broni palnej, spowodowanem chemicznym rozkładem prochu.

Z tych i temu podobnych przykładów, widzimy że wewnętrzna energja ciał, ulegających jakiejkolwiek przemianie, może się bezpośrednio przetwarzać nie tylko w ciepło, lecz i w mechaniczną pracę. Jeśli przez $U$ oznaczymy zmianę wewnętrznej energji ciał reagujących z sobą, przez $Q$ — ilości wydzielonego lub pochłoniętego ciepła a przez $A$ — ilość wydanej pracy, to powyższy wniosek możemy ująć ogólnie we wzór:

$$U = A + (\mp Q) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

co słownie wyraża się w twierdzeniu:

*Zmiana energji wewnętrznej $U$ ciał ulegających jakiejkolwiek przemianie jest równoważna oddanej pracy mechanicznej $A$ więcej pobrane $(-Q)$, lub wydzielone ciepło $(+Q)$.*

Twierdzenie to jest w istocie niczem innem, jak matematycznem sformułowaniem I termodynamicznej zasady zachowania energji.

## 3. Wolna energja a energja wewnętrzna

*(II. Zasada termodynamiki).*

W powyższych przykładach spalenia węgla w tlenie, lub rozkładzie prochu strzelniczego stwierdziliśmy, że wewnętrzna energja $U$ ciał reagujących z solą przetwarzać się może częściowo w ciepło $Q$, częściowo w pracę mechaniczną $A$. — Gdybyśmy reakcje te pomyśleli wykonane bez zmiany objętości przestrzeni reakcyjnej, a więc nie w cylindrze o ruchomym tłoku, lecz np. w stalowem naczyniu tak mocnem, że ściany jego wytrzymałyby nawet najwyższe ciśnienia (p. Rys. 11, bomby kalorymetrycznej), natenczas oczywista nie zostałaby wykonana żadna praca mechaniczna, czyli wartość $A$ byłaby $=0$. Natomiast ilość wydzielonego ciepła $Q$ wzrosłaby do wartości, równoważącej całą zmianę energji wewnętrznej, tj. $U = Q$. — W krańcowym przeciwstawieniu do takiego przypadku stoi oczywista przypadek,

gdzie przy reakcji ciepło nie wydzieliłoby się wcale, lecz wykonana została jedynie sama tylko praca, tj. gdzie $U = A$. Przypadek taki, jest również możliwy (choć na ogół zachodzi dość rzadko), a warunki jego dają się teoretycznie przewidzieć, jeśli rozważanie nasze oprzemy o dalszą *II zasadę termodynamiki*. Musimy więc przedewszystkiem poznać, jaka jest treść tej II zasady.

**I. — II. Zasada termodynamiki.** — Zasada zachowania energji, t. j. I zasada określa nam ilościowo stosunek, jaki musi być zachowany w przemianach jakichkolwiekbądź form energji (równoważnik cieplny energji mechanicznej, elektrycznej i t. d.). Zasada ta nie mówi jednak nic o tem, czy każda transformacja energji w zjawiskach przyrody zachodzić może istotnie. Doświadczenie stwierdza, że każdy rodzaj energji (np. energja mechaniczna, kinetyczna, elektryczna, promienista i t. d.) całkowicie, t. j. bez reszty może być zmieniona i w istocie zamienia się ostatecznie w ciepło.

Z drugiej natomiast strony stoimy wobec niezaprzeczalnego faktu, że ciepło nie daje się całkowicie przeprowadzić w inne formy energji, np. w pracę mechaniczną, bo przemiana ta jest tylko częściowa. Przykładem tego są np. maszyny parowe i wszelkie motory cieplne, w których w zwykłych warunkach zaledwie nieznaczna, np. kilkunastoprocentowa część zużytego ciepła może być przeprowadzona w użyteczną pracę.

*Carnot* pierwszy, jeszcze w 1824 r., udowodnił i uzasadnił warunki, które określają t. zw. maksymalną (największą) wydajność maszyny, przetwarzającej ciepło w pracę mechaniczną. Wyrażają się one w ogólnym wzorze:

$$A = Q \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

gdzie $Q$ — jest ilością zużytego ciepła, przechodzącego samorzutnie z temperatury wyższej $T_2$ (w skali bezwzględnej, str. 27) do temperatury niższej $T_1$, zaś $A$ — ilością najwyższą uzyskanej przy tem pracy. Ta najwyższa ilość uzyskanej pracy jest osiągalna tylko wtedy, gdy proces przechodzenia ciepła jest przeprowadzony na drodze odwracalnej, t. j. gdy urządzenie (maszyna) służąca do przeprowadzenia ciepła z temp. $T_2$ (źródła ciepła) do $T_1$ (odbieralnik ciepła) po każdorazowym transporcie ciepła $Q$ wraca do pierwotnego stanu.

Z wyrażenia (3) odczytujemy odrazu następujące wnioski:

$1^0$ — $A$ musi być zawsze $< Q$, i to tem mniejsze, im mniejsza jest różnica temperatur $T_2 - T_1$ (źródła i odbieralnika ciepła) nadto: $A$ rośnie im $T_1$ jest bliższe absolutnego zera;

$2^0$ — Tylko w temperaturze: $T_1 = 0$ staje się: $A = Q$, warunek w praktyce maszyn termicznych nieosiągalny;

$3^0$ — Stosunek $\frac{A}{Q}$ jest więc zawsze $< 1$, określa on t. zw. maksymalną wydajność działania. — Np. dla maszyny parowej, pracującej parą w $t = 100^0\,C$, t. j. w $T_2 = 373^0$, a chłodzonej powietrzem o $t = 20^0\,C$, t. j. $T_1 = 293^0$, ta wydajność maks. wyniesie:

$$\frac{A}{Q} = \frac{373 - 293}{373} = \frac{80}{373} = \text{ok. } 21 \cdot 5\,\%.$$

Jeśli $T_2 - T_1$ t. j. różnica temperatur w takim odwracalnym procesie jest bardzo mała (oznaczmy ją symbolem $T_2 - T_1 = dT$), to i uzyskana ilość pracy mechanicznej jest bardzo mała (oznaczmy ją symbolem $dA$) w porównaniu do możliwie największej $A = Q$. — Dla tych warunków wzór (3) przyjmie postać:

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Wyrażenie to określa tę drobną ilość uzyskanej maksymalnie pracy $dA$, w przejściu ciepła $Q$ z temperatury minimalnie tylko wyższej (o $dT$ stopni), od stałej temperatury $T$. Możemy więc przyjąć bez wahania, że wyrażenie (4) określa maksymalną ilość pracy $dA$, którą z ciepła $Q$ wydać może urządzenie, działające odwracalnie i izotermicznie ($T = const$).

Wyrażona wzorem (4) II zasada termodynamiki określa więc nam ilościowo, w jakim najwyższym stopniu ciepło może być na drodze odwracalnej i izotermicznej zamienione w pracę mechaniczną. Z drugiej strony I zasada termodynamiki (wzór 2) podaje nam związek pomiędzy wewnętrzną energją ciał $U$ a zmianami ciepła $Q$ i mechanicznej energji $A$. Wstawiając ze wzoru (1): $U = A - Q$, wartość $Q$ we wzór (4) otrzymujemy:

$$dA = (A - U)\frac{dT}{T}$$

a stąd ostatecznie:

$$A = U + T \cdot \frac{dA}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

**2. — Energja wewnętrzna a energja wolna i związana.** — Wyrażenie powyższe, wyprowadzone poraz pierwszy przez *Helmholtza* (1882 r.) jest sformułowaniem ogólnem I i II zasad termodynamiki razem. Określa ona związek pomiędzy zmianą całkowitą wewnętrznej energji $U$, a maksymalną ilością uzyskanej pracy $A$ w przemianach wszelkich, odbywających się izotermicznie i odwracalnie. — *Ta maksymalna ilość pracy mechanicznej A, która może być izotermicznie i odwracalnie wytworzona kosztem energji wewnętrznej U, stanowi t. zw. wolną energję* układu ciał, odbywających jakąkolwiek samorzutną przemianę.

W myśl tego określenia, wprowadzonego do nauki przez *Helmholtza*, całkowita energja wewnętrzna układu $U$ składa się z dwu

jakościowo odmiennych części: $1^0$ — t. zw. energji związanej, która w każdych warunkach przemienia się wyłącznie w ciepło $Q$; oraz $2^0$ — energji wolnej, która w odpowiednich warunkach — a mianowicie w przemianach izotermicznych i odwracalnych — daje się zamienić w mechaniczną pracę $A$, a zatem również i w każdą inną dowolną formę energji (p. str. 94).

Po tych wywodach możemy ostatecznie ustalić, kiedy zajdzie omawiany na początku niniejszego ustępu (str. 94) przypadek krańcowy $U = A$, tj. — całkowite przetwarzanie się energji wewnętrznej w energję wolną. Ze wzoru (5) widoczna, że stać się to może tylko wtedy,

$1^0$ — gdy $T = 0$, t. j. w temp. absolutnego zera, albo też,

$2^0$ — gdy $\frac{dA}{dT} = 0$, t. j. gdy współczynnik temperatury energji wolnej $\frac{dA}{dT}$ jest równy zeru. — Pierwszy warunek jest, praktycznie biorąc, nieosiągalny, a w zjawiskach naturalnych tem bardziej niema miejsca. Warunek zaś drugi może być niekiedy spełniony, jak to wykazują np. przemiany chemiczne, zachodzące w niektórych ogniwach galwanicznych.

## 4. Energja chemiczna.

**1. Powinowactwo chemiczne a energja chemiczna.** — Jeśli przyczynę chemicznego przetwarzania się ciał nazwiemy powinowactwem chemicznem, to powinowactwo chemiczne jest również przyczyną przemiany energetycznej nieodłącznie związanej z przemianą materjalną. Wobec nieskończenie wielkiej różnorodności przemian materjalnych, jakie przedstawiają reakcje chemiczne, nie możliwem jest, aby którakolwiek z tych przemian mogła być obrana za miarę powinowactwa chemicznego, reakcje chemiczne różnią się bowiem nietylko ilością, lecz i jakością zachodzących przemian. — Miary powinowactwa chemicznego szukać więc można jedynie w energetycznej stronie przemian chemicznych, t. j. w ilości przetworzonej przez reakcję energji, a nie w ilości wytworzonego materjału. — Stąd nasuwa się odrazu przypuszczenie, że miarą tą mogłaby być ilość całkowitej energji, którą reakcja przetwarza, t. j. suma wartości $A$ i $Q$, innemi słowy zmiana w energji wewnętrznej $U$ ciał przed i po reakcji. Pogląd ten przez czas dłuższy panował w nauce *(Berthelot, Thomsen)*. Okazało się jednak, że nie jest on w zupełności słuszny.

Bliższe rozważenie, oparte o II zasadę termodynamiki, wyjaśnia, że powinowactwa chemicznego, czyli *energji chemicznej,* nie

można mierzyć wartością zmiany w całkowitej energji wewnętrznej $U$, lecz tylko wartością tej jej części, która zamieniona być może w użyteczną pracę $A$. — Lecz ilość pracy, jaką maksymalnie z reakcji chemicznej uzyskać można, stanowi jej energję wolną. — A więc: *wolna energja reakcji jest miarą energji chemicznej,* t. j. miarę tej przyczyny, która powoduje chemiczne przetwarzanie się ciał, a którą nazwaliśmy *powinowactwem chemicznem.*

Bieg rozważania, które do tego niezwykle ważnego wniosku prowadzi, przedstawia się w krótkości następująco:

Przypuszczano dawniej, że samorzutnie, same przez się mogą powstawać tylko związki egzotermiczne, a więc takie, jak np. opisany poprzednio (str. 3) siarczek żelaza. Pogląd ten jednak okazał się błędnym, powstawanie bowiem tej lub tamtej kategorji związków zależy przedewszystkiem od temperatury, a mianowicie w temperaturach niskich odbywają się przedewszystkiem reakcje egzotermiczne, natomiast w temperaturach wysokich — endotermiczne. Im chłodniejsze jest bowiem otoczenie, tem mniejszą ma ono zdolność do oddawania ciepła, niezbędnie potrzebnego do reakcyj endotermicznych, a przeciwnie — tem łatwiej odbiera ciepło wydzielane przez reakcje egzotermiczne. Gdybyśmy wreszcie zeszli do otoczenia zupełnie pozbawionego ciepła, czyli do temperatury „absolutnego zera“ (str. 27), wtedy oczywista, związki endotermiczne wcale tworzyćby się nie mogły, a jedynie możliwe byłyby reakcje egzotermiczne.

Fakty powyższe znajdują pełne wyjaśnienie w II zasadzie termodynamicznej. Treścią tej zasady, jak już wiemy, jest twierdzenie, że ciepło nie może być całkowicie zamienione w pracę, a wynika to z rozważania samorzutnie przebiegającego procesu przechodzenia ciepła z temperatury wyższej do temperatury niższej (p. str. 94). Proces odwrotny, t. j. samorzutne przechodzenia ciepła z temp. niższej — do temperatury wyższej, czyli samorzutne ogrzewanie się ciał — niema nigdzie miejsca. Niemożliwem jest również uzyskanie pracy nawet z największych ilości ciepła, jeśli ciepło to jest jednostajnie rozmieszczone t. j. jeśli ciało materjalne, np. woda, jako zbiornik ciepła ma wszędzie tę samą temperaturę. Gdyby mogło być inaczej, to oceany byłyby dla nas prawie niewyczerpanem źródłem użytecznej energji, a tak nie jest. Fakt ten nie stoi w sprzeczności z I zasadą termodynamiki, jest natomiast przeciwieństwem zasady II. Na niemożności stworzenia *perpetuum mobile* ze źródła ciepła o jednostajnej temperaturze, t. j. na niemożliwości urządzenia, któreby bezgranicznie czerpało energję cieplną w stałej temperaturze — opiera się właśnie uzasadnienie II zasady. Poprzednio wyjaśniliśmy, że oparciem zasady I jest również niemożność stworzenia perpetuum mobile, lecz zgoła innego rodzaju, mianowicie perpetuum, które pracowałoby bez dopływu jakiejkolwiekbądź energji, z zewnątrz.

W procesie częściowego przetwarzania się ciepła w użyteczną pracę czynnikiem przyczynowym i koniecznym jest więc różnica temperatur: $T_2 - T_1 = \Delta T$, a nie ilość przeprowadzonego ciepła $Q$. Różnica ta $\Delta T$ obok wysokości temperatury wyjściowej $T_2$ określa wydajność działania (p. str. 95), czyli ilość uzyskanej z ciepła $Q$ energji wolnej $A$. Im ilość $A$ w stosunku do $Q$ jest większa, tem większa jest intensywność procesu. — Stąd wynika, że miarą przyczyny, która powoduje transport ciepła, jest nie ilość ciepła $Q$, lecz wolna energja procesu tego, czyli ilość $A$. — Przenosząc wnioski te na przebieg reakcyj chemicznych, stwierdzamy:

$1^0$ — Przemiany egzotermiczne samorzutnie zachodzić i przebiegać będą tem łatwiej, im wytwarzane przez reakcję ciepło $Q$ mieć będzie większy spadek temperatury $\Delta T = T_2 - T_1$ w stosunku do otoczenia.

$2^0$ — Samorzutny przebieg reakcyj endotermicznych jest możliwy tylko w temperaturach otoczenia wyższych, niż temperatura reagujących ciał.

$3^0$ — Miarą przeto zdolności reagowania chemicznego ciał nie może być wytworzona przez reakcję zmiana w ich energji wewnętrznej $U$ — mierzona np. ilością wydzielonego ciepła: $q = U$, gdy reakcja nie wykonywa żadnej pracy (p. str. 93) — lecz tylko ilość wolnej energji $A$, t. j. ta część z $U$, która maksymalnie mogłaby być przetworzona w pracę (p. str. 95).

Wniosek ten jest więc wyrazem twierdzenia, iż *miarą energji chemicznej jest* nie ilość wydzielonego lub pobranego przez reakcję ciepła, lecz *wolna energja przemiany chemicznej*.

**2. Jakim rodzajem energji jest energja chemiczna.** — W termodynamicznem określeniu energji chemicznej niema nic hipotetycznego, albowiem określenie wolnej energji nie opiera się na żadnej hipotezie, lecz jest dedukcyjnie z II zasady termodynamiki wysnutym wnioskiem. — Jest to definicja wyłącznie natury formalnej. — Niema w niej bowiem określenia rodzaju sił, na skutek których zachodzi łączenie się chemiczne ciał, nie tłumaczy więc ona wcale, czem jest działający czynnik powinowactwa chemicznego. — Jeśli energję kinetyczną spadającego wolno ciała mierzymy wartością wyrażenia: $A = {}^1/_2 m.u^2$, to wiemy, że przyczynowym czynnikiem tej energji jest siła grawitacyjna. W pracy wykonanej prądem elektrycznym $i$ a mierzonej wyrażeniem: $A = (V_2 - V_1).i$, czynnikiem działającym jest natomiast napięcie sił elektrycznych, t. j. siła elektrobodzcza: $(V_2 - V_1)$. — Jakiego pochodzenia są natomiast siły, wytwarzające powinowactwo chemiczne i wykonywujące pracę równoważną energji wolnej — tego z powyższej definicji tej energji osądzić nie możemy. Mogą to być siły natury grawitacyjnej (prawo *Newtona*) ale również i innego rodzaju, np. siły elektryczne takie, jakie występują w przyciąganiu się dwu naładowanych odmienną elektrycznością ciał (prawo *Coulomba*). Za tem ostatniem przypuszcze-

niem przemawia bardzo wiele pośrednich faktów, nie możemy jednak wchodzić tu w ich rozważanie, zanim nie uzyskamy należytego zrozumienia, czem są drobiny i atomy i jaka ich jest wewnętrzna budowa.

Możemy tu tylko to powiedzieć, że skoro atomy i drobiny są najmniejszemi samodzielnie istniejącemi cząstkami materji a wzajemne ich łączenie się stanowi o przebiegu reakcyj chemicznych, to energja chemiczna musi być nierozłącznie z temi cząstkami związana.

**3. Oznaczanie wolnej energji reakcyj chemicznych.** — W toku poprzednich wywodów (str. 96) była mowa o tem, że w $T=0$, t. j. w temp. absolutnego zera musi być: $A=U$, czyli energja wolna równa jest zmianie całkowitej wewnętrznej energji reagujących z sobą ciał. Drugim warunkiem, wynikającym ze wzoru (5) str. 95, dla tegoż samego wniosku jest wartość współczynnika: $\frac{dA}{dT}=0$. Warunek ten spełniają niektóre reakcje, ale nieliczne, a mianowicie te, które zachodzą w pewnych galwanicznych ogniwach, np. typu ogniw *Daniella*. Ponieważ całkowita wewnętrzna energja tych reakcyj przetwarza się w ogniwie w pracę elektrycznego prądu, a tę łatwo zmierzyć, przeto tem samem zmierzona zostaje i energja wolna $A$, czyli energja chemiczna reagujących tu z sobą ciał. — Są to jednak przypadki odosobnione.

*Van't Hoff* podał i udowodnił inną ogólną metodę, polegającą nie na bezpośrednim pomiarze wartości $A$, lecz na obliczeniu jej z pewnej stałej wielkości $K$, określającej stan równowagi reakcji chemicznej (p. n. Rozd. X). Służy do tego wzór:

$$A = RT \ln K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

gdzie: $T$ — jest temperaturą bezwzględną, $R$ — pewną stałą, t. zw. stałą gazową, reprezentującą w kalorjach wartość: $R = 2\ gkal.$ — Jeśli $K$ zostanie zmierzone dla temp. $T$, np. $273^0\ C$, to dla tejże temperatury można wyrachować wartość $A$. Dla oznaczenia stąd $A$ dla każdej dowolnej temperatury, należałoby zrobić nowe oznaczenie wartości $K$. Można tego uniknąć, stosując dla obliczenia $A$ odpowiednie wzory, wynikające z t. zw. III zasady termodynamiki, — zasady sformułowanej po raz pierwszy przed kilkunasty laty przez *Nernsta*. — Tej III zasady nie możemy tu jednak bliżej rozważać, zaprowadziłoby to nas zbyt daleko.

## 5. Reguła Berthelota i Thomsena.

**1. Określenie reguły i jej rozciągłość.** — W ustępie poprzednim stwierdziliśmy, że bezpośredni pomiar energji wolnej $A$ jest ograniczony tylko do warunków: 1) $T=0$, lub 2) $\frac{dA}{dT}=0$. — W tych warunkach zmiana całkowitej wewnętrznej energji $U$ jest istotnie dokładną miarą działającej energji chemicznej $A$. —

Im bardziej odległa jest temperatura reakcji od $T = 0$, tem oczywista staje się większą rozbieżność pomiędzy wartością energji wolnej $A$, a ilością $U$.

Temperatura zwykła, w której żyjemy, a więc temperatura większości najrozmaitszych reakcji zachodzących w przyrodzie, a także reakcji wytwarzanych w przemyśle i laboratorjach — jest stosunkowo niska, np: $0^0$—$100^0$ $C$, czyli ok. $273^0$—$373^0$ odległa od absolutnego zera. — Tylko nieznaczną stosunkowo ilość reakcji przeprowadzamy w temperaturach wysokich, jak to ma miejsce np: w wytapianiu metali z rud, w otrzymywaniu wapna palonego z wapienia, w wytwarzaniu tlenków azotu i t. d, gdzie posiłkujemy się temperaturami, sięgającemi zwyż $1000^0$ a nawet $2000^0$ $C$. — W granicach temperatur zwykłych operujemy więc reakcjami niezbyt oddalonemi od absolutnego zera. W tych więc temperaturach zmiana wewnętrznej energji $U$, przetworzonej całkowicie w odpowiednią ilość ciepła: $U = q$, może być przybliżoną miarą energji chemicznej $A$. Z tego też względu ma pewną użyteczność reguła, znana w nauce pod nazwą reguły *Berthelota* i *Thomsena*. — Głosi ona:

*„W zwykłych warunkach temperatury tworzyć się będą przedewszystkiem te związki, które przy swem powstawaniu wydzielają najwięcej ciepła“.*

**2. Zastosowania.** — Reguła Berthelota nie jest żadnem teoretycznie uzasadnionem twierdzeniem. Jak z poprzednich rozważań wynika, ma ona jedynie wartość orjentacyjną, jako w przybliżeniu tylko opisująca zdolność reakcyjną ciał. — Mimo to można się nią z korzyścią posługiwać niekiedy, jak o tem sądzić można z następujących przykładów:

Jeżeli wiemy, że węgiel $C$, łącząc się z tlenem $O$, wydziela więcej ciepła, niż żelazo $Fe$ z tlenem, to możemy stąd wnioskować, że węgiel zmieszany z tlenkiem żelaza $FeO$ reagować z nim będzie w ten sposób, iż połączy się z tlenem na $CO$, a metaliczne żelazo $Fe$ się wydzieli. Jest to, jak wiadomo, reakcja, zużytkowana w przemysłowem otrzymywaniu żelaza z rud w piecach hutniczych. — Jeszcze łatwiej niż z węglem przebiega ta reakcja ze sproszkowanym glinem $Al$ metalicznym, albowiem ciepło tworzenia się tlenku glinu kilkakrotnie przewyższa ciepło tworzenia się tlenków żelaza, a także i tlenków wielu innych metali, np. chromu, manganu. Zapomocą glinu można więc otrzymywać drogą tą wolne metale: chrom, mangan z ich tlenków (metoda *Goldschmidta*).

Doświadczenie. — W tyglu grafitowym lub szamotowym umieszczamy 100 — 150 *g* mieszaniny zmielonych proszków glinu *Al* i tlenku chromu $Cr_2O_3$, a sam tygiel wstawiamy w większe naczynie z piaskiem. Reakcję wywołujemy zapaleniem lonta magnezowego, wetkniętego w mieszaninę. Po rozbiciu ostudzonego tygla znajdujemy na dnie stopiony blok metalicznego chromu *Cr*.

## 6. Szybkość reakcji a temperatura.

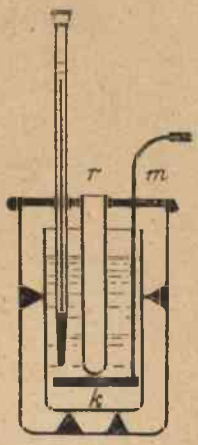
W ustępie o energji chemicznej (str. 97) wyprowadziliśmy wniosek, że dla odbycia się reakcyj egzotermicznych najbardziej sprzyjająca będzie niska temperatura otoczenia. Tymczasem z wnioskiem tym stoi w pozornej sprzeczności fakt, że często nieraz nawet związki wysoce egzotermiczne w niskich temperaturach nie tworzą się samorzutnie. Tak np. ani mieszanina siarki i żelaza nie łączy się widocznie na siarczek żelaza, ani nawet węgiel samorzutnie nie zapala się w powietrzu lub tlenie w zwykłej temperaturze. Przyczyna tej pozornie sprzeczności, tłumaczy się jednak łatwo, a mianowicie przypuszczeniem, że mamy tu do czynienia z nadzwyczaj małą szybkością reakcji. Szybkość ta zmienia się jednak ogromnie wraz z temperaturą i mianowicie wraz z nią wzrasta. Niema więc żadnej podstawy do przypuszczenia, by reakcje w niskich temperaturach wcale się nie odbywały; przeciwnie możemy przypuścić, że np. łączenie się węgla z tlenem odbywa się już nawet w zwykłej temperaturze, aczkolwiek bardzo powoli — tak powoli, że możnaby czekać dziesiątki albo całe setki lat, by produkty tych przemian dały się dostrzec. — Stwierdzono, że: *podwyższenie temperatury o 10° C powoduje zwykle podwojenie szybkości reakcji.* — Jeśli więc np. 1 *g* węgla spala się w temperaturze 700° w ciągu 1 minuty, to w temperaturze 0° spaliłby się w ciągu $2^{70}$ minut, to znaczy w przeciągu czasu, który nawet myślą ogarnąć jest trudno. — Fakt ten właśnie, że węgiel z tlenem w niskich temperaturach łączy się tak powoli, gra niezmiernie ważną rolę, gdyż zapasy węgla są dla nas dotąd głównie użytkowanem źródłem energji.

Ze zmian szybkości reakcji z temperaturą korzysta się bezustannie w praktyce doświadczalnej: ciała, łączące się ze sobą powolnie, należy ogrzewać, te zaś, które reagują zbyt gwałtownie, należy podczas reakcji chłodzić, np. lodem, mieszaninami oziębiającemi. Wystarczy przytem nieraz — w reakcjach egzotermicznych — tylko miejscowe, częściowe ogrzanie reagującej mieszaniny, ponieważ wydzielone w tem miejscu ciepło podnosi temperaturę otaczających

części i przyspiesza w nich szybkość przemiany. Dlatego też możemy np. iskierką elektryczną wywołać natychmiastowe połączenie się (spalenie) mieszaniny wodoru i tlenu (p. n.). Tak samo też, chcąc zapalić węgle, musimy je podpalić, tj. choć w jednem miejscu podnieść temperaturę na tyle, by łączenie się węgla z tlenem poczęło się szybko odbywać. Z tego też powodu mieszaninę siarki i żelaza (p. doświadczenie str. 3) wystarcza dotknąć rozżarzonym drucikiem, aby wywołać reakcję. Ciepło wówczas wydzielone podnosi lokalnie temperaturę i posuwa szybko reakcję coraz dalej w innych miejscach.

## 7. Pomiar ciepła.

**Kalorymetrja.** — Z tego, cośmy powyżej powiedzieli o regule Berthelota i Thomsena, widoczna, jak dla jej zastosowania ważną jest znajomość, ile ciepła wydziela się przy tworzeniu różnych związków. Ciepło mierzymy kalorjami. *Kalorja* jest to ilość ciepła, przyjęta za jednostkę, a mianowicie ilość, którą pobiera 1 *kg* chemicznie czystej wody, kiedy ją ogrzejemy o jeden stopień, np. od $15^0$ do $16^0$ *C*. Tysiączna część tej jednostki nosi nazwę „*kalorji gramowej*“ *(gkal)*, lub „małej kalorji“, a więc: 1 *kgkal* = 1 000 *gkal*.



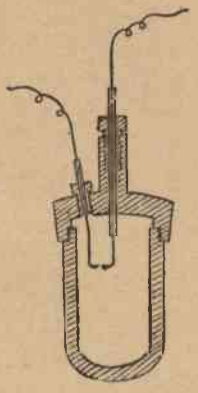

Rys. 33. Kalorymetr: *r* — probówka reakcyjna, *k* — naczynie z cieczą kalorymetryczną (wodą), *m* — mieszadło.

Ilości kaloryj, które zużywa albo wydziela reakcja chemiczna lub też jakakolwiek przemiana fizyczna, np. topnienie, parowanie, rozpuszczanie się i t. p, mierzy się w przyrządach zwanych kalorymetrami. W najprostszej swej formie kalorymetr ma postać, przedstawioną na Rys. 33. Składa on się z dwóch zwykłych kubków szklanych, używanych w pracowniach chemicznych, z których wewnętrzny *k*, o pojemności około litra, opiera się na korkach i zawiera dowolną, lecz odważoną dokładnie ilość wody. Przemiana chemiczna, czy też fizyczna, której ciepło ma być zmierzone, odbywa się w cienkościennej probówce *r*, zanurzonej w wodzie, a utwierdzonej w drewnianej lub korkowej przykrywie zewnętrznego kubka. Ciepło oddane wskutek przemiany odbiera otaczająca probówkę woda, której temperaturę po wymieszaniu mierzy się dokładnym termometrem o podziałce na $^1/_{100}$ lub $^1/_{50}$ *C*.

Z ilości wody, zawartej w kalorymetrze i z odczytanej różnicy temperatur $\Delta t$ przed i po reakcji, obliczamy łatwo ilość kaloryj pobranych przez wodę. Gdy np. kalorymetr zawierał 850 *g* wody o temperaturze $18{\cdot}50^0$ *C*, a po odbytej reakcji temperatura podniosła się do $19{\cdot}75^0$ *C*, natenczas ilość oddanego wodzie ciepła *q* wynosi:

$$q = 850 \times (19{\cdot}75 - 18{\cdot}50) = 1062{\cdot}5\ gkal.$$

W taki sposób dokonywa się pomiarów np. nad ciepłem rozpuszczania i wogóle nad reakcjami pomiędzy ciałami stałemi i płynnemi. Jeżeli zaś chcemy zbadać ciepło reakcji gazów lub ciał, wytwarzających gazy, np. ciepło spalania, ciepło reakcyj wybuchowych, natenczas służy nam do tego celu zamiast poprzedniej otwartej probówki, t. zw. bomba kalorymetryczna (Rys. 34). Jest to mocne stalowe naczynie, o pojemności około $^1/_2$ litra, wyłożone wewnątrz blaszką platynową, lub pokryte polewą porcelanową, które wprost zanurzone jest w kalorymetrze nieco większym od poprzedniego. Reagującą mieszaninę zapala się prądem elektrycznym.



Rys. 34. Bomba kalorymetryczna wyobrażona w przekroju.

Doświadczenie: — W kalorymetrze (jak Rys. 33) okazać, jak się wykonywa pomiar ciepła rozpuszczania, np. kwasu siarkowego w wodzie. W tym celu do 10 *g* wody, umieszczonej w probówce kalorymetru, wlać 5 *g* stęż. kwasu siarkowego.

Niech ilość wody w kalorymetrze wynosi np. 300 *g*. Jej pojemność cieplna, t. j. całkowita ilość ciepła, pobierana przy ogrzaniu o $1^0$, wyniesie więc 300 *gkal.* Do tego należy jeszcze dodać pojemność cieplną składowych części kalorymetru, a więc: szkła kubka, probówki, termometru i mieszadła *m*. Łatwo to obliczyć, znając ciężar tych części i ciepło właściwe tych materjałów. Niech pojemność cieplna tych części wynosi razem np. $18 \cdot 5$ *gkal.* Całkowita więc pojemność cieplna kalorymetru wyniesie $318 \cdot 5$ *gkal.* — Przypuśćmy, że zmierzyliśmy podniesienie temperatury $\Delta t = 2 \cdot 09^0$, a więc ilość pobranego przez kalorymetr ciepła wyniesie: $q = 318 \cdot 5 \,.\, \Delta t = 328 \cdot 5 \,.\, 2 \cdot 09 = 669$ *gkal.* Stąd przerachowuje się ilość ciepła wydzielonego na 1 *g* kwasu rozpuszczonego w 2 *g* wody, a mianowicie: $q_1 = 669 : 5 = 134$ *gkal.*

*Uwaga.* — Pomiary kalorymetryczne, których zasady w najogólniejszym zarysie podaje powyższy ustęp, w zależności od rodzaju badanego zjawiska cieplnego przedstawiają w wykonaniu wielką rozmaitość form, przyczem wymagają znacznej dokładności i biegłości doświadczalnej. Treściwy ich opis znaleźć można w książce: *Centnerszwer-Świętosławski:* „Podręcznik do ćwiczeń z Chemji Fizycznej etc.“, str. 84—138, Warszawa 1921.

IX.

# Ilościowe prawa zjawisk chemicznych (Cz. I). Hipoteza atomistyczna. Znakowanie chemiczne.

## 1. Prawo zachowania masy. Prawo stosunków stałych i wielokrotnych. Równoważniki.

**1. Teorja flogistonu.** — Że zjawiska palenia polegają na łączeniu się ciał z tlenem, to zostało ostatecznie dowiedzione w 1775 r. przez *A. Lavoisiera* (1743—1794) i obaliło dawne tłumaczenie tych zjawisk zapomocą t. zw. teorji flogistonowej *E. Stahla* z 1697 r. W myśl pospolitych w owym czasie hipotez o „substancjach nieważkich", Stahl tłumaczył palenie się ciał, jako wydzielanie pewnej materji nadzwyczaj palnej, t. zw. flogistonu, ciała palne zaś uważał za połączenie substancyj niepalnych z owym hipotetycznym flogistonem.

Uważano więc ciała, które dziś nazywamy tlenkami metali, za pierwiastki, metale zaś same — za połączenie tych tlenków „popiołów" z flogistonem. Wytapianie metali z rud przez ogrzewanie ich z węglem polegać miało według tej teorji na tem, że węgiel, ciało łatwo palne a więc zawierające dużo flogistonu, odstępował przez palenie się swój flogiston rudzie i zamienił ją na metal. Reakcja wyrazić się więc miała w równaniu:

*Tlenek („popiół") + flogiston → Metal.*

Z tego równania wynikaćby winno, że masa metalu, którą z jakiegobądź tlenku otrzymać można, może być tylko większa, albo co najwyżej równa ilości jego tlenku, jeżeli flogiston uważany ma być nawet jako ciało nieważkie. *Lavoisier* przekonał się — o czem już zresztą w wielu innych wypadkach wiedziano dawniej, acz nie tłumaczono należycie tej wiadomości — że metal waży mniej od tlenku, z którego był otrzymany, i że ilość tlenu zeń wywiązanego odpowiada zupełnie ściśle różnicy w ciężarze tlenku i metalu. Te klasyczne swe doświadczenia wykonał Lavoisier z tlenkiem rtęci. Wynik tych doświadczeń z teorją flogistonu pogodzić się nie daje i musi być jedynie wyrażony zapomocą prawdziwego wzoru:

*Tlenek metalu („popiół") → Metal + tlen.*

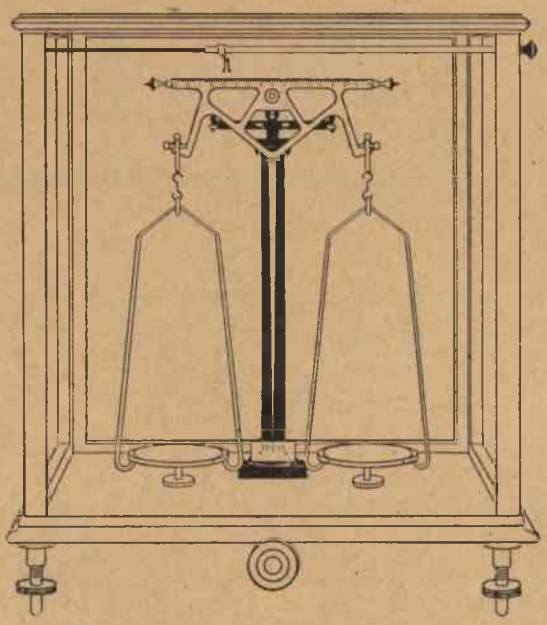
**2. Prawo zachowania masy.** — Przez użycie wagi *Lavoisier* po raz pierwszy stwierdził doświadczeniem, że — *podczas przemian chemicznych ciężar ciał reagujących nie ulega zmianie:* jeżeli na początku były ciała $A$, $B$, $C$, które wskutek reakcji zamieniły się na $A_1$, $B_1$, $C_1$, to ciężar $A+B+C$ równa się ciężarowi $A_1+B_1+C_1$.

Mamy więc dla każdej przemiany chemicznej ogólne równanie:

$$A+B+C+\ldots = A_1+B_1+C_1+\ldots$$

W ten sposób zostało wykryte jedno z najogólniejszych praw przyrody: *prawo zachowania masy,* zwane zwykle *prawem zachowania materji.* — Prawo to następnie sprawdzone zostało w ogromnej liczbie przypadków. O ile dzisiejsze środki doświadczalne stwierdzić pozwalają, jest ono zupełnie ścisłe.

*Uwaga.* — Dokładne wagi chemiczne (Rys. 35) wykazują zwykle różnice ciężaru, wynoszące 0·0001 *g*, bardzo dokładne zaś nawet różnice do 0·000 01 *g*.— Mikrowaga *Nernsta* nawet: 0·000 001 *g*.

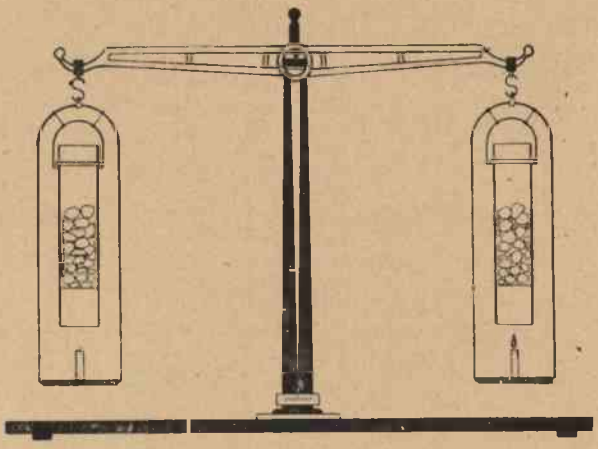


Rys. 35. Waga analityczna dozwala na pomiar ciężaru z dokładnością: 0·001—0·0001 *g*.

Doświadczenia: — 1) Do kolbki, w której znajduje się roztwór np. siarczanu $ZnSO_4$ lub chlorku wapnia $CaCl_2$, wstawiamy probówkę napełnioną roztworem sody $Na_2CO_3$. Kolbkę zatykamy szczelnie korkiem i tarujemy na wadze. Następnie przechylamy kolbę tak, by się roztwory zmieszały, przyczem następuje reakcja, której widomym objawem jest powstawanie obfitego białego osadu $CaCO_3$ wzg. $ZnCO_3$. Mimo to ciężar kolbki z jej zawartością nie uległ zmianie.

2) By okazać powiększenie ciężaru ciała, palącego się na wolnem powietrzu, zawieszamy nad kawałkami świecy, umieszczonemi na szalkach dostatecznie czułej wagi, zwykłe szkiełka od lamp, wypełnione grubemi kawałkami wapna palonego $CaO$ i wodorotlenku

sodu $NaOH$. Oba te ciała mają zdolność pochłaniania gazów, wytwarzających się podczas palenia się świecy: bezwodnika $CO_2$ i pary wodnej $H_2O$. Po zapaleniu jednej ze świec, już po kilku minutach można obserwować wzrost ciężaru po stronie palącej się świecy. Jest to dowodem, że produkty spalenia, w tym razie gazy, więcej ważą niż ciało ulegające reakcji utlenienia. Ten przyrost ciężaru jest właśnie ciężarem tlenu, pobranego z powietrza (p. Rys. 36).



Rys. 36. Spalanie świecy w powietrzu wykazuje przyrost ciężaru na wadze po stronie, gdzie się palenie odbywa.

**3. Prawo stosunków stałych.** (*Proust* 1799). — Rozważając reakcje syntezy (str. 3), poznaliśmy kilka cech jakościowych, które odróżnić pozwalają mieszaninę dwu ciał od ich chemicznego związku. Ogólnie mówiąc, mieszanina kilku ciał, chociażby najbardziej jednorodna, własnościami swemi przypomina mniej lub więcej własności poszczególnych składników, podczas gdy związek chemiczny dwu ciał różni się zwykle bardzo znacznie od każdego ze składników. istotna jednak cecha, która odróżnia związki chemiczne od mieszanin, polega na ilościowych stosunkach składników, wchodzących w skład związku i wyraża się w tak zwanem *prawie stosunków stałych,* charakteryzującem połączenia chemiczne.

Każdy odrębny związek chemiczny składa się zawsze z tych samych pierwiastków i to zawsze w tej samej, niezmiennej ściśle oznaczonej ilości. Innemi słowy: *stosunek ilości składników w związku chemicznym jest wielkością stałą.*

Przykłady: — 1) Tlenek rtęci $HgO$. Jakiegokolwiek pochodzenia jest tlenek rtęci, przekonać się można przez rozkład jego w wysokiej temperaturze, że składa się on wyłącznie z tlenu i rtęci

i to zawsze w tej samej ilości: 7·41% tlenu, 92·59% rtęci, czyli okrągło w stosunku:

$$\frac{Hg \text{ rtęć}}{O \text{ tlen}} = \frac{92{\cdot}59\,g}{7{\cdot}41\,g} = \frac{25}{2}.$$

2) Siarczek żelaza *FeS*. Jeśli ogrzewać będziemy dowolne ilości proszku siarki i żelaza, to powstały stąd związek obu tych pierwiastków (siarczek żelaza) zawsze składać się będzie z 36·4% siarki i 63·6% żelaza, a nadmiar siarki, albo żelaza, pozostanie w stanie wolnym. Słowem zachowany zostanie stały stosunek ciężaru:

$$\frac{S \text{ siarka}}{Fe \text{ żelazo}} = \frac{4}{7}.$$

3) Jako dalsze przykłady służyć mogą wszystkie pozostałe reakcje syntezy i analizy, rozpatrzone poprzednio na str. 3—5.

Prawo stosunków stałych, podobnie jak prawo zachowania masy, jest bezpośrednio wynikiem doświadczenia i, jak to stwierdziły pomiary *Stasa* (1813—1878), jest również jak i tamto zupełnie ścisłe.

**4. Prawo stosunków wielokrotnych.** (*Dalton* 1804). — Liczba połączeń, które dwa pierwiastki ze sobą mogą tworzyć, może być wogóle rozmaita. Niektóre pierwiastki, np. żelazo i chlor, rteć i tlen tworzą po dwa połączenia, zaś węgiel i tlen — trzy, inne wreszcie. np. węgiel i wodór, tworzyć mogą całe szeregi zupełnie odrębnych związków. Ilości pierwiastków, zawarte w połączeniach jednych i tych samych pierwiastków, nie są jednak od siebie niezależne, jakby to wynikać mogło z samego tylko prawa stosunków stałych, które orzeka jedynie, iż każde poszczególne połączenie musi mieć skład ściśle oznaczony i niezmienny. Przeciwnie, zapomocą bardzo licznych i dokładnych pomiarów stwierdzono, że — *jeśli dwa pierwiastki tworzą z sobą dwa lub więcej różnych połączeń, to ciężary pierwiastka, który w tych związkach łączy się z jednym i tym samym ciężarem drugiego pierwiastka, zachowują względem siebie bardzo proste stosunki liczbowe,* a mianowicie: ilości te tworzą szereg liczb, z których każda jest wielokrotnością najmniejszej liczby w tym szeregu. — Jest to prawo, znane w nauce pod nazwą *prawa stosunków wielokrotnych.*

Przykłady: — 1) Tlenki węgla *(C, O)*. Węgiel z tlenem tworzą trzy połączenia: dwutlenek, tlenek i podtlenek węgla. Stosunek ciężaru obu składników wyraża się:

(1) Dwutlenek węgla: $\frac{C \text{ węgiel}}{O \text{ tlen}} = \frac{3}{8}$

(2) Tlenek węgla: $\frac{C \text{ węgiel}}{O \text{ tlen}} = \frac{6}{8}$

(3) Podtlenek węgla: $\frac{C \text{ węgiel}}{O \text{ tlen}} = \frac{9}{8}$

Znaczy to: na tę samą ilość 8 wagowych części, np. *g*, *kg* i t. p., tlenu przypada: 3, albo 6, albo 9 części węgla. Widoczna, że stosunek ilości węgla w tych połączeniach jest: 3 : 6 : 9, czyli, że ilości węgla w drugiem i trzeciem połączeniu są wielokrotnościami tych ilości w pierwszem.

2) Tlenki azotu (*N*, *O*). Azot *N* i tlen *O* tworzą ze sobą aż pięć różnych połączeń. Ilości wagowe tych połączeń są następujące:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (1) | na 7 części | *N*, | (np: *g*, *kg*), | przypada | 4 cz. | *O* |
| (2) | „ 7 | „ | „ | „ | 8 | „ |
| (3) | „ 7 | „ | „ | „ | 12 | „ |
| (4) | „ 7 | „ | „ | „ | 16 | „ |
| (5) | „ 7 | „ | „ | „ | 20 | „ |

Gdy weźmiemy pod uwagę w tych związkach liczby, wyrażające zawartość tlenu, to odrazu widzimy, że na tę samą stosunkową ilość 7 azotu *N* przypadają stosunkowe liczby tlenu *O*:

4 : 8 : 12 : 16 : 20

A więc: ilości tlenu w połączeniach drugiem, trzeciem i każdem następnem są wielekrotnościami odpowiednich ilości w połączeniu z pierwszem.

3) Tlenki rtęci (*Hg*, *O*). Rtęć z tlenem tworzy dwa połączenia: t. zw. tlenek rtęciawy (proszek czarny) i tlenek rtęciowy (proszek czerwony). Stosunek składników w obu połączeniach wyraża się w liczbach:

(1) Tlenek rtęciawy: $\frac{Hg \text{ rtęć}}{O \text{ tlen}} = \frac{50}{2}$

(2) Tlenek rtęciawy: $\frac{Hg \text{ rtęć}}{O \text{ tlen}} = \frac{25}{2}$

Znaczy to: ilości rtęci, odniesione do tej samej ilości tlenu 2, dają stosunek 50 : 25, w którym liczba pierwsza jest wielokrotnością drugiej.

4) Tlenki wodoru (*H*, *O*). Wodór z tlenem tworzy również dwa połączenia: wodę i dwutlenek wodoru (p. n. Rozdz. X). Stosunek ciężaru składników w obu tych połączeniach wyraża się w liczbach:

(1) Woda: $\frac{H \text{ wodór}}{O \text{ tlen}} = \frac{1}{8}$

(2) Dwutlenek wodoru: $\frac{H \text{ wodór}}{O \text{ tlen}} = \frac{1}{16}$

I tu więc ilości tlenu tworzą stosunek liczb wielokrotnych 16 : 8.

Natomiast *mieszaniny* dwu pierwiastków, np. azotu i tlenu lub wodoru i tlenu, stanowić mogą zawsze *szereg ciągły,* gdzie ilości jednego składnika, np. tlenu względem drugiego (wodoru, azotu), występować mogą w każdym dowolnym stosunku. Natomiast najliczniejszy nawet szereg *połączeń chemicznych* tychże pierwiastków jest *szeregiem nieciągłym,* gdzie ilość każdego składnika wzrastać może tylko odstępami.

**5. Równoważniki chemiczne.** — Prawo stosunków stałych i prawo stosunków wielokrotnych wiodą do pojęcia *równoważnika chemicznego.* Dla każdej pary pierwiastków mamy stale pewien charakterystyczny stosunek ciężarów, w którym pierwiastki te łączą się z sobą na związek chemiczny. Np. dla wodoru i tlenu w wodzie stosunek ten wyraża się liczbami: $H : O = 1 : 8$. Moglibyśmy go również wyrazić całkowicie liczbami $= 2 : 16$, lub $3 : 24$, albo $10 : 80$ i t. p. — *Liczby stosunkowe, najmniejsze, wyrażające w tych stosunkach ilości każdego pierwiastka, zwiemy równoważnikami tych pierwiastków.* — Tworzenie połączeń, odpowiadających prawu stosunków wielokrotnych, tłumaczyć się będzie w ten sposób, że w nich jeden z pierwiastków występuje w ilości kilku równoważników.

Z pierwszego i ostatniego przykładu widzimy, że charakterystyczną liczbą stosunkową dla tlenu jest $O=8$, dla węgla $C=3$, dla wodoru $H=1$. Liczby te moglibyśmy więc przyjąć za równoważniki tlenu, węgla i wodoru. Wtedy możemy powiedzieć, że np. w dwutlenku węgla 1 równoważnik tlenu złączony jest z 1 równoważnikiem węgla, podczas gdy w tlenku węgla znajdują się 2 równoważniki, a w podtlenku 3 równoważniki węgla na 1 równoważnik tlenu. Tak samo można oznaczyć i wybrać równoważnik dla innych pierwiastków. — Wybór liczby 8 jako równoważnika tlenu $O$ oparliśmy na pierwszym i czwartym z przytoczonych powyżej przykładów, natomiast z przykładu drugiego wynikałaby dlań liczba 4, a z trzeciego liczba 2. Gdybyśmy w tych dwu ostatnich przykładach ilości składników wyrazili w ułamkach rozszerzonych, t. j. poprzednik i następnik każdego stosunku powiększyli np. 2 lub 4 razy, natenczas otrzymalibyśmy dla tlenu $O$ znów liczbę 8, a wówczas wynosiłby równoważnik azotu $N=7.2=14$, a równoważnik rtęci $Hg=25.4=100$.

Gdybyśmy natomiast przy wyborze liczby równoważnikowej dla tlenu nie uwzględnili przykładu (1), ale ograniczyli się wyłącznie do (2) i (3), wtedy najmniejszą całkowitą liczbą stosunkową dla pierwiastka tego byłaby liczba 4. — Liczba 4, przyjęta za równoważnik tlenu, pociągałaby za sobą na liczby równoważnikowe: dla azotu 7, rtęci 50, wodoru $^1/_2$, a wreszcie przechodząc do przypadku (1), dla węgla równoważnik $1^1/_2$. Mielibyśmy wówczas równoważniki wodoru i węgla wyrażone nie w liczbach całkowitych, lecz ułamkowych.

W miarę zaś rozszerzania tego rodzaju rozważań na coraz to większe ilości przykładów — musielibyśmy konsekwentnie czynić dalsze zmiany w wyborze liczb stosunkowych na równoważnik. By tego uniknąć, przyjmujemy dla najlżejszego z pierwiastków, mianowicie dla wodoru $H$, dowolnie liczbę 1, jako jego równoważnik, a otrzymamy wtedy dla tlenu liczbę $O = 8$, dla azotu $N = 14$, dla węgla $C = 3$, dla rtęci $Hg = 100$, jako równoważniki tych pierwiastków w liczbach zaokrąglonych *).

Zauważyć należy, że pojęcie równoważnika i wybór odpowiedniej dla niego liczby wypływa bezpośrednio z doświadczenia i nie wymaga żadnych hipotez.

## 2. Hipoteza atomistyczna.

**1. Jak powstało pojęcie atomu.** Już uprzednio (str. 34—35), omawiając własności gazów — prężność, rozszerzanie się, zjawiska dyfuzji i. t. d. — zaznaczyliśmy, iż najłatwiej tłumaczą się one przez założenie, że materja nie jest ciągła, lecz przeciwnie składa się z oddzielnych cząstek. W rozdziale uzupełniającym, p. t: Kinetyczna teorja materji, przedstawiliśmy wyniki, jakie daje nam konsekwentnie przeprowadzone ilościowe rozważanie co do najważniejszych własności fizycznych rozmaitych stanów skupienia materji. W rozważaniach tych kwestja, czem są te drobne samoistne „cząstki“ nie stanowiła istoty zagadnienia, a więc tak samo i sprawa, czy istnieje granica podzielności tych cząstek. Dopiero stwierdzenie faktu, iż istnieją pewne gatunki materji, które nie dają się dalej rozłożyć (prawo niezmienności pierwiastków, str. 8), i doświadczalne prawa

*) Dokładnie biorąc, z danych doświadczalnych wynika, iż powyższe liczby równoważnikowe, odniesione do równoważnika wodoru = 1 wypadają jednak niezawsze jako liczby całe, lecz dla niektórych pierwiastków z pewnemi drobnemi ułamkami, np. dla tlenu nie 8, lecz $7 \cdot 99$, magnezu nie 12 lecz $12 \cdot 16$ i t. d.

stosunków stałych i wielokrotnych prowadzą do rozszerzenia pierwotnego poglądu, a mianowicie do hipotezy, iż istnieć muszą takie cząstki, które przy wszelkich usiłowaniach dalszego bądź to mechanicznego, bądź chemicznego podziału, pozostają niezmienne i niepodzielne. Jest to zasadnicza myśl t. zw. hipotezy atomistycznej, wprowadzonej do nauki przez *Daltona* (1804), i stanowiącej odtąd podstawę teorji chemji. — *Najdrobniejsze cząstki pierwiastków, które bez podziału wchodzą ze sobą w związki chemiczne lub z nich występują, są to atomy.* — Atomów różnych jest tyle, ile istnieje odrębnych prostych gatunków materji, czyli pierwiastków.

**2. Zasadnicze cechy atomów.** — Wprowadzenie pojęcia o atomach, jako realnie istniejących najdrobniejszych cząstkach materji, było dla Daltona konieczne do wytłumaczenia odkrytych przezeń praw opisowej natury, jakiemi są: prawa stosunków stałych i wielokrotnych. — Stąd odrazu wynikała dalsza konieczność: jeśli atomy są realnie istniejącemi tworami materjalnemi, to atomy posiadać muszą pewną niezmienną wielkość przestrzenną i pewną niezmienną masę (ciężar). — Przez wzajemne łączenie się różnorodnych atomów powstają związki chemiczne. Najdrobniejsze części ciał złożonych, powstałe z atomów pierwiastków, nazywamy *drobinami* (cząsteczkami). W ten sposób granicą mechanicznego podziału ciała złożonego jest nie atom, lecz drobina. Drobinę możemy dalej dzielić już tylko zapomocą czynników fizyczno-chemicznych, np. działaniem wysokości temperatury, energji elektrycznej i t. p. i w ten sposób dojść do ostatecznego kresu podziału ciał, t. j. do *atomu*. Własności chemiczne ciał zależeć przeto muszą od jakości atomów, ich układu i zmienności w drobinach *).

Skoro więc przyjmiemy, że atomy mają niezmienny ciężar stały, to stąd bezpośrednio wynika oczywiście prawo stosunków stałych: skoro dalej atomy są niepodzielne, stąd wynika, że liczba ich może się powiększyć w połączeniach tych jedynie w sposób wielokrotny: przeto z jednym atomem jednego pierwiastka np. azotu łączyć się może jeden, dwa, trzy i t. d. atomy drugiego np. tlenu, lecz nie $2^2/_{14}$, lub np. $5^1/_3$ atomów i t. p. W każdym razie wielkości niewymierne w tych liczbach stosunkowych wystąpić nie mogą.

---

*) Początki poglądów atomistycznych sięgają czasów filozofji greckiej (*Leukippos* ok. 500, *Empedokles* 492—432, *Demokryt* 460—377 przed Chr.). Poglądy te nie opierały się wówczas na tym materjale doświadczalnym, na którym dziś spoczywają, ale były jedynie wynikiem koncepcyj filozoficznych.

Pojedynczego atomu dojrzeć przy pomocy nawet najsilniejszych mikroskopów, ani tembardziej bezpośrednio zmierzyć nie można*). Można jednak wyrachować pośrednio jego średnicę, a tak samo i ciężar. Do tego dochodzi się z założeń kinetycznej teorji gazów. Wyliczono więc na tej zasadzie, że np. średnica atomu wodoru *H* — jeśli wyobrażać go sobie będziemy w kształcie kuli — wynosi conajmniej: $2r = \text{ok. } 10^{-8}$ *cm*, czyli 0·1 *μμ* (mikromilimetra)**), *a ciężar bezwzględny zaledwie:* $m = ok.\ 10^{-24}$ *g*. Wymiary innych atomów niewiele wybiegają od powyższych dla wodoru. Liczby te są oczywiście tylko przybliżone. Dla zastosowań hipotezy atomistycznej w chemji jest zresztą dokładna ich znajomość zupełnie zbyteczna. Potrzebne zaś są liczby, wyrażające jedynie t. zw. względne ciężary atomowe.

**3. Względne ciężary atomowe.** — *Względnym ciężarem atomowym,* albo wprost ciężarem atomowym, *nazywamy liczbę, wskazującą, ile razy atom pewnego pierwiastka jest cięższy od atomu wodoru, którego ciężar atomowy bierzemy dowolnie za jedność.* — Ciężary atomowe są więc oczywiście równe równoważnikom, lub stanowią wielokrotność liczb równoważnikowych, których oznaczenie wynika bezpośrednio z doświadczenia. W określaniu ciężarów atomowych chodzi więc zwykle o wybór, którą z wielokrotności równoważników za ciężar atomowy przyjąć należy. Stąd wynikło, że choć równoważniki wielu pierwiastków określono dawno — głównie przyczyniły się do tego prace *Berzeliusa* (1779 — 1848), *Stasa* (1813—1878) i in. — ciężary atomowe dla niektórych pierwiastków zmieniano kilkakrotnie, wraz ze zmianą punktu widzenia, który o wyborze rozstrzygał.

W wyborze ciężaru atomowego posiłkować się zatem musimy bądź to pewnemi nowemi hipotezami, bądź też innemi jeszcze prawami doświadczalnemi, obydwa bowiem wyżej opisane prawa stosunków stałych i wielokrotnych do tego celu wystarczyć

---

*) Przez mikroskop, w świetle przechodzącym, można jeszcze widzieć przedmioty o wymiarach nie przekraczających $^1/_2$ długości fali światła ($\lambda = 360$ μμ), t. j: $^1/_2 . 360 = 180$ μμ, czyli ok. $2.10^{-5}$ *cm*. — Przez zastosowanie t. zw. ultramikroskopu — ta granica widzenia może być przesunięta do rozmiarów: 2 μμ, czyli $2.10^{-7}$ *cm*, lecz nie więcej (p. w. str. 70, Rys. 26).

**) Łatwo wyliczyć, że gdybyśmy ten rzeczywisty rozmiar atomu powiększyli do 5 *cm* średnicy kulistego modelu, byłby to stosunek rozmiarów taki, jak tego modelu do kuli ziemskiej (średnicy 12730 *km*).

nie mogą. Im bardziej odmienne rozważania do tego samego wyboru prowadzą, tem pewniejszy oczywiście będzie sam wybór. Takich podstawowych zasad, nie licząc wielu innych mniej ogólnych, obecnie posiada nauka kilka, mianowicie: — 1) zasadę *Avogadry*, — 2) zasadę izomorfizmu *Mitscherlicha*, — 3) zasadę *Dulonga* i *Petita* oraz jeszcze inne metody, o których tu mówić nie będziemy. — Najważniejszą i najogólniejszą z nich jest zasada Avogadry, którą omówimy w rozdziale XII. Według tych właśnie zasad ustalone zostały liczby dla ciężarów atomowych, dziś powszechnie używane (p. Tab: Stałe fizyczne pierwiastków oraz Tab: Układ perjodyczny pierwiastków).

## 3. Znakowanie i nomenklatura chemiczna.

**1. Znakowanie chemiczne.** — Hipoteza atomistyczna Daltona prowadzi bezpośrednio do używanego dzisiaj znakowania chemicznego *). Obecne znakowanie chemiczne ma na celu nietylko skrócenie w rodzaju stenograficznego, lecz także wyrażenie zapomocą wzorów i równań zjawisk chemicznych pod względem jakościowym i ilościowym. — Początkowe litery łacińskich nazw pierwiastków wybrane są na symbole, które oznaczają pierwiastki nietylko jakościowo, ale i ilościowo, a mianowicie każdy symbol oznacza jeden tylko atom pierwiastka z jego charakterystycznym ciężarem atomowym. Np. $H$ oznacza jeden atom wodoru, $O$ — jeden atom tlenu, $C$ — jeden atom węgla i t. d, przytem: $H = 1$, $O = 16$, $C = 12$, $N = 14$, $S = 32$ i t. d. — Połączenia oznaczamy, pisząc obok siebie znaki pierwiastków, wchodzących w to połączenie, i dodając pod znakami pierwiastków wskaźniki liczbowe, wyrażające, ile atomów tego pierwiastka znajduje się w drobinie. A więc np: $H_2O$ oznacza drobinę pary wodnej, złożonej z dwu atomów wodoru i jednego atomu tlenu i ważącą: $2+16=18$ razy więcej, niż jeden atom wodoru; $H_2S$ — drobinę siarkowodoru z dwu atomów wodoru i jednego atomu siarki o ciężarze: $2 + 32 = 34$; $HgO$ — drobinę tlenku rtęci; $HNO_3$ — drobinę kwasu azotowego o ciężarze drobinowym: $1 + 14 + 48 = 63$; $NaOH$ — drobinę wodotlenku sodowego o ciężarze: $23 + 16 + 1 = 40$ i t. d.

*) Początki znakowania chemicznego znajdujemy jeszcze u alchemików, którzy oznaczali metale nazwami i znakami planet, co wiodło do pomieszania pojęć alchemicznych i astrologicznych.

Jeżeli znamy ciężary atomowe pierwiastków, z których się składa związek chemiczny, odpowiadający wzorowi, wtedy oczywista łatwo można wyliczyć jego skład procentowy. Np. ze wzoru $H_2O$ czytamy, że w $2 + 16 = 18\,g$ wody znajduje się $2\,g$ wodoru i $16\,g$ tlenu, czyli w $1\,g$ wody: $^2/_{18}\,g$ $H$ i $^{16}/_{18}\,g$ $O$, a w $100\,g$ wody: $H = {}^2/_{18} \times 100 = 11 \cdot 11\,\%$, $O = {}^{16}/_{18} \times 100 = 88 \cdot 89\,\%$.

Odbywanie się reakcyj chemicznych oznaczamy znakiem równania, które w tym przypadku wyraża prawo zachowania masy; wzór więc: $HgO = Hg + O$ wyraża nietylko jakościowo, iż tlenek rozkłada się przez ogrzewanie na tlen i rtęć, ale też i to, że z każdych 216 części wagowych tlenku rtęci $HgO$ otrzymać można 200 części rtęci $Hg$ i 16 części tlenu $O$.

**2. Terminologja** związków chemicznych w szczegółach swych stanie się jasna z dalszego przedstawienia rzeczy. Tu wystarczy zaznaczyć, że połączenia dwu pierwiastków dostają nazwę w sposób następujący: od nazwy metaloidu tworzy się rzeczownik na „*ek*“, a nazwa metalu lub drugiego metaloidu tworzy przymiotnik lub kładzie się w drugim przypadku: $HgO$ — tlenek rtęci lub tlenek rtęciowy, $CO$ — tlenek węgla, $NaCl$ — chlorek sodowy i t. d; w niektórych zaś przypadkach nazwy obu pierwiastków łączą się w jeden nowy rzeczownik: $H_2S$ — siarkowodór. W sposób podobny tworzą się nazwy połączeń jednego metalu z dwoma metaloidami, np: $NaOH$ — wodorotlenek sodowy; $BiOCl$ — chlorotlenek bizmutu. Nazwy soli formujemy od nazw kwasów, przerabiając ich końcówkę „*owy*“ lub „*awy*“ na „*an*“ lub „*yn*“. Np. sodowa sól kwasu węglowego $H_2CO_3$ otrzyma nazwę węglanu sodowego $Na_2CO_3$. Natomiast sodowa sól kwasu azotowego $HNO_2$ — nazwę azotynu sodowego $NaNO_2$ i t. d.

Zagadnienia: — 1) Znaleźć skład procentowy pięciotlenku fosforu, którego wzór jest $P_2O_5$, a ciężar atomowy fosforu $P = 31$. — Odpowiedź: fosforu $= 43 \cdot 67\,\%$, tlenu $= 56 \cdot 33\,\%$.

2) Ile gramów tlenu $O$ otrzymać można z $2 \cdot 16\,kg$ tlenku rtęci $HgO$ i jaką objętość tlen ten zajmie pod ciśnieniem $10\,atm$ w $t = 0^0$, (ciężar właściwy tlenu $s = 0 \cdot 00143\,g$). — Odpowiedź: $160\,g$ tlenu o objętości $V = 11 \cdot 189\,l$.

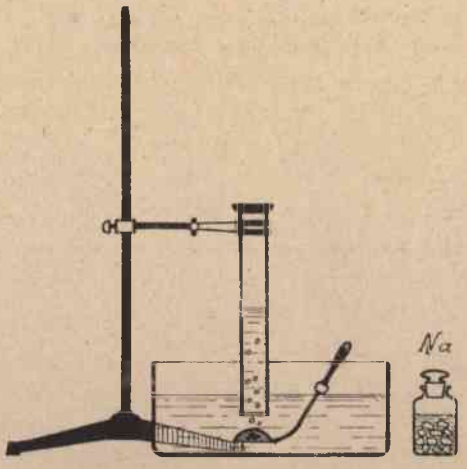
X.

# Wodór. Kataliza. Prawo działania mas.

## 1. Wodór.

**Wodór** (*Hydrogenium H*=1·008)*). — W dostępnej części atmosfery i skorupy ziemskiej nie znajdujemy wodoru w postaci wolnej, pospolite są natomiast jego połączenia, przedewszystkiem z tlenem, tj. woda. Para wodna pod działaniem wysokiej temperatury (od 1200° zwyż) rozkłada się częściowo na wodór i tlen (p. n. Rozdz. XI).

*Otrzymywanie wodoru.* — 1) Z wody otrzymuje się jednak wodór zwykle środkami chemicznemi, a mianowicie za pomocą ciał, które mogą energicznie łączyć się z tlenem. Według zasady *Berthelota* i *Thomsena* można przewidzieć, że reakcję tę będą wykonywały te metale, które, łącząc się z tlenem na tlenki, wydzielają znacznie więcej ciepła, aniżeli wodór, gdy się łączy z tlenem (p. w. str. 98). Do takich metali należą np: *Na, Mg, Fe, Zn* i t. d. Niektóre z nich, jako to: *Na, K* działają na ciekłą wodę już w temperaturze zwykłej, inne jak np. *Mg* rozkładają wodę gorącą, w temp. jej wrzenia. Jeszcze inne, np: *Fe, Zn* dopiero w temperaturze podwyższonej do kilkuset stopni. — Reakcja sodu z ciekłą wodą przebiega według równania: $H_2O + Na = NaOH + H$, przyczem tworzy się nie tlenek, lecz wodorotlenek sodu, to znaczy, że w drobinie wody, która ulega rozkładowi, tylko jeden atom zostaje wymieniony na sód. Ponieważ ciepło tworzenia się wodorotlenku sodu jest znacznie większe, (p. str. 116), niż ciepło połączenia wodoru z tlenem na wodę, przeto reakcja rozkładu wody przez sód jest reakcją egzotermiczną i jako taka odbywa się samorzutnie.




Rys. 37. Otrzymywanie wodoru z wody zapomocą metalicznego sodu *Na*.

*) p. str. 144, ustęp 3.

Doświadczenie. — Sód *Na*, wprowadzony za pomocą dziurkowanej łyżeczki pod wodę, jak na Rys. 37, wydziela żwawo wodór *H*, który zbiera się w walcu, wodorotlenek zaś sodowy rozpuszcza się w nadmiarze wody; roztwór oddziaływa zasadowo (p. w. str. 85) i po odparowaniu na parowniczce daje osad wodorotlenku sodowego *NaOH*.

Znając dokładnie ilości ciepła wydzielonego przy tworzeniu się wody (p. str. 119) i wodorotlenku sodowego, łatwo możemy obliczyć ostateczny wynik cieplny tej reakcji. W tym celu piszemy:

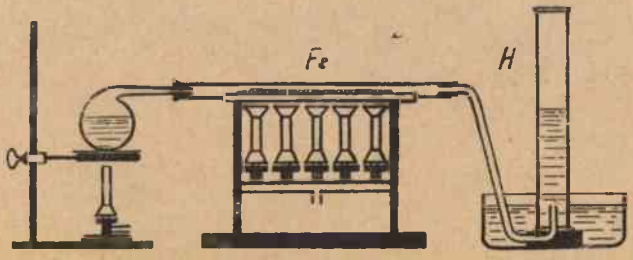
$$\underset{69000\,gkal}{H_2O} + Na = \underset{112500\,gkal.}{NaOH} + H$$

Stąd widoczna, że ciepło tworzenia się *NaOH* przewyższa ciepło tworzenia się $H_2O$ o: $112500 - 69000 = 43500$ *gkal.* — Ilości cieplne odnoszą się tu, jak zwykle, do takiej ilości gramów ciała, jaka odpowiada liczbie jego ciężaru drobiny, a więc dla $H_2O$ do 18 *g*, dla wodorotlenku sodu *NaOH* do 40 *g*. Ostateczny wynik cieplny reakcji piszemy w skróceniu obok równania chemicznego następująco:

$$H_2O + Na \longrightarrow NaOH + H + 43500\,gkal.$$

Reakcja *Mg, Fe* lub *Zn* z wodą, prowadzona w temperaturze wysokiej, daje natomiast obok wodoru *H* nie wodorotlenek, lecz tlenek odpowiedniego metalu, w myśl równań:

$$H_2O + Mg \longrightarrow MgO + H_2 + 85000\,gkal.$$
$$H_2O + Fe \longrightarrow FeO + H_2 + 7400\ \text{„}$$
$$H_2O + Zn \longrightarrow ZnO + H_2 + 26500\ \text{„}$$




Rys. 38. Otrzymywanie wodoru z pary wodnej za pomocą *Fe*: Żelazo, rozgrzane do czerwoności, rozkłada częściowo przechodzącą nad nim parę wodną, a *H* zbiera się w walcu.

Doświadczenia: — 1) Magnez jako zapalona wstążka wprowadzony do kolbki, na której dnie znajduje się żwawo wrząca woda (p. str. 7, Rys. 3) pali się dalej w parze wodnej, a nad otworem kolbki spala się uchodzący z niej wodór *H*. Chcąc zebrać wodór, należy

doświadczenie prowadzić w rurce szklanej, zawierającej skręconą spiralnie wstążkę magnezu. Rurkę ogrzewamy z zewnątrz, mieszaninę zaś pary wodnej i wodoru wprowadzamy do wanienki pneumatycznej: w walcu zbiera się czysty wodór. (Wykonanie jak Rys. 38).

2) Żelazo, użyte w postaci opiłek — umieszczonych najlepiej w rurze żelaznej (Rys. 38) — rozkłada parę wodną w odpowiednio wysokiej temperaturze. W tym celu ogrzewać należy rurę reakcyjną do temperatury czerwonego żaru, najlepiej kilkoma palnikami gazowemi lub, gdzie niema urządzeń gazowych, w piecyku węglowym.

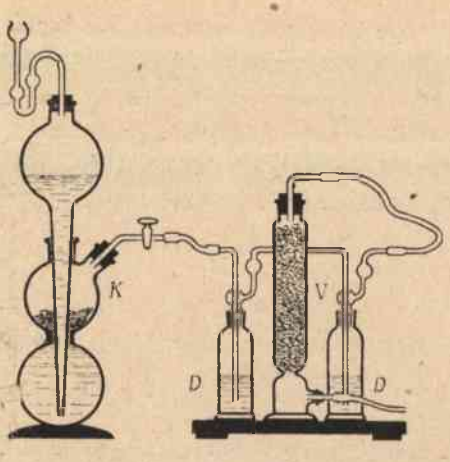
2) Z kwasów. Powyższe sposoby otrzymywania wodoru nie stosują się na większą skalę. Zwykłym materjałem, z którego otrzymujemy wodór, nie jest woda, lecz kwasy. — Wszystkie kwasy bez wyjątku zawierają w składzie swym wodór, który daje się wymienić na metal (p. str. 87). Jednym z najtańszych i najpospolitszych kwasów jest kwas siarkowy. Działając nań metalem, np: cynkiem *Zn*, żelazem *Fe* i t. p., otrzymujemy odpowiedni siarczan i wodór:

$$H_2SO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + H_2 + 38000\ gkal.$$
$$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + H_2 + 25000\ gkal.$$

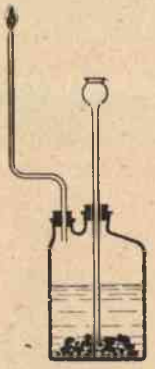
Reakcje te przebiegają samorzutnie, są to bowiem reakcje egzotermiczne. Jednocześnie z wodorem tworzy się sól t. j. związek metalu z resztą kwasową, którą w przypadku kwasu $H_2SO_4$ jest grupa $SO_4$, a więc: $ZnSO_4$, $FeSO_4$. Ciała te można wykryć w roztworze przez odparowanie wody. Różnią się one od kwasów, z których powstały, tem, że w składzie swoim zamiast atomów wodoru zawierają atomy metalu. Ciała takie, jak już była o tem mowa na str. 86, noszą nazwę soli. Pod względem fizycznym są to zwykle ciała krystaliczne, bezbarwne lub barwne.

Doświadczenie. — Reakcję otrzymywania wodoru *H* z kwasów najlepiej prowadzić albo w t. zw. flaszce *Woulfa* (Rys. 40), albo też w przyrządzie *Kippa* (Rys. 39). — Przyrząd Kippa nadaje się też do wywiązywania innych gazów, jak siarkowodoru $H_2S$, bezwodnika $CO_2$, chloru $Cl_2$ i t. d. Składa się on, jak widoczna, z dwu części: dolnej *K*, przewężonej w środku, przeznaczonej na umieszczenie cynku, i górnej w kształcie baniastego lejka. Przez lejek ten wlewa się kwas, który spływa do dolnego naczynia i dostaje się do metalu, jeżeli kurek jest otwarty. Z tą chwilą rozpoczyna się wywiązywanie gazu. Zamknięcie kurka przerywa działanie, ponieważ wywiązujący się gaz wypiera ciecz do lejka. Przyrządy w rodzaju Kippa są bardzo dogodne, bo mogą być każdej chwili gotowe do użycia i pozwalają na regulowanie wypływu gazu. — By oczyścić gaz wywiązany, a przedewszystkiem aby go osuszyć, należy przeprowadzić go przez przyrządy, w których gaz może zetknąć się z odpowiedniemi ciałami.

Do tego celu służą albo k o l u m n y *V* (Rys. 39), albo rurki w kształcie litery U, wypełnione chlorkiem wapniowym $CaCl_2$, poprzednio odwodnionym przez wyprażenie. Nadto prócz kolumn z chlorkiem wapniowym używa się też p ł ó c z e k *D* (Rys. 39) ze stężonym kwasem siarkowym. Odwodniony chlorek wapniowy, stężony kwas siarkowy chciwie pochłaniają wodę, a więc osuszają gaz, z niemi się stykający.




Rys. 39. Przyrząd Kippa, z płóczkami *D* i suszkami *V*, do wywiązywania i oczyszczania gazów.



Rys. 40. Flaszka Woulfa do wywiązywania gazów.

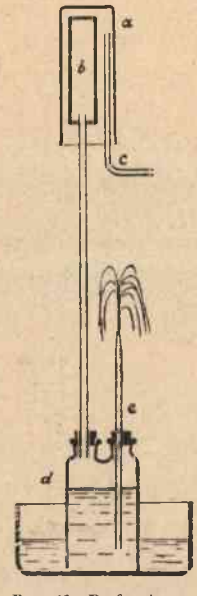
*Fizyczne własności H.* — Wodór, odkryty przez *Cavendisha* (w 1776 r.), jest gazem bezbarwnym, bez zapachu i smaku, od powietrza 14·38 razy lżejszym. Jest to najlżejsze ciało w przyrodzie: 1 litr wodoru w $0^0$ *C* i pod ciśnieniem 760 *mm (Hg)* waży 0·08987 *g*, a więc jego ciężar właściwy: $s = 0{\cdot}00008987\ g$.

Wodór w wodzie rozpuszcza się bardzo mało (p. Tab. VIII). Skrapla się trudno, temperatura krytyczna wodoru wynosi około — $240^0$, punkt wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznem około — $252{\cdot}5^0$. Gęstość wodoru ciekłego względem wody: $d = 0{\cdot}07$. Wodoru gazowego, z powodu jego lekkości, używamy do wypełniania balonów.

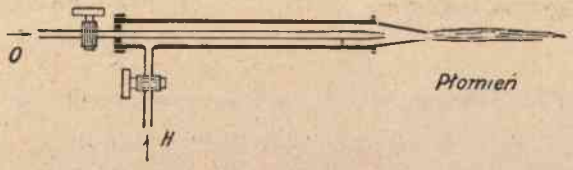
Wskutek nadzwyczajnie małej gęstości wodór d y f u n d u j e bardzo szybko: np. przez glinę niepolewaną lub rozżarzone metale, w szczególności platynę *Pt*, pallad *Pd*.

D o ś w i a d c z e n i e. — Do odwróconej zlewki *a*, którą przykrywamy cylinder *b* z gliny niepolewanej, wprowadzamy wodór rurką *c*. Cylinder ten jest hermetycznie połączony rurką szklaną z niewielką flaszką Woulfa *d*, jak przedstawia Rys. 41. Wskutek zwiększonego ciśnienia wewnątrz przyrządu woda tryska wysoko w górę przez rurkę *e*.

*Chemiczne własności H.* — Wodór łączy się bezpośrednio z niektóremi metoloidami, np. z chlorem *Cl* oraz niektóremi metalami, np. z palladem *Pd*. Połączenia te będą rozpatrywane przy tych pierwiastkach. Z tlenem daje dwa połączenia: tlenek $H_2O$, czyli wodę i dwutlenek $H_2O_2$, czyli t. zw. wodę utlenioną. — Wodór pali się w tlenie i w powietrzu, wytwarzając wodę, którą wykazać można, przeciągając chłodną miseczkę porcelanową przez płomień wodoru. Pokrywa się ona wtedy rosą (wodą). Wodór, pomieszany z tlenem lub powietrzem i zapalony, wybucha gwałtownie. Przy wywiązywaniu wodoru należy więc zbierać go dopiero wtedy, gdy powietrze zostało już wyparte z aparatów całkowicie! Temperatura płonącego wodoru jest jedną z najwyższych temperatur, jakie otrzymać można przez procesy chemiczne, wynosi bowiem ok. 2500° *C*.




Rys. 41. Dyfuzja wodoru przez porowate ściany.




Rys. 42. Palnik-dmuchawka do wytwarzania płomienia wybuchowych gazów, np. wodoru i tlenu.

Palnik dmuchawkowy. — Bezpiecznie można spalać wodór w tlenie przy pomocy palnika zwanego „kurkiem“ *Daniella*. Rys. 42 wyobraża go w przekroju. W przyrządzie tym tlen dochodzi rurką *O*, wodór rurką zewnętrzną *H*. Oba gazy mieszają się dopiero u wylotu Temperatura płomienia wynosi ok. 2500° *C*.

Spalenie $2\,g$ *H* z $16\,g$ *O* na $18\,g$ wody $H_2O$ ciekłej, a więc w ilości gramów, odpowiadającej ciężarowi jednej gramodrobiny wody *), wytwarza 69000 *gkal:*

$$H_2 + O \longrightarrow H_2O + 69\,000\ gkal.$$

Płomień spokojnie płonącego wodoru ma słabo niebieskie zabarwienie i jest nieświecący. Płomień tlenowo-wodorowy, otrzymany z kurka Daniella, skierowany na bryłę ciała nietopiącego się w jego temperaturze, rozżarza to ciało (np. wapno) do białości (Doświadczenie!).

*) Definicja „gramodrobiny“ p. n. str. 147.

Miało to dawniej zastosowanie do oświetlenia, np. latarń morskich (światło *Drummonda*). Płomień ten topi platynę, kwarc itd, ma więc zastosowanie do topienia ciał trudnotopliwych, np: do wyrobu naczyń kwarcowych ($t_t = 1670^0$), do samorodnego stapiania metali i t. d.

Wodór łączyć się może nietylko z tlenem wolnym, lecz i z tlenem, znajdującym się w połączeniu z metalami lub metaloidami. Jeśli będziemy przepuszczali strumień wodoru nad ogrzanym w rurce tlenkiem miedzi, tlenkiem żelaza lub rtęci (wykonać doświadczenie np. z *CuO*), to po pewnym czasie otrzymamy wolną miedź, żelazo albo rtęć, a z rurki uchodzić będzie para wodna:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$
$$FeO + H_2 = H_2O + Fe$$
$$HgO + H_2 = H_2O + Hg.$$

To działanie wodoru polega więc na uwolnieniu metali z ich tlenków, czyli, jak powiadamy, na redukcji, tj. odtlenieniu tlenków. Zdolność redukcyjna wodoru jest jego cechą charakterystyczną. Z powodu tej cechy wodór ma rozległe zastosowanie w bardzo wielu procesach chemicznych. Redukcyjne działanie wodoru jest najsilniejsze, gdy działamy nie zapomocą strumienia gazowego wodoru, lecz zapomocą wodoru w chwili jego wywiązywania się, czyli jak powiadamy, wodorem *in statu nascendi,* a więc np. gdy możemy umieścić ciało przeznaczone do redukcji wprost w cieczy (np. w kwasie siarkowym), z której wywiązuje się wodór. Wyjaśnienie tego zjawiska poznamy następnie (p. n. str. 147).

Ciała, które, podobnie jak wodór, mogą od połączeń tlenowych odbierać tlen, nazywamy ciałami redukującemi, czyli odtleniającemi, a samą reakcję — redukcją czyli odtlenieniem.

## 2. Kataliza.

Reakcja łączenia się wodoru i tlenu po ich zapaleniu, a więc po ogrzaniu do wysokiej temperatury, odbywa się nadzwyczaj szybko i gwałtownie, w niskich temperaturach zaś wcale zdaje się nie zachodzić. Jak wspomniano wyżej (p. str. 101) i tu jednak odbywa się między niemi reakcja tylko z prędkością tak znikomo małą, że potrzebaby wieków, by móc dostrzec rezultat przemiany. Można jednak znacznie przyspieszyć reakcję między wodorem i tlenem (jak i wiele innych reakcyj) nawet w temperaturze zwykłej, jeżeli do mieszaniny reagującej dodamy czerni platynowej, tj. platyny *Pt* bardzo drobno sproszkowanej, lub też nadzwyczaj subtelnej zawiesiny platyny

w wodzie t. zw. platyny koloidalnej. Wodór i tlen łączyły się wtedy z sobą z prędkością dostrzegalną nawet w temperaturze zwykłej.

Zjawiska, polegające na powiększeniu, lub niekiedy odwrotnie na zmniejszeniu prędkości reakcji przez obecność ciał, które w tej reakcji widomie nie biorą udziału, nazywamy *katalizą,* a ciało, wywołujące zmianę prędkości reakcji — *katalizatorem.* Katalizator w reakcji udziału widocznego nie bierze, działa zaś pozornie jedynie swą obecnością. Zjawiska katalityczne są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie: np. działania chemiczne w organizmach przeważnie regulują się obecnością katalizatorów, w tym razie katalizatorami są tu ciała organiczne, t. zw. enzymy. W przemyśle reakcje katalityczne również mają liczne zastosowania (p. n. fabrykacja kwasu siarkowego metodą kontaktową, synteza amoniaku z wodoru i azotu i t. d.).

Oprócz czerni platynowej i enzymów znane są bardzo liczne inne ciała, wywierające wpływ na szybkość przebiegu reakcyj. Niektóre metale w stanie doskonałego sproszkowania, np. *Fe, Zn, Ni,* działają katalitycznie na pewne reakcje, np. nikiel w szczególności nadaje się do reakcji odtleniania przy pomocy wodoru. — Nawet ściany naczyń, w których reakcje odbywają się, mogą oddziaływać katalitycznie (p. str. 133 doświadczenia z rozkładem wody utlenionej). Znamy również działanie katalityczne wielu innych ciał, np: jonu (p. n. rozdz.: Dysocjacja elektrolityczna) wodoru $H^{\cdot}$, stanowiącego cechę każdego kwasu, pary wodnej $H_2O$ i t. d.

Nie mamy jednolitego tłumaczenia działań katalitycznych. Zapewne mechanizm ich jest w różnych przypadkach rozmaity. Wpływ czerni platynowej na syntezę wody, tak samo jak i na niektóre inne reakcje gazowe, polega najprawodopodobniej na tem, że platyna zagęszcza na swej powierzchni tlen i wodór, czyli je adsorbuje (p. w. str. 78) i że tu gazy zgęszczone działają na siebie szybciej, niż pod ciśnieniem zwykłem.

Własności katalityczne czerni platynowej mają zastosowanie w t. zw. krzesiwku *Döbereinera,* oraz w automatycznych zapalnikach do lamp gazowych. (Doświadczenie!) Gaz świetlny składa się bowiem prawie w połowie z wodoru. Przed wojną były w użyciu automatyczne zapalniczki, oparte również na katalicznych własnościach *Pt,* w których ciałem palnem jest para alkoholu drzewnego.

## 3. Prawo działania mas.

**1. Odwracalność reakcyj chemicznych.** — Dowiedzieliśmy się wyżej (str. 116), iż żelazo w temperaturze wysokiej rozkłada parę wodną, wywiązując z wody wodór i tworząc tlenek żelaza. Lecz

odwrotnie wodór działać może na tlenek żelaza, odtwarzając ciała, które w pierwszym przypadku były na początku (str. 120). Ta sama reakcja może więc odbywać się w obu kierunkach, a które działanie przeważy, to zależy przedewszystkiem od ilości działających ciał, czyli od stosunku ich mas. — Doprowadzając do rozgrzanego żelaza wciąż nowe ilości pary wodnej, a usuwając powstający wodór, możemy całkowicie zamienić żelazo na tlenek i otrzymać równoważną żelazu ilość wodoru. Naodwrót, działając dostateczną ilością rozgrzanego wodoru, można cały tlenek żelaza z powrotem zamienić na żelazo. Działanie żelaza na parę wodną jest więc reakcją odwracalną. — W zasadzie wszystkie reakcje są odwracalne. Dla zaznaczenia, że reakcja jest odwracalna, używamy w równaniach chemicznych znaku $\rightleftarrows$. Mimo to jednak w poprzednich równaniach chemicznych używaliśmy, a i nadal czynić to zwykle będziemy, znaku $=$, który oznacza, że reakcja prowadzi ostatecznie do ciał wypisanych po prawej stronie znaku równania. Czynimy to tak, ponieważ w wielu przypadkach reakcja odwrotna odbywa się w stopniu bardzo nieznacznym, nieraz dlatego, że jedno z ciał powstających przy reakcji opuszcza środowisko (miejsce), w którem reakcja zachodzi, co oznaczać będziemy w razie potrzeby strzałkami pionowemi: ($\uparrow$), lub ($\downarrow$).

Reakcja wymiany wodoru na metal w kwasach, np. na cynk:

$$Zn + H_2SO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + H_2\ (\uparrow)$$

jest praktycznie nieodwracalna, wodór bowiem nie pozostaje w roztworze, lecz uchodzi w postaci gazu ($\uparrow$) i nie styka się z wytworzonym $ZnSO_4$. Wodór zaś rozpuszczony w roztworze pod znacznem ciśnieniem mógłby z powrotem wydzielać $Zn$ z roztworu $ZnSO_4$ i odtwarzać kwas siarkowy.

Doświadczenie. — Jako przykład, ilustrujący poglądowo wpływ masy na przesunięcie reakcji w jedną lub drugą stronę, może służyć np. reakcja pomiędzy chlorkiem antymonu $SbCl_3$ i wodą $H_2O$, odbywająca się według równania:

$$SbCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_3\ (\downarrow) + 3\,HCl.$$

Przez dodanie dostatecznego nadmiaru wody do klarowanego początkowo roztworu $SbCl_3$ wytwarzamy biały, opadający na dno ($\downarrow$) osad $Sb(OH)_3$, tj. przesuwamy reakcję w prawo. Dolewając natomiast do wytworzonego już osadu coraz to więcej stężonego $HCl$, rozpuszczamy ten osad i przesuwamy reakcję w lewo.

**2. Równowaga reakcyj chemicznych.** — Jeśli jednak ciała, wytwarzane przez daną reakcję w jednym lub drugim kierunku, nie

usuwają się ze środowiska, w którem reakcja się odbywa, natenczas reakcja nie może odbyć się całkowicie ani w jedną, ani w drugą stronę. W żadnym więc kierunku przebieg reakcji nie może być zupełny, a pomiędzy składnikami wprowadzonemi do reakcji i z niej częściowo powstałemi wytwarza się równowaga. Równowaga ta jest określona ściśle ilościowym stosunkiem pomiędzy masami działających wzajemnie składników. Na tem polega właśnie treść prawa, wykrytego w roku 1867 przez *Guldberga* i *Waage'go*, znanego w chemji pod nazwą prawa działania mas.

**Stała równowagi chemicznej**. — Ilościowe sformułowanie *prawa działania mas**) wyraża się w następującem twierdzeniu:

W stanie równowagi chemicznej: *stosunek iloczynu stężeń drobinowych ciał, działających według równania chemicznego w jednym kierunku, do takiegoż iloczynu ze stężeń drobin, działających w kierunku przeciwnym — jest wielkością stałą.*

Jeśli więc równowagę chemiczną pomiędzy ciałami $A$, $B$, $C$... i $A_1$ $B_1$ $C_1$... oznaczymy równaniem ogólnem:

$$A + B + C \ldots \rightleftarrows A_1 + B_1 + C_1 \ldots$$

a liczby, wyrażające stężenia drobin każdego ciała, a więc np. ilości gramodrobin (molów)**) w litrze przestrzeni reakcyjnej, — symbolami: $[A]$, $[B]$, $[C]$... $[A_1]$ $[B_1]$ $[C_1]$..., natenczas otrzymamy wzór ogólny prawa działania mas:

$$K = \frac{[A_1] \cdot [B_1] \cdot [C_1] \ldots}{[A] \cdot [B] \cdot [C] \ldots}$$

Wartość liczbowa $K$, wyliczona z tego wzoru, jest wielkością stałą, musi więc być niezależna od bezwzględnych wartości stężeń poszczególnych drobin i jest wyznaczona jedynie przez wzajemny stosunek tych stężeń.

Ponieważ jednak ze zmianą temperatury stan równowagi każdej reakcji przesuwa się — zgodnie z faktami — w jedną lub drugą stronę, przeto wartość liczbowa powyższego wyrażenia musi się zmieniać wraz z temperaturą. Stała wartość $K$, charakteryzująca liczbowo stan równowagi danej reakcji, jest więc wartością niezmienną tylko w pewnej temperaturze niezmiennej.

Z prawa *Guldberga* i *Waage'go* będziemy mieli sposobność niejednokrotnie korzystać w dalszym ciągu i wtedy poznamy jego ogromną doniosłość. Później też podamy jego kinetyczny wywód.

---

*) *Brunner-Tołłoczko:* „Chemja Org." Wyd. V, rozdz. IX.

**) Definicja: „gramodrobina, mol" p. n. str. 147.

XI.

# Połączenia wodoru z tlenem.

## 1. Woda.

**1. Skład wody $H_2O$.** — Z rozdziału poprzedniego wiemy już, że przez spalenie wodoru powstaje woda, bez względu na to, czy użyty do reakcji tlen jest czysty, czy też zmieszany, np. z azotem powietrza, czy wreszcie chemicznie związany z innym pierwiastkiem, np. z miedzią, rtęcią i t. d. Tak samo zawsze tworzy się woda przez spalanie ciał, zawierających w swym składzie wodór, jakimi są ciała organiczne np: parafina, alkohol, eter, cukier i t. d, — Dokładne oznaczenie stosunku wodoru do tlenu w wodzie może być przeprowadzone albo na drodze wagowej, lub metodą objętościową.

1) *Metoda wagowa.* — By oznaczyć zawartość tlenu w wodzie drogą wagową, najlepiej użyć tlenku miedzi (metoda *Dumasa*). Wodór suchy przepuszcza się nad dokładnie odważoną ilością czystego *CuO* — umieszczonego w rurce szklanej z trudnotopliwego szkła jenajskiego na małej łódeczce porcelanowej — dotąd, aż cały tlenek zredukuje się na metal. Na gorąco reakcja przebiega szybko. Tworzącą się wodę chwytamy w rurkach absorbcyjnych, wypełnionych ciałami, pochłaniającemi parę wodną. Niechaj np. strata na ciężarze rurki z tlenkiem miedzi wynosi $m$ gramów (jest to właśnie ciężar zużytego tlenu) a przyrost ciężaru rurek, absorbujących wodę, niech będzie $n$ gramów (jest to ciężar utworzonej wody). Ilość tlenu w 100 $g$ wody jest tedy: $O = \frac{m}{n} \times 100$, co się równa, jak wykazuje pomiar $O = 88 \cdot 86\,\%$, a ilość $H = 100 - 88 \cdot 86 = 11 \cdot 14\,\%$. Czyli na 1 część wodoru przypada w wodzie $7 \cdot 98$ części tlenu, okrągło więc stosunek:

$$\frac{H}{O} = \frac{1}{8}.$$

2) *Metoda objętościowa.* — Do tego samego wyniku doprowadza metoda objętościowa. Pomiar wykonać można w eudiometrze *Hofmanna* (Rys. 43). Główną składową częścią tego przyrządu jest grubościenna rurka szklana, zgięta w kształt litery U, z jednej strony otwarta, z drugiej zasklepiona albo opatrzona kurkiem, pozwalającym wprowadzać lub wypuszczać gaz z boku lub wprost do góry. Pod kurkiem znajdują się dwa druciki platynowe wtopione tak, by pomiędzy ich końcami przepuszczać można było iskrę elektryczną. Otwarte ramię eudiometru opatrzone jest u dołu bocznym kurkiem do odlewania rtęci dla regulowania jej poziomu.

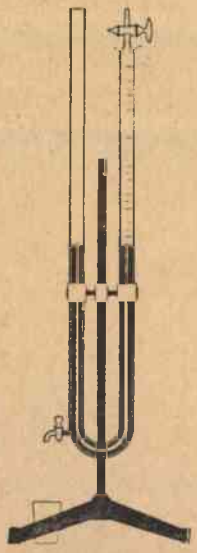
Wprowadźmy do eudiometru np. 15 $cm^3$ suchego tlenu, następnie np. 20 $cm^3$ suchego wodoru. Po wywołaniu wybuchu zapomocą iskry elektrycznej widzimy znaczne zmniejszenie objętości, gdyż utworzona woda w zwykłej temperaturze zamieniła się na wodę ciekłą, która zajmuje w porównaniu z gazami znikomo małą objętość. Gaz, który jeszcze pozostał w eudiometrze, jest czystym tlenem i zajmuje w tym przypadku 5 $cm^3$. Połączyło się zatem 20 $cm^3$ wodoru z 10 $cm^3$ tlenu. Stosunek wodoru do tlenu w wodzie wynosi więc na objętość:

$$\frac{\text{objętość } H}{\text{objętość } O} = \frac{20\,cm^3}{10\,cm^3} = \frac{2}{1}.$$

Stąd, znając ciężar właściwy wodoru i tlenu, łatwo obliczyć, że ich ciężarowy stosunek wyniesie:

$$\frac{\text{ciężar } H}{\text{ciężar } O} = \frac{0{\cdot}00008987 \times 2}{0{\cdot}001430 \times 1} = \frac{1}{8}.$$

Woda jest ciałem bardzo rozpowszechnionem w przyrodzie. Ze względu na rodzaj występowania rozróżniamy: wodę morską, wody lądowe „słodkie“, wody mineralne i wodę deszczową. Żaden z rodzajów wód nie jest wodą chemicznie czystą, ale zawiera rozmaite rozpuszczone w niej ciała.



Rys. 43. Eudiometr Hofmanna z iskiernikiem do zapalania mieszanin gazowych.

**2. Wody naturalne.** — Stosunkowo najczystsza jest woda deszczowa, gdyż zawiera tylko rozpuszczone składniki gazowe oraz pyły powietrzne, które pochłonęła z atmosfery. Inne rodzaje wód prócz rozpuszczonych gazów zawierają części mineralne pobrane przez wodę z materjału skalnego.

*Woda morska* zawiera przeważnie składniki: soli kuchennej, t. j. chlorku sodowego $NaCl$, i chlorku magnezowego $MgCl_2$, ponadto wielu innych soli, razem w ilości $3{\cdot}5\,\%$. Krzepnie w temp. ok. $-8{\cdot}3^0$, wrze ok. $+103{\cdot}7^0$.

*Wody źródlane i rzeczne* w przebiegu swym stykają się przeważnie z ciałami stałemi mało rozpuszczalnemi i dlatego zawierają stosunkowo niewiele ilości ciał mineralnych rozpuszczonych. Najpospoliciej w wodach tych rozpuszczone są sole wapniowe i magnezowe, jako to: węglan wapniowy (pochodzący z wapienia) i siarczan wapniowy (z gipsu). Ilość rozpuszczonego węglanu wapniowego jest tem większa, im woda bogatsza jest w bezwodnik węglowy, który również dostaje się do niej z warstw, przez które woda przepływa. Wody, zawierające dużo soli wapniowych, noszą nazwę wód twardych, w przeciwieństwie do wód miękkich, które tych połączeń mają mniej. Woda zdatna do picia powinna zawierać nie więcej nad 400 $mg$ węglanu wapniowego w litrze. Woda twarda nie nadaje się do zasilania

kotłów, gdyż po odparowaniu pozostawia na ścianach kotła osad mineralny, zwany kamieniem kotłowym albo kotłowcem. Osad ten powoduje pękanie ścian i bywa przyczyną wybuchu kotłów. Woda twarda nie nadaje się do gotowania, prania, mycia i t. d, sole bowiem wapniowe tworzą związki nierozpuszczalne z pewnymi organicznymi składnikami potraw oraz z mydłem.

*Woda jako napój* powinna zawierać rozpuszczone w sobie powietrze, a przedewszystkiem bezwodnik węglowy $CO_2$, który nadaje jej odświeżający smak. Woda przegotowana nie jest smaczna z powodu braku gazów. — Obecność w wodzie źródlanej związków azotowych np. $NH_3$ oraz siarkowodoru $H_2S$ świadczy, że woda taka stykała się z rozkładającemi się ciałami organicznemi. Woda taka nie nadaje się do picia ze względów zdrowotnych. — Ilość rozpuszczonego w wodzie powietrza jest nieznaczna (p. Tab. VIII, str. 57), ilość ta jednak wystarcza do podtrzymania życia organizmów w wodzie, np. ryb, które oddychają tlenem w wodzie rozpuszczonym.

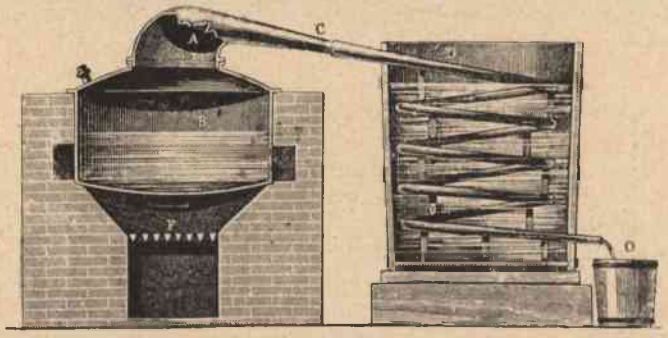
*Wody mineralne.* Jeżeli wody źródlane w swym przebiegu podziemnym stykają się z ciałami znaczniej rozpuszczalnemi, wtedy zawierać będą składniki takie, których niema w zwykłych wodach źródlanych. Są to t. zw. wody mineralne, ważne pod względem leczniczym. Nazywamy je solankami, gdy zawierają znaczniejszą ilość soli kuchennej; zwykle towarzyszą jej nadto jodki i bromki, a wtedy woda nosi nazwę solanki jodowej lub bromowej (Ciechocinek, Rabka, Iwonicz, Rymanów). — Wody, zawierające znaczniejszą ilość bezwodnika węglowego, noszą nazwę szczaw (Szczawnica, Giesshübl). — Wodami siarczanemi zwiemy wody, zawierające siarkowodór (Solec, Busk, Swoszowice, Lubień, Piszczany, Trenczyn). — Wody żelaziste są to wody o znaczniejszej ilości rozpuszczalnych soli żelaza.

Temperatura wód źródlanych jest rozmaita. W niektórych miejscach istnieją źródła bardzo gorące, które noszą nazwę cieplic (term), np. źródło „*Sprudel*“ w Karlsbadzie ma zwyż 85°, cieplice Baden-Baden 50°. U nas w Polsce niema właściwych cieplic, jedynie Jaszczurówka w Tatrach ma temperaturę 16°, a więc stale wyższą, niż przeciętna roczna temperatura powietrza w tej miejscowości.

**3. Chemicznie czysta woda.** — Otrzymuje się przez destylację. W tym celu wodę ogrzewa się w kotle destylacyjnym *A, B* zw. alembikiem, jak na Rys. 44 (na małą zaś skalę w kolbie destylacyjnej) aż do wrzenia; wywiązująca się para przechodzi przez rury *C,* oziębianie z zewnątrz dopływem zimnej wody. Ta część aparatu nosi nazwę chłodnicy *D.* W chłodnicy para skrapla się i może być zebrana do podstawionego naczynia — odbieralnika *O.* Tak przedestylowana (przekroplona) woda może zawierać jeszcze gazy z powietrza, z którem się styka. Przyrządzenie chemicznie zupełnie czystej wody należy do trudnych zadań doświadczalnych.

*Fizyczne własności wody.* — Z powodu rozpowszechnienia woda jest przyjęta za ciało podstawowe dla wielu jednostek fizycznych, jako to: temperatury, masy, ciepła i t. d.

Stałe punkty termometru $0^0$ i $100^0$ oznaczone są jako punkty krzepnienia i wrzenia wody pod ciśnieniem normalnem, czyli 1 *atm* (760 *mm* rtęci). — Za jednostkę ciężaru wybrany jest ciężar 1 $cm^3$ wody w $4^0$ *C*, tj. w temperaturze, w której woda ma największą gęstość. Ciężar ten jest to 1 *gram*. (Woda ciekła ogrzewana od $0^0$ do $4^0$ zmniejsza swą objętość, a dopiero od $4^0$ poczyna się rozszerzać). — Za jednostkę ciepła przyjęta jest 1 *gramo-kalorja*, t. j. ilość ciepła, potrzebna do ogrzania 1 *g* wody o $1^0$ *C*.

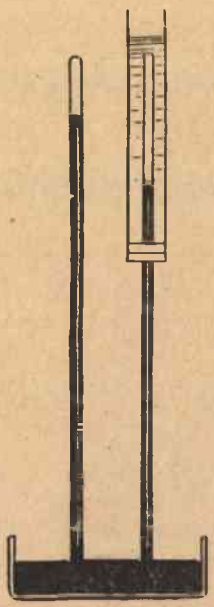



Rys. 44. Przyrząd destylacyjny. *AB* — kocioł-alembik, *C* — wężownica, *D* — chłodnica, *O* — odbiornik, *P* — palnisko.

Przez ogrzanie od $4^0$ do $100^0$ *C* objętość wody wzrasta o $4{\cdot}34\%$, to znaczy, że np. 1 *kg* wody, który w $4^0$ *C* zajmuje 1 *litr* objętości (1000 $cm^3$), w $100^0$ rozszerza się do $1043{\cdot}4$ $cm^3$. — Podczas krzepnienia wody objętość zwiększa się o $9{\cdot}3\%$ a więc z 1 litra ciekłej wody powstaje 1093 $cm^3$ lodu. Ta niezwykła właściwość wody sprawia: $1^0$ — że lód nie tonie, lecz pływa, przez co chroni wody od wymarznięcia do dna; $2^0$ — że woda, marznąc w szczelinach skał, powoduje ich mechaniczne kruszenie, przez co ułatwia ich „wietrzenie“.

Nadto przy marznięciu wody wydziela się ciepło w ilości 80 *g kal.* Odwrotnie dla stopienia 1 *g* lodu w temp. $0^0$ na ciecz o tej samej temp. $0^0$, potrzeba 80 *g kal* (ciepło topnienia lodu). — Dla zmiany 1 *g* wody w $100^0$ na parę wodną o tej samej temperaturze potrzeba 537 *g kal* (ciepło parowania wody). — Obie te wielkości są bardzo znaczne w porównaniu z takiemiż wielkościami dla innych ciał. Ma to wielką doniosłość dla zjawisk w przyrodzie, gdyż sprawia, że parowanie wód, wystawionych na działanie słońca, zamarzanie

jezior i rzek zimą, topnienie lodów z nastaniem wiosny i inne podobne zjawiska odbywają się stosunkowo powoli, nie powodując takich spustoszeń, jakie musiałyby następować, gdyby przebieg ich był szybszy, t. j. gdyby ciepło właściwe wody, jej ciepło parowania i topnienia było mniejsze.



Rys. 45. Nasycona para wody, umieszczonej w próżni barometrycznej, wykazuje zmianę swej prężności w zależności od temperatury.

Prężność pary wodnej staje się równa ciśnieniu atmosferycznemu w temperaturze 100°; jednak już w niższych temperaturach jest stosunkowo dość znaczna, jak to wskazuje Tab. III p. str. 21. Stwierdzić to łatwo, przeprowadzając pomiary w rurce barometrycznej, opatrzonej płaszczem szklanym, jak na Rys. 45. Do rurki, wypełnionej rtęcią, wprowadza się od dołu nieco wody, która wypływa do góry i w próżni wytwarza parę. Do płaszcza, otaczającego część rurki barometrycznej, wlewa się gorącą wodę. W zależności od jej temperatury woda, znajdująca się w rurce barometrycznej nad rtęcią, wykazuje różną prężność pary, której wielkość odczytuje się z różnicy poziomów rtęci w rurce, gdzie jest para, i w obok stojącej próżnej rurce barometrycznej (por. Rys. 8, str. 20).

W powietrzu znajduje się zawsze pewna ilość pary wodnej, która powoduje mniejszą lub większą wilgotność powietrza. Im temperatura powietrza jest niższa, tem mniejsza procentowo ilość wody spowodować może nasycenie, a więc i skroplenie pary w postaci mgły lub kryształów śniegu.

*Chemiczne własności wody.* — Pod względem chemicznym woda jest ciałem obojętnem, t. zn. nie jest ani kwasem, ani zasadą. — Jej zdolność reagowania z najróżnorodniejszemi ciałami będzie przedmiotem opisu tych ciał. Jej rola w tworzeniu roztworów, a więc jako rozpuszczalnika najbardziej ogólnego, była już (p. str. 51 i n.) i będzie jeszcze niejednokrotnie przedmiotem dalszych rozważań (p. teorja elektrolityczna).

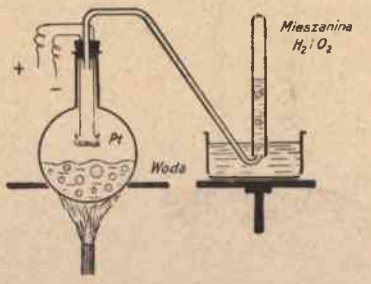
Ogólne chemiczne własności wody rozpatrywaliśmy w rozdziale o wodorze i tlenkach metali i metaloidów. Widzieliśmy, że wodór w wodzie może być zastąpiony przez metal i wiemy już, że reakcja ta, zależnie od ilości wydzielonego ciepła, w niektórych przypadkach może przebiegać nawet w zwykłej temperaturze. Tak np. działają *Na, K, Ca,* natomiast *Mg, Fe* rozkładają wodę dopiero w wyższej temperaturze.

Wiemy też, że woda jest związkiem wybitnie egzotermicznym, bowiem przy jej syntezie z pierwiastków wydziela się wiele ciepła:

$$H_2 + O \rightleftarrows H_2O + 69000\ gkal.$$

To znaczy, że zawsze, gdy 2 *g* wodoru i 16 *g* tlenu łączą się na 18 *g* wody ciekłej, ilość wydzielonego ciepła wynosi 69000 *gkal.* Uprzednio była też mowa o tem, że związki egzotermiczne ulegają tem łatwiej rozkładowi, im temperatura otoczenia jest wyższa. Sprawdzić to można na zachowaniu się wody, która dopiero w temperaturze powyżej 1200° rozkłada się w drobnej części na tlen i wodór *(Sainte-Claire-Deville* 1857*)*. Procentowo rozkład ten jest w temp. 1200° minimalny i wzrasta bardzo powoli. W temp. 2200° wynosi zaledwie 3·4%.

Doświadczenie. — Rozkład pary $H_2O$, rozżarzonym drutem platynowym *Pt.* Załączony Rys. 46 przedstawia, w jaki sposób doświadczenie to można wykonać. Kolbka dystylacyjna opatrzona jest korkiem gumowym, przez który przechodzą końce drutów, doprowadzających prąd elektryczny do spiralnie zwiniętego drucika platynowego *Pt.* Gdy przez gotowanie usuniemy z kolby powietrze i dokładnie wypełnimy ją parą wodną, rozżarzamy drucik platynowy, przepuszczając przezeń prąd elektryczny. Para wodna w zetknięciu z rozżarzonym do białości drucikiem częściowo rozkłada się. Utworzony $H_2$ i $O_2$ są porwane prądem pary i usuwają się szybko z pod wpływu wysokiej temperatury, a więc odwrotna reakcja łączenia się ich na wodę odbyć się już nie ma czasu. — Mieszanina obu tych gazów zbiera się ostatecznie w większej probówce nad wodą. — Zapalając zawartość probówki, przekonać się możemy, że jest ona mieszaniną piorunującą.




Rys. 46. Rozkład pary wodnej w wysokiej temperaturze za pomocą rozżarzonego do białości drucika platynowego *Pt.*

**4. Hydraty.** — Bardzo wiele ciał łączyć się może z jedną lub kilkoma drobinami wody, tworząc t. zw. hydraty czyli wodniki. Takie wodniki tworzą np. niektóre pierwiastki jak np. chlor, brom, oraz różne połączenia, np. chlorowodór, siarkowodór, a nadewszystko rozmaite sole. — Siarczan cynku, otrzymany już poprzednio przez działanie *Zn* na kwas siarkowy, krystalizuje zwykle z 7 drobinami wody, istotny więc wzór tego ciała w postaci krystalicznej będzie: $ZnSO_4 . 7\,H_2O$. — Tiosiarczan sodowy, używany do fotografji, krystali-

zuje z 5 drobinami: $Na_2S_2O_3 . 5 H_2O$. — Soda krystaliczna zwykła: $Na_2CO_3 . 10 H_2O$. — Siarczan sodowy z 10 drob. wody: $Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Ałun sodowy z 12-ma: $NaAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$ i t. d. — Drobiny wody, znajdujące się w takich połączeniach, nazywamy wodą krystalizacyjną.

Połączenia z wodą krystalizacyjną podlegają ogólnym prawom związków chemicznych, a więc prawom stosunków stałych i stosunków wielokrotnych. Zwykły siarczan cynku zawiera 7 drobin wody na 1 drobinę $ZnSO_4$. Inne jego wodniki, które otrzymać można, zawierają 6, 5 lub 1 drobinę wody. Znaczy to, że ilości wody, odpowiadające 1 drobinie $ZnSO_4$, mają się do siebie jak 7 : 6 : 5 : 1 — a więc zgodnie z prawem stosunków wielokrotnych. Różnica polega jedynie na tem, że w zwykłych związkach chemicznych prawo stosunków wielokrotnych dotyczy poszczególnych pierwiatków, tworzących połączenia, tu zaś drobin ciał złożonych, łączących się z sobą w dalsze jeszcze bardziej złożone kompleksy. Z tego więc względu, w przeciwieństwie do zwykłych połączeń chemicznych, wytwarzanych przez reakcje pomiędzy atomami i zwanych stąd związkami atomowemi możemy związki takie jak np. hydraty krystaliczne objąć nazwą związków drobinowych, powstają one bowiem nie przez bezpośrednie łączenie się lub wymianę atomów, lecz przez związek poprzednio już wytworzonych, gotowych drobin jako całości.

Woda związana w hydratach krystalicznych odszczepia się w większości przypadków stosunkowo łatwo. Uskutecznić to można przez ogrzanie, nie przekraczając często nawet 100°. Nawet w przypadkach oporniejszych wystarcza do tego celu temperatura 200°. Jeśli istnieje dla jakiegoś ciała kilka hydratów, odszczepienie wody odbywa się stopniowo, w temperaturze coraz to wyżej.

Krystaliczne hydraty mogą jednak w pewnych warunkach tracić wodę krystalizacyjną nawet w temperaturze zwykłej. Jest to pospolite zjawisko wietrzenia kryształów. Obserwować je można często na kryształach: ałunu $KAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$, siarczanu miedzi $CuSO_4 . 5 H_2O$, soli glauberskiej $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ i t. p., gdy ciała te są przechowywane w suchem powietrzu w niezamkniętych naczyniach. Wietrzejący ktyształ traci swą przeźroczystość, mętnieje, początkowo na powierzchni, a następnie powoli rozsypuje się w proszek.

Przykłady i doświadczenia: — 1) Ogrzewając niebieskie kryształy siarczanu miedzi $CuSO_4 . 5 H_2O$ w suszarce, otrzymujemy powyżej 200° biały proszek. Jest to bezwodna sól $CuSO_4$. Siarczan miedziowy pięciowodny traci jednak pierwsze 4 drobiny wody

już w temp. 110° i przechodzi w siarczan jednowodny $CuSO_4 . H_2O$. Dopiero odszczepienie ostatniej drobiny wymaga ogrzania powyżej temp. 200°.

2) Chlorek wapniowy krystalizuje się z zimnego roztworu wodnego w postaci dużych kryształów o składzie $CaCl_2 . 6\,H_2O$. Kryształy te za ogrzaniem topią się. W miarę odparowania wody z tej masy stopionej otrzymuje się przez oziębienie najpierw skrzepły jednowodny chlorek wapniowy $CaCl_2 . H_2O$, wreszcie zaś bezwodną sól $CaCl_2$, która się topi dopiero w temperaturze czerwonego żaru. Odwodniony chlorek wapniowy, tak samo jak odwodniony siarczan miedzi, chciwie przyłącza zpowrotem wodę; z tego powodu używany jest jako środek osuszający do absorbowania pary wodnej w gazach.

3) W probówce zatkanej lekko watą ogrzać, wstawiając do gorącej wody, krystaliczny tiosiarczan sodowy $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$. Sól ta topi się w temp. 48°. Dzieje się to na skutek częściowego odszczepienia wody krystalizacyjnej i przejścia bezwodnej soli $Na_2S_2O_3$ do roztworu. Powiadamy wtedy, że tiosiarczan sodowy rozpuścił się we własnej wodzie krystalizacyjnej. Utworzony roztwór po ochłodzeniu nie krystalizuje się, jest atoli przesycony względem drobin $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$, albowiem wystarcza go zaszczepić krystaliczną wodną solą, aby w całości zakrzepł. Niejednokrotnie samo usunięcie zatyczki z waty wywołać może to zaszczepienie. — Podobne przypadki topienia się soli we własnej wodzie krystalizacyjnej nie są zgoła odosobnione.

**5. Prężność pary hydratów a ich trwałość.** — Przyczyna samorzutnego wietrzenia kryształów, trudniejszego lub łatwiejszego odszczepienia wody krystalizacyjnej za ogrzaniem, tłumaczy się w sposób prosty, jeśli w rozważanie wprawadzimy prężność pary wodnej, jaką ciała te wykazują. Każdy krystaliczny hydrat posiada pewną ściśle określoną prężność pary, niezmienną w stałej temperaturze. Stwierdzić to można łatwo doświadczalnie, wprowadzając do próżni w rurce barometrycznej (Rys. 45) drobną ilość badanego hydratu, np. dziesięciowodnego $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$. Okaże się wtedy, że obecność hydratu w próżni barometrycznej obniży wysokość słupa rtęci o pewną ilość milimetrów. Stać się to może jedynie na skutek wytworzenia się nad tym hydratem, nasyconej pary wodnej o prężności, odpowiadającej obniżeniu wysokości poziomu rtęci w rurce. I tak np. hydrat $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ wykazuje: w $t = 10^0$ prężność $p = 7 \cdot 5\,mm$; w $t = 20^0$, $p = 13 \cdot 9\,mm$; w $t = 32 \cdot 5^0$, $p = 30 \cdot 8\,mm$ i t. d. Prężność pary hydratu tego wzrasta więc z temperaturą. Analogicznie zachowują się i inne hydraty, jak to widać z przykładów, zawartych w załączonej Tab. IX na str. 132.

Z przedstawienia powyższych faktów wynika, że pomiędzy fazą stałą krystalicznego hydratu a jego fazą gazową (parą) istnieć musi stan równowagi, wyrażający się odpowiedniem równaniem chemicznem, np:

$$BaCl_2 . 2\,H_2O \rightleftarrows BaCl_2 . H_2O + H_2O$$
$$BaCl_2 . H_2O \rightleftarrows BaCl_2 + H_2O.$$

Jeśli prężność pary danego hydratu jest większa niż prężność wodnej pary w otoczeniu, hydrat może wodę utracać, a więc wietrzeć. Reakcja przesuwa się przeto, w myśl powyższych równań, w kierunku wytworzenią ciała o mniejszej prężności pary aż do zupełnie odwodnionego związku. Natomiast w przypadku, gdzie prężność pary wodnej w otoczeniu jest większa, niż prężność właściwa danemu hydratowi, kryształ będzie pobierać wodę, a więc równaga, w myśl prawa działania mas, przesuwać się musi w stronę hydratu o większej prężności pary aż do zupełnego nasycenia go wodą.

**Tab. IX. — Przykłady prężności par hydratów.**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ czysta | (10°) 9·2 *mm* | (30°) 31·5 *mm* | (50°) 92·0 *mm* | (100°) 760 *mm* | (200°) 15 *atm* |
| $Na_2SO_4 . 10H_2O$ | (10°) 7·5 *mm* | (20°) 13·9 *mm* | (32·5°) 30·8 *mm* | | |
| $CuSO_4 . 5H_2O$ | (9°) 5·5 *mm* | (30°) 12·5 *mm* | (50°) 47 *mm* | (100°) 648 *mm* | |
| „ $3H_2O$ | — | — | 30 *mm* | (163°) | (206°) |
| „ $1H_2O$ | — | — | 4·5 *mm* | 11 *mm* | 143 *mm* |
| $FeSO_4 . 7H_2O$ | (10°) 10·9 *mm* | (30°) 20·3 *mm* | (50°) 74·8 *mm* | | |
| $BaCl_2 . 2H_2O$ | (10°) 2·7 *mm* | (20°) 13·9 *mm* | — | (100°) 620 *mm* | |
| „ $1H_2O$ | — | — | — | 272 *mm* | |

Tak np. kryształ soli glauberskiej $Na_2SO_4 . 10H_2O$, pozostający w otwartem miejscu, już w temp. 10° wietrzeć musi, albowiem jego własna prężność pary (7·5 *mm*) w tej temp. jest większa niż przeciętna prężność nienasyconej pary wodnej otaczającego w tej temperaturze powietrza, równa średnio 5 *mm* (słupa *Hg*). Natomiast jednowodny hydrat $CuSO_4 . H_2O$ w warunkach tych będzie przyciągał parę wodną z otaczającej go atmosfery i tworzył hydraty wyżej uwodnione, albowiem właściwa mu prężność pary wodnej jest minimalna (znacznie mniejsza, niż 5 *mm*.) — Przy ogrzewaniu krystalicznych hydratów prężność ich pary szybko wzrasta i oczywista z łatwością przekracza, i to znacznie, prężność pary wodnej w otaczającej atmosferze. Utracać wodę będzie oczywista ten hydrat, który ma największą prężność, zwykle najwyżej uwodniony. Po wyczerpaniu się go reakcja obejmuje następny, mniej uwodniony, o mniejszej prężności pary. Zajść wtedy może potrzeba zastosowania wyższej temperatury, aby podnieść prężność pary do pierwotnego natężenia, jak np. przy stopniowem odwodnieniu $CuSO_4 . 5H_2O$.

Zauważyć należy, że często bardzo kryształy hydratów nie ulegają wietrzeniu, mimo że prężność pary wodnej w otoczeniu jest

niższa od ich prężności własnej. Jest to jednak stan równowagi nietrwałej (podobnie jak przechłodzenia), albowiem z chwilą rozpoczęcia się wietrzenia choćby w jednym punkcie powierzchni kryształu, proces odszczepienia wody rozszerza się samorzutnie dalej i w razie odpowiednich warunków zewnętrznych może objąć całą masę kryształu.

## 2. Dwutlenek wodoru.

**Dwutlenek wodoru $H_2O_2$.** — Jest to również jak i woda połączenie wodoru z tlenem. Odkryty został przez *Thénarda* w 1818 r, jako produkt działania kwasów na dwutlenek baru $BaO_2$:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Dwutlenek barowy otrzymuje się przez prażenie tlenku baru $BaO$ na powietrzu w 500° w myśl przemiany: $BaO + O \longrightarrow BaO_2$. Zamiast dwutlenku baru używać można również innych dwutlenków metali, np. dwutlenku sodu $Na_2O_2$.

*Fizyczne własności.* — W stanie czystym dwutlenek wodoru jest syropowatą cieczą o c. wł. = 1·5 *g*, wrzącą pod zmniejszonem ciśnieniem 68 *mm* w $t$ = ok. 85°. Zestala się w $t = -2°$. Otrzymać go w stanie czystym jest bardzo trudno i niebezpiecznie, rozkłada się bowiem niezmiernie łatwo ze znacznem wydzieleniem ciepła według równania:

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O + 23100\ gkal.$$

Ten rozkład, jako reakcja wybitnie egzotermiczna, następuje eksplozyjnie, zwłaszcza gdy z dwutlenkiem wodoru zetkną się choćby ślady połączeń organicznych (np. z kurzu).

Z wodą dwutlenek wodoru $H_2O_2$ miesza się w każdym stosunku. W wodnym roztworze dwutlenek $H_2O_2$ rozkłada się powolnie, daje się przeto czas dłuższy przechowywać bez zmiany, nawet w znaczniejszem stężeniu. Należy go tylko chronić od ciał, które działają nań katalitycznie. Takiemi ciałami są tu: sproszkowane metale, sproszkowany węgiel drzewny, kurz z powietrza, a nawet ściany naczyń, o ile nie są zupełnie wolne od rys. Dlatego też roztwory $H_2O_2$, które znajdują się w handlu pod nazwą *„perhydrolu“*, są zwykle rozsyłane i przechowywane w szklanych naczyniach, wewnątrz powleczonych dokładnie warstewką parafiny.

Doświadczenie. — W kilku małych kolbkach (50 $cm^3$), opatrzonych korkami z rurkami odprowadzającemi, zadajemy roztwór $H_2O_2$ małemi ilościami: 1) czerni platynowej, 2) drożdży, 3) sproszko-

wanego węgla. W każdej z próbek następuje wywiązywanie się gazu. Łowimy go nad wodą do probówek, ustawionych w wanience pneumatycznej, i stwierdzamy przy pomocy tlejącego łuczywa, że jest to tlen. Ten katalityczny rozkład $H_2O_2$ może być zatrzymany obecnością pewnych ciał. Wystarczy np. do kolbki, w której odbywa się rozkład przez katalityczne działanie drożdży, wlać parę kropel roztworu cjanku potasu $KCN$, aby wywiązywanie się tlenu całkowicie ustało (Doświadczenie!). Tak samo ustaje i działanie czerni platynowej. — Ciała, które niszczą działanie katalizatorów, działają na nie tak, jak trucizny na organizm. Godna uwagi jest okoliczność, że do ciał takich należą przeważnie te właśnie ciała, które są wybitnemi truciznami i dla żyjących organizmów, jako to np. wymieniony cjanek potasu $KCN$, tlenek węgla $CO$, siarkowodór $H_2S$ i t. d. Katalizator, którego działanie ustało, jest więc „zatruty".

*Chemiczne własności.* — 1) Utleniające działanie. Dwutlenek wodoru jako związek, wywiązujący przy swym rozkładzie tlen atomowy $O$ i w dodatku z wydzieleniem znacznej ilości ciepła, musi być środkiem silnie utleniającym, silniejszym, niż wolny tlen $O_2$. Tak jest w istocie. Nadto ma on tę zaletę, w porównaniu do innych środków, oddających tlen, jak np. $KMnO_4$, kwas chromowy $H_2CrO_4$ i t. d, że produktem jego rozkładu obok tlenu jest jedynie woda. Wobec tego roztwór $H_2O_2$ ma wielkie zastosowanie w technice i praktyce laboratoryjnej. Jest to jeden z najlepszych środków wybielających: używa się go do wybielania kości słoniowej, jedwabiu, piór strusich, włosów, do czyszczenia sczerniałych obrazów olejnych, dezynfekcji ran i t. d.

Utleniające działanie $H_2O_2$ ilustrują następujące charakterystyczne dlań reakcje:

1) Wydzielanie $J$ z jodków. — Roztwór $KJ$, zadany kleikiem skrobi, działaniem $H_2O_2$, wydziela wolny $J$, który zabarwia skrobię na niebiesko:

$$2\,KJ.aq^{*}) + H_2O_2 \longrightarrow 2\,KOH + J_2.$$

Jest to reakcja analogiczna do działania ozonu (p. str. 89). Obok $J_2$ tworzy się wodorotlenek $KOH$. Można to stwierdzić zapomocą czerwonego papierka lakmusowego, napojonego $KJ$. Papierek taki, zwilżony roztworem $H_2O_2$, niebieszczeje, właśnie wskutek działania wytworzonej zasady $KOH$. — Wydzielanie $J$ z $KJ$ (jak zobaczymy dalej) wykonywają i inne czynniki, np. chlor $Cl_2$, dwutlenek azotu $NO_2$ i t. d, wtedy nie tworzy się jednak $KOH$ i próba z lakmusem zawodzi.

*) *Uwaga.* — Aby oznaczyć w skróceniu, iż mamy do czynienia z wodnym roztworem jakiegoś związku, piszemy obok jego chemicznego wzoru wskaźnik *aqua* (woda), np. $KJ.aq$, $NaOH.aq$, $H_2SO_4$ *aq.* i t. d.

2) Odbarwianie indyga. — Niebieski roztwór indyga (szczególnie zadany małą ilością siarczanu żelaza $FeSO_4$ jako katalizatorem) działaniem $H_2O_2$ odbarwia się wskutek utlenienia.

3) Utlenianie bezw. chromowego. — Kwas chromowy $H_2CrO_4$, lub jego bezwodnik $CrO_3$ utlenia się na nietrwały czterotlenek $CrO_4$, zabarwiony na niebiesko. Połączenie to obficiej rozpuszcza się w eterze niż w wodzie, co jest niezwykłe u ciał nieorganicznych. Reakcję tę, która jest charakterystyczna dla $H_2O_2$, najlepiej wykonać w sposób następujący. Do probówki, zawierającej wodny roztwór $H_2O_2$, zadany kwasem siarkowym, nalać warstewkę eteru, a potem na wilgotnym pręciku szklanym wprowadzić szczyptę $CrO_3$, lub chromianu $K_2CrO_4$ tak, by dotknęła warstwy wodnej. Po skłóceniu warstwa eterowa zabarwi się na niebiesko od wytworzonego $CrO_4$.

4) Utlenianie siarczków metali. — Siarczek ołowiu $PbS$, barwy czarnej, — wytworzony na skrawku bibuły, zwilżonej jakąkolwiek solą ołowianą, przez zanurzenie w wodzie siarkowodorowej $H_2S$, — po zadaniu wodą utlenioną odbarwia się wskutek utlenienia się siarczku na siarczan:

$$PbS + 4\,H_2O_2 = PbSO_4 + 4\,H_2O.$$

2) Redukcyjne działanie. — W wyjątkowych przypadkach dwutlenek wodoru, mimo że jest wybitnym środkiem utleniającym, może na pewne ciała działać odtleniająco.

Redukcyjne działanie $H_2O_2$ stwierdzają następujące charakterystyczne przykłady:

1) Tlenek srebra $Ag_2O$, rozbełtany w wodzie, przez działanie $H_2O_2$ redukuje się na srebro wolne (Doświadczenie!):

$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow Ag + H_2O + O_2.$$

2) Nadmanganian potasu $KMnO_4$, w wodnym roztworze zadany kwasem siarkowym, za działaniem $H_2O_2$ ulega odtlenieniu, przez co momentalnie odbarwia się. (Doświadczenie!):

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Reakcja ta ma zastosowanie do ilościowego oznaczania stężenia roztworu $KMnO_4$ za pomocą roztworu $H_2O_2$ o znanem stężeniu, lub odwrotnie (p. n. Analiza miarowa: oksydimetrja).

XII.

# Ilościowe prawa zjawisk chemicznych (Cz. II). Zasada Avogadry.

Poznaliśmy poprzednio dwa nader ważne pierwiastki gazowe: wodór i tlen oraz związek ich: wodę. Możemy więc już teraz obszerniej omówić prawa łączenia się ciał w stanie gazowym.

## 1. Prawa stosunków objętościowych.

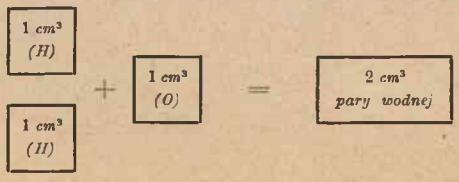
**1. Prawa Gay-Lussaca.** — Są to prawa, odkryte przez Gay-Lussaca w latach 1804—1808, dotyczące stosunków objętościowych, jakie występują przy łączeniu się ciał gazowych. — Streszczają się one w następujących twierdzeniach:

1) *Objętości gazów, wchodzących z sobą w połączenie chemiczne, stoją do siebie w stosunku liczb całkowitych, jako to np:* 1:1; 1:2; 1:3.

2) *Objętość, powstałego z połączenia się gazów, związku gazowego w stosunku do objętości jego składników wyraża się również liczbami całkowitemi, jako to np:* 2:2: 2:3: 2:4 i t. d.

Prawom tym podlegają oczywiście nietylko ciała gazowe już w zwykłej temperaturze, jak np. (wodór, tlen), lecz również i pary ciał w zwykłej temperaturze stałych lub ciekłych. Następujące przykłady i doświadczenia potwierdzają słuszność tych twierdzeń.

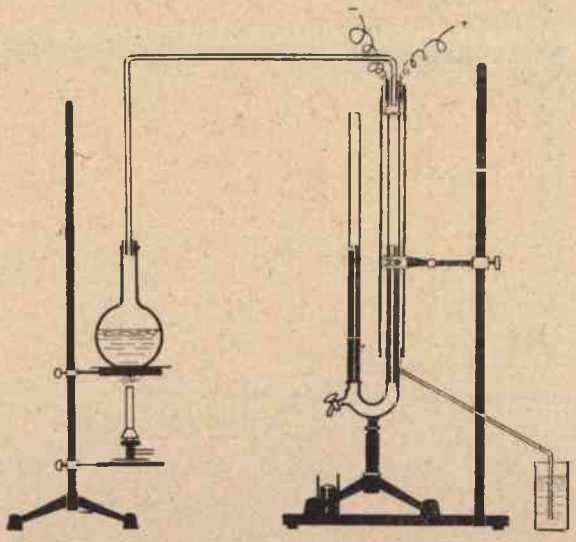
**2. Przykłady:** — 1) Wodór *H* i tlen *O* łączą się na parę wodną, przyczem 2 objętości wodoru, np. 2 $cm^3$, i 1 objętość tlenu, np. 1 $cm^3$, dają 2 objętości pary wodnej, t. j. 2 $cm^3$. — Schematycznie możemy to przedstawić w sposób następujący:




*Wykonanie doświadczenia.* Do wykonania tego doświadczenia może służyć odpowiednio przystosowany eudiometr Hofmanna, opisany poprzednio na str. 125, Rys. 43.

Wodór z tlenem, łącząc się, tworzą wodę, która w zwykłej temperaturze jest cieczą, należy więc doświadczenie prowadzić w tem-

peraturze ponad 100°. W tym celu zamknięte ramię eudiometru umieszcza się w osłonie, Rys. 47, przez którą przechodzi para jakiejkolwiek wyżej od wody wrzącej cieczy, np. alkoholu amylowego o temperaturze wrzenia 130°. Wypełniwszy eudiometr mieszaniną *H* i *O*, w stosunku 2 objętości wodoru do 1 objętości tlenu, i sprowadziwszy poziom rtęci w obu ramionach do tej samej wysokości, odczytujemy objętość zawartej mieszaniny w temperaturze wrzenia pary alkoholu amylowego i następnie zapalamy ją iskrą elektryczną. By powstałą stąd parę wodną sprowadzić do tego samego ciśnienia, pod którem mieliśmy mieszaninę wodoru i tlenu, należy dolać rtęci do otwartego ramienia eudiometru tak, by się poziomy wyrównały.



Rys. 47. Eudiometr Hofmanna z osłoną do ogrzewania parą, wywiązywaną przez gotowanie, np. alkoholu amylowego z obok stojącej kolby.

Wtedy mamy w eudiometrze parę wodną w tej samej temperaturze i pod tem samem ciśnieniem, co poprzednio mieszaninę obu gazów. Okazuje się, że objętość pary wodnej w tych warunkach wynosi dokładnie $^2/_3$ objętości wodoru i tlenu.

2) Wodór *H* i chlor *Cl* łączą się na chlorowodór *HCl*, przyczem 1 objętość wodoru z 1 objętością chloru wytwarzają 2 objętości chlorowodoru:

| 1 $cm^3$ (*H*) | + | 1 $cm^3$ (*Cl*) | = | 2 $cm^3$ *chlorowodoru* |
|---|---|---|---|---|

a więc objętość wodoru (albo chloru), którą odwrotnie można otrzymać z chlorowodoru, jest połową objętości tegoż.

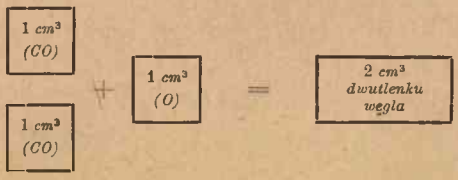
*Wykonanie doświadczenia* wymaga przygotowania mieszaniny w stosunku dokładnie równych objętości obu gazów. Najlepiej do tego celu użyć mieszaniny, wywiązywanej przez elektrolizę kwasu solnego, lub chlorku sodu (p. n. str. 180, Rys. 60 i 61). Należy ją wywiązywać w pokoju przyciemnionym. Wybuch w eudiometrze można spowodować iskrą elektryczną, albo bezpośredniem naświetleniem eudiometru promieniami słońca lub zapalonego proszku magnezu. — Zamiast syntezy łatwiej jest wykonać odwrotną reakcję rozkładu gotowego już chlorowodoru. W tym celu suchy gazowy chlorowodór należy wprowadzić do niezbyt wysokiego, małego eudiometru, jak na Rys. 48, a rozkład przeprowadzić amalgamatem sodu. Sód, zawarty w amalgamacie (t. j. rozpuszczony w rtęci), odbiera od chlorowodoru chlor, w myśl przemiany:

Rys. 48. Eudiometr do rozkładu chlorowodoru *HCl* działaniem metal. sodu *Na*.

$$HCl + Na \rightarrow NaCl + H.$$

Amalgamat sodu przygotować należy w niewielkiej ilości, dodając ostrożnie do rtęci w moździerzyku porcelanowym małe świeżo odcięte kawałeczki sodu, bez śladów nafty, w której zwykle sód jest przechowywany. W ten sposób przygotowany stężały kawałeczek amalgamatu należy ująć suchemi palcami i wprowadzić pod rtęcią do eudiometru z *HCl*, poczem zatkawszy palcem eudiometr, skłócić jego zawartość i z powrotem wstawić dla odczytania do walcowatego naczynia z rtęcią (kształtu jak na Rys. 48). Po doprowadzeniu przez zanurzenie poziomu rtęci w eudiometrze i zewnętrznem naczyniu do tej samej wysokości, okaże się, iż pozostała objętość gazu wynosi dokładnie $^1/_2$ pierwotnej objętości. Łatwo przekonać się, że jest to wodór.

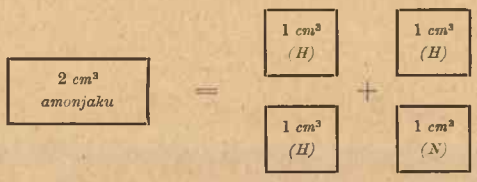
3) Tlenek węgla *CO*, łączy się z tlenem *O*, na bezwodnik węglowy, czyli dwutlenek węgla. — Okazuje się przytem, że 2 objętości tlenku węgla *CO* z 1 objętością tlenu *O* wytwarzają 2 objętości dwutlenku węgla, według schematu:




*Wykonanie doświadczenia* uskutecznia się w eudiometrze (najlepiej Hofmanna str. 125), opatrzonym drucikami do wywołania wybuchu iskrą elektryczną. Tlenek węgla *(CO)* wywiązać najlepiej z kwasu mrówkowego, działaniem stężonego kwasu siarkowego.

4) Amonjak gazowy, przy przepuszczaniu przezeń iskier elektrycznych, rozkłada się na dwa pierwiastki

gazowe: azot *N* i wodór *H*. — Okazuje się przytem, że objętość powstałej mieszaniny gazów jest 2 razy większa, niż objętość użytego do reakcji amonjaku i składa się z wodoru i azotu w stosunku 3 : 1.




*Wykonanie doświadczenia* wymaga kilku godzin czasu; przeprowadza się również w eudiometrze Hofmanna.

## 2. Zasada Avogadry.

**1. Treść zasady Avogadry i jej sformułowanie.** — Prawa Gay-Lussaca dają się wyjaśnić, zgodnie z poglądami atomistycznemi Daltona (p. w. str. 110), przez założenie wypowiedziane poraz pierwszy przez *Avogadrę* w 1811 r. i zawarte w zdaniu:

*„W równych objętościach różnych gazów pod tem samem ciśnieniem i w tej samej temperaturze, znajduje się takaż sama liczba niezależnych od siebie cząstek“.*

Cząstki te są obdarzone ruchem i swemi uderzeniami wywierają ciśnienie na ściany naczynia. To założenie Avogadry tembardziej jest prawdopodobne, że, jak wiadomo, wszystkie gazy pod działaniem zmian temperatury i ciśnienia zachowują się jednakowo.

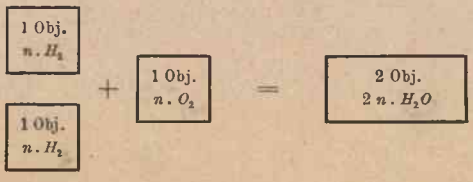
*Uwaga.* — Zasada Avogadry — wypowiedziana jako hipoteza — w kinetycznej teorji materji nie stanowi założenia, lecz jest twierdzeniem wynikającem z założeń kinetycznych (p. str. 41 i n.).

W myśl pierwotnego założenia Avogadry przypuszczano początkowo, że temi niezależnemi cząstkami w gazach pierwiastkowych są atomy, w gazach złożonych zaś oczywiście nie atomy, lecz drobiny. W postaci tej hipoteza ta ostać się jednak nie mogła, a to dlatego, że przy bliższem rozważaniu faktów staje ona z niemi w sprzeczności. Rozpatrzmy bowiem choćby syntezę wody. Wiemy, że dwie objętości wodoru, łącząc się z jedną objętością tlenu, wytwarzają dwie objętości pary wodnej. Przypuśćmy, że jedna objętość wodoru zawiera 1000 niezależnych cząstek, a więc 2 objętości wodoru (pierwiastku) zawierałyby 2000 atomów, jedna objętość tlenu (pierwiastku) zawierałaby 1000 atomów, zaś 2 objętości

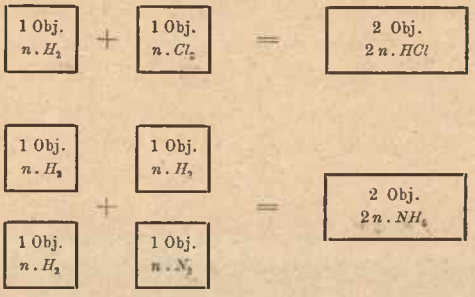
pary wodnej (gazu złożonego) 2000 drobin pary wodnej. Każda niezależna drobina pary wodnej musi zawierać tlen w sobie. Jeśli jednak drobin tych ma być 2000, a atomów tlenu było tylko 1000, to wypada, że każda pojedyncza drobina wody zawiera w sobie $^1/_2$ atomu tlenu, co oczywista sprzeczne jest z pojęciem atomu, jako cząstki już dalej niepodzielnej. Do takich samych wyników prowadzi rozważanie wielu innych przykładów syntez gazowych.

Szkopuł ten można jednak bardzo łatwo usunąć, przypuściwszy, że temi niezależnemi od siebie cząstkami nawet u gazów prostych są nie atomy, lecz drobiny, innemi słowy, że pierwiastki, tak samo jak ciała złożone, bytują nie w postaci wolnych, niezależnych od siebie atomów, lecz w postaci drobin, złożonych z kilku atomów. Drobiny ciał złożonych składać się zatem będą z atomów różnorodnych, podczas gdy drobiny pierwiastków składają się z atomów jednakowych. Brak jakiejkolwiek różnicy w fizycznem zachowaniu się pierwiastków gazowych i gazowych związków chemicznych popiera oczywiście to przypuszczenie.

Dla wytłumaczenia wyżej opisanych syntez z pierwiastków gazowych wystarcza przypuścić zwykle, że drobiny pierwiastków w stanie gazowym składają się tylko z 2 atomów. Wtedy w przykładzie syntezy wody mieć będziemy w 2 obj. wodoru nie 2000, lecz 4000 atomów, a w 1 obj. tlenu nie 1000, lecz 2000 atomów tlenu, powstałe stąd drobiny pary wodnej, których jest 2000, zawierać więc muszą 4000 atomów wodoru i 2000 atomów tlenu, czyli, że na 1 drobinę wody przypadają 2 atomy wodoru i 1 atom tlenu. Zgodnie z tem synteza więc wody daje się przedstawić schematycznie w postaci równania:




gdzie $H$ i $O$ oznaczają już nietylko jakościowo wodór i tlen, lecz dokładnie po jednym atomie wodoru i tlenu, a $H_2$ i $O_2$ oznaczają drobiny tych gazów, złożone każda z dwu atomów, zaś $H_2O$ — drobinę wody, złożoną z 2 atomów wodoru i 1 atomu tlenu. Nadto litera $n$ wyrażać ma liczbę drobin w 1 objętości. Tak samo tłumaczą się i inne wyżej przytoczone syntezy, np. chlorowodoru $HCl$ lub amonjaku $NH_3$:




W myśl powyższych rozważań zasada *Avogadry* w ostatecznej postaci wyrazić się musi następująco:

„*W równych objętościach gazów pod tem samem ciśnieniem i w tej samej temperaturze znajduje się taka sama ilość niezależnych od siebie drobin (molekuł)*“.

**Liczba Loschmidta.** Jak wielka jest bezwzględna ilość drobin *), zawarta w 1 $cm^3$ gazu w warunkach normalnych, hipoteza Avogadry nic nie mówi. Na podstawie kinetycznej teorji gazów (p. str. 42) wyliczyć jednak można, że jest ona ogromna. *Loschmidt* pierwszy w 1865 r. obliczył ją średnio jako = ok. $4{\cdot}5\times10^{19}$. Nowsze obliczenia (n. p. *Perrina* z 1909 r.) podają w przybliżeniu ten sam wynik: $N = 3\times10^{19}$, choć są oparte na zgoła innych danych doświadczalnych. Według najnowszych oznaczeń (*Millikan* z 1917 r.) wartość liczby Loschmidta wynosi:

$$N = 2{\cdot}7 \times 10^{19}$$

**2. Ciężary względne drobinowe i atomowe.** — W myśl zasady Avogadry możemy oznaczyć względne ciężary drobinowe, a także względne ciężary atomowe wszystkich tych ciał, które albo już w zwykłych warunkach są gazami, albo też łatwo dają się przeprowadzić w stan gazowy (pary).

**1. Ciężary drobinowe.** — Ciężar pewnej objętości gazu zależy, oczywista: — 1) od bezwzględnego ciężaru każdej drobiny gazu zosobna — oznaczamy go literą $m$, — 2) od ilości drobin $n$ w tej objętości. Ciężar 1 $cm^3$ gazu pod ciśnieniem 1 *atm* w temp. $0^0$ $C$ —

*) *Uwaga.* — Dla wyrażenia pojęcia drobiny używa się również w nomenklaturze polskiej wyrazu „cząsteczka“, lecz nie „cząstka“, albowiem „cząstka“ nie ma ściśle zdefinjowanego znaczenia, jaki przysługuje obu pierwszym wyrazom.

jest to jego ciężar właściwy; oznaczmy go literą *s*. Widoczna, że równa się on ciężarowi pojedynczej drobiny *m*, pomnożonemu przez liczbę drobin, zawartych w 1 $cm^3$. Ilość ta, aczkolwiek bardzo wielka, jest w każdym razie skończona (liczba *Loschmidta*). Oznaczmy ją literą *N*. Ciężar 1 $cm^3$ gazu, t. j. *s* wyrazi się przeto jako:

$$s = m.N \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Napiszmy dwa takie równania dla dwu jakichkolwiek gazów o bezwzględnym ciężarze pojedyńczych drobin: $m_1$ i $m_2$, a więc:

$$s_1 = m_1.N_1$$
$$s_2 = m_2.N_2.$$

Dzieląc jedno równanie przez drugie, skracamy wartości $N_1$ i $N_2$, albowiem w myśl zasady Avogadry: $N_1 = N_2 = N_3 \ldots$ jest wielkością tą samą (stałą). Otrzymujemy przeto:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Gdyby można było bezpośrednio oznaczyć w jakikolwiek sposób ciężar bezwzględny drobiny choćby jednego gazu np. $m_1$, równanie (2) dałoby możność obliczenia bezwzględnego ciężaru drobinowego $m_2$, każdego innego gazu z wartości ciężarów właściwych $s_1$ i $s_2$ obu tych gazów. W rzeczywistości jednak wielkość *m* w żadnym razie nie jest dostępna osobno do bezpośredniego oznaczenia. Gdy atoli stosunek bezwzględnych ciężarów drobinowych $m_1 : m_2$ zastąpimy równym mu stosunkiem względnych ciężarów drobinowych ($M_1 : M_2$), czyli:

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

wtedy, — zakładając dowolnie ciężar atomowy wodoru równy jedności: $H = 1$, — musimy przyjąć za ciężar jego drobiny: $M_H = 2$, jako że w myśl zasady Avogadry i praw Gay-Lussaca (str. 140) drobina wodoru składać się musi z 2 atomów. A zatem dalej: w równanie (3), odniesione do dowolnego gazu o nieznanym ciężarze drobinowym $M_X$ i do wodoru o $M_H = 2$, można wstawić te wartości. Wyrażenie (3) przyjmie wtedy postać poszczególową:

$$\frac{s_X}{s_H} = \frac{M_X}{2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Otrzymujemy przeto ostatecznie dla obliczenia $M_X$ wzór:

$$M_X = 2 . \left(\frac{s_X}{s_H}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Stąd już zapomocą wzoru (5) możemy odrazu obliczyć względny ciężar drobinowy każdego gazu, jeśli znany jest ciężar właściwy wodoru ($s_H = 0{\cdot}0000899\ g$) oraz ciężar właściwy danego gazu $s$. Korzystając np. z tablicy II (str. 17), zawierającej bezpośrednio (doświadczalnie) oznaczone ciężary właściwe pospolitszych gazów, obrachowujemy z łatwością ich względne ciężary drobinowe $M$. — A więc np:

| | | |
|---|---|---|
| Tlen . . . . | $s = 0{\cdot}001429$ . . . | $M = 32$ |
| Azot . . . . | $s = 0{\cdot}001251$ . . . | $M = 28$ |
| Chlor . . . . | $s = 0{\cdot}003214$ . . . | $M = 70{\cdot}9$ |
| Siarkowodór . | $s = 0{\cdot}001589$ . . . | $M = 34$ |

Ponieważ iloraz $s_X : s_H$ z ciężarów właściwych badanego gazu i wodoru wyraża również gęstość tego gazu względem wodoru $\delta$, przeto:

$$M = 2 \times \delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Innemi słowy:

*Ciężar drobinowy ciała w stanie gazowym (pary) równa się podwójnej gęstości jego w tym stanie względem wodoru.*

Wobec tego zamiast oznaczać ciężary właściwe, tj. bezwzględne ciężary 1 $cm^3$ ciała w stanie gazowym, można poprostu określać jego gęstość $\delta$, tj. stosunek ciężaru dowolnej objętości badanego gazu do ciężaru takiej samej objętości wodoru, oczywiście w tych samych, choć również dowolnych, warunkach temperatury i ciśnienia. Zwykle określa się gęstość gazu nie względem wodoru, lecz względem powietrza. Ponieważ jednak gęstość powietrza względem wodoru jest dokładnie wyznaczona, a mianowicie wynosi $14{\cdot}38$, przeto łatwo z gęstości badanego gazu względem powietrza $\Delta$ obliczyć gęstość względem wodoru $\delta$, a mianowicie: $\delta = \Delta \times 14{\cdot}38$. — Odpowiednio do tego wzór (6) przyjmie postać:

$$M = 2 \times 14{\cdot}38 \times \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Stąd widoczna, że dla obliczenia względnego ciężaru drobinowego nieznanego ciała wystarcza wyłącznie oznaczenie jego gęstości względem powietrza $\Delta$. — Oczywista, ciało to musi znajdować się w stanie gazowym, a jeśli to jest ciecz w normalnych warunkach — należy ją przeprowadzić w stan pary i w tym stanie oznaczyć jej gęstość względem powietrza.

**2. Ciężary atomowe.** — Z powyższego widoczna również, że oznaczenie ciężaru drobinowego ciał nie wymaga uprzedniej znajo-

mości ich składu chemicznego, wzory powyższe: (5), (6) i (7) odnoszą się bowiem zarówno do ciał chemicznie prostych, jakiemi są pierwiastki, jako też do ciał złożonych, jakiemi są połączenia różnych pierwiastków. W przypadku ciał prostych, a więc pierwiastków, oznaczenie ich wzgl. ciężaru drobinowego prowadzi odrazu również i do obliczenia ich wzgl. ciężaru atomowego. Należy tylko wiedzieć, z ilu atomów składa się drobina danego pierwiastka. — Rozważania przeprowadzone powyżej (str. 140) stwierdzają, że dla wodoru, a tak samo dla większości pierwiastków, musimy przyjąć, iż ich drobiny składają się normalnie w stanie gazowym tylko z 2 atomów. — Ciężar atomowy takich pierwiastków wynosi więc $^1/_2$ ich ciężaru drobinowego.

Oznaczając — jak zwykle — ciężary atomowe pierwiastków odpowiedniemi symbolami chemicznemi (p. str. 113), otrzymujemy stąd odrazu dla ich wartości liczbowych następujące wielkości. Np:

Tlen: $O = {}^1/_2 . 32 = 16$
Azot: $N = {}^1/_2 . 28 = 14$
Chlor: $Cl = {}^1/_2 . 70{\cdot}9 = 35{\cdot}45$ i t. d.

**3. Ciężar atomowy wodoru jako miara względnych ciężarów atomowych.** — Wywód powyższych wzorów: (5), (6) i (7), które stanowią podstawę do oznaczania względnych ciężarów drobinowych, a co zatem idzie i ciężarów atomowych, oparty został na dowolnem założeniu ciężaru atomowego wodoru, za jednostkę miary $H=1$. W konsekwencji tego założenia dla drobiny wodoru, złożonej z 2 jednakich atomów wynika wartość: $H=2$, a dla wszelkich innych ciał otrzymują się takie liczby ich ciężarów drobinowych, jakie daje obrachowanie wzoru: $M = 2.\delta$.

Zamiast założenia $H=1$. możnaby — teoretycznie biorąc — za miarę ciężarów atomowych wybrać dowolnie tak samo jakikolwiek inny pierwiastek, np. azot. Wtedy jednak ciężary atomowe, wszystkich lżejszych od azotu pierwiastków wyraziłyby się w liczbach ułamkowych mniejszych od jednostki (konsekwencje wzoru 5.), co nie jest pożądane. Słuszne jest więc, że za jednostkę miary atomowej wybrano wodór, jako najlżejszy z pierwiastków.

Lecz wybór wodoru, jako jednostki ciężaru atomowego, przedstawia również pewne utrudnienie, a mianowicie to, że oznaczenie gęstości ciał względem wodoru napotyka na wielkie trudności doświadczalne i wskutek tego nie jest dostatecznie dokładne. Przedewszystkiem stwierdzono to na oznaczeniu gęstości tlenu. Najdokładniejsze pomiary gęstości tlenu (*Morley'a* z 1896 r.) względem wodoru wykazały, że wartość stosunku ciężarów właściwych $(s_O : s_H)$ nie jest $= 16$ (p. w. str. 143), lecz dokładnej wynosi:

$$\frac{s_O}{s_H} = \frac{15{\cdot}88}{1}.$$

A więc ciężar dwuatomowej drobiny tlenu byłby równy nie 32, lecz: $31 \cdot 76$, a zatem ciężar atomowy tlenu: nie 16, lecz $O = 15\ 88$. — W następstwie tego wyniku okazałaby się potrzeba przerachowania ciężarów atomowych bardzo wielu innych pierwiastków, a to dla tego, że do ich obliczenia służą najczęściej równoważniki, oznaczone bardzo dokładnie z ich połączeń z tlenem. — By tego uniknąć, zgodzono się dla ciężaru atomowego tlenu przyjąć dowolnie liczbę $O = 16$. W takim jednak razie dla spełnienia powyżej podanego stosunku: $(s_O : s_H)$, należy w licznik jego wstawić zamiast $15 \cdot 88$, liczbę 16, przez co mianownik tegoż stosunku wypadnie $= 1 \cdot 008$, czyli:

$$\frac{s_O}{s_H} = \frac{15 \cdot 88}{1}, \text{ albo } = \frac{16}{1 \cdot 008}.$$

Innemi słowy: Jeśli dla ciężaru atomowego tlenu przyjmiemy dowolnie: $O = 16$, to ciężar atomowy wodoru wyrazi się liczbą: $H = 1 \cdot 008$. — Założenie to w drodze umowy naukowej przyjęto powszechnie. Stąd w tablicach pierwiastków (p. n. Perjod. Układ) — podane są zwykle liczby atomowe odniesione do $O = 16$, czyli $H = 1 \cdot 008$. — W konsekwencji tego wzory (5), (6) i (7) do obliczenia ciężarów drobinowych zamiast współczynnika 2 winny zawierać liczbę $2 \cdot 016$, a więc:

$$M = 2 \cdot 016 \times \delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

**3. Wzory drobinowe.** — **1. Co wyrażają wzory drobinowe.** — Oznaczone w powyższy sposób ciężary atomowe dają możność wyrażania ilościowego składu połączeń chemicznych za pomocą symboli chemicznych, jakiemi są np: $O = 16$, $C = 12$, $Cl = 35 \cdot 45$, $Na = 23$ i t. p. Zestawienie tych symboli, odpowiadające jakościowo i ilościowo składowi danego związku chemicznego — tworzy wzór drobinowy, a więc np: $H_2S$ — wzór siarkowodoru; $CO_2$ — bezwodnika węglowego i t. p. (por. str. 113). — Taki wzór drobinowy, np. $CO_2$ stwierdza bowiem odrazu:

$1^0$ — skład jakościowy drobiny, w danym przykładzie złożonej z węgla $C$ i tlenu $O$;

$2^0$ — ilość poszczególnych atomów, wchodzących w skład tej drobiny, w danym przykładzie: 1 atom $C$ i 2 atomy $O_2$;

$3^0$ — ciężar względny całej drobiny $M$, w danym przypadku równy: $M = 12 + 16.2 = 44$, a stąd ostatecznie:

$4^0$ — zawartość procentową składników danego związku, np. dla bezwodnika węglowego $CO_2$:

$$(C) = \frac{12.100}{44} = 27 \cdot 27\%; \ (O) = \frac{32.100}{44} = 72 \cdot 73\%.$$

**2. Jak dochodzimy do określenia wzorów drobinowych.** — Ustalenie wzoru drobinowego wymaga: — 1) oznaczenia ilościowego stosunku składników w danym połączeniu chemicznem, wyrażonego w procentach, lub w liczbach równoważnikowych; — 2) określenia liczby, wyrażającej względny ciężar drobinowy danego związku.

Weźmijmy jako przykład siarkowodór. Stosunek składników tego związku, wyrażony w równoważnikach (p. w. str. 109), ma tu wartość: $(S) : (H) = 16 : 1$. Jego zaś wzgl. ciężar drobinowy $M$, oznaczony z gęstości względem powietrza lub wodoru, wynosi: $M = 34$. — W tych 34 dowolnych jednostkach wagowych musi być zachowany powyższy stosunek składników (16 : 1). Spełnić się to może jedynie wtedy, gdy stosunek ten wyrażony zostanie liczbami podwójnemi, t. j: 32 : 2, wtedy bowiem 32 jednostki wagowe siarki *(S)* i 2 takież jednostki wodoru *(H)* tworzyć będą razem 34 jednostki całości. — Skoro dalej wiemy, że wzgl. ciężary atomowe: siarki $S = 32$, a wodoru $H = 1$, wnosimy stąd odrazu, że pojedynczą drobinę siarkowodoru składać muszą: 1 atom $S$ i 2 atomy $H$. — Stąd ostatecznie jej skład całkowity, t. j. skład drobinowy siarkowodoru, wyrazi się wzorem: $H_2S$. — (Por. w. ustęp str. 113).

W podobny sposób dochodzi się do oznaczenia wzorów drobinowych wszelkich połączeń chemicznych (p. n. przykłady str. 150).

**3. Allotropja. — Status nascendi.** — W jakim stopniu użycie wzorów drobinowych przyczynia się do wyjaśnienia różnych zagadnień chemicznych, tego przykładem niech będzie treść niniejszego ustępu.

*Allotropja.* — Poprzednio (str. 89) na własnościach ozonu wyjaśniliśmy, na czem polega zjawisko allotropji. Wiemy, że objawia się ono występowaniem jednego i tego samego pierwiastka w odmiennych stanach fizycznych. — Znany jest: — 1) tlen zwykły o gęstości względem powietrza $\Delta = 1 \cdot 1053$ i — 2) ozon o gęstości $\Delta = 1 \cdot 624$, czyli ok. $1^1/_2$ razy cięższy od pierwszego. — Ciężar drobinowy tlenu jest więc $M_{\text{tlen}} = 32$, a ozonu $M_{\text{ozon}} = 48$. Skoro więc drobinie tlenu przypada wzór $O_2$, to zgodnie z tem dla ozonu mamy $O_3$. — Przemiana tlenu w ozon i odwrotnie wyrazi się więc równaniem:

$$\underset{\text{Tlen}}{3\,O_2} \rightleftarrows \underset{\text{Ozon.}}{2\,O_3}$$

Odwracalna allotropowa przemiana tlenu i ozonu polega więc w istocie jedynie na zmianie ilości tych samych atomów, wchodzących w skład drobiny. — Podobnie tłumaczy się allotropja innych ciał, np. siarki (p. n.).

*Status nascendi.* — Wzór ozonu $O_3$ zdaje również sprawę z jego chemicznych własności. Drobina ozonu, przechodząc w drobinę tlenu, utraca wolny atom tlenu, działa przeto energiczniej, aniżeli drobina tlenu, na rozłączenie bowiem 2-atomowej drobiny $O_2$ musi być zużyta pewna ilość energji, gdy natomiast reakcja przemiany ozonu w tlen, połączona z oderwaniem się wolnego atomu $O$, nie zużywa energji, przeciwnie oddaje ją nawet:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O + 32400\ gkal.$$

Podobnież wyjaśniamy działanie ciał w chwili powstawania: *in statu nascendi* (p. w. str. 120). Działają wtedy atomy pierwiastków wpierw, zanim zdążą skupić się na drobiny dwu lub wieloatomowe — co połączone jest z wydzieleniem ciepła, — posiadać więc muszą większy zapas energji, niż drobiny z nich powstałe.

**4. Gramoatomy i gramodrobiny.** — Z powyższych wywodów wynika, że ciężary drobinowe, wyrażone odpowiedniemi symbolami poszczególnych atomów, np. $H_2S$, reprezentują sobą liczbowe wartości względne bez oznaczenia miana jednostki mierniczej. A więc np: $CO_2 = 12 + 16.2 = 44$; $NH_3 = 14 + 1.3 = 17$, i t. p. Te liczby ciężarów drobinowych wskazują jedynie, ile razy ciężar każdej pojedynczej drobiny danego związku jest większy od ciężaru jednego pojedynczego atomu wodoru, przyjętego za jednostkę miary: $H = 1$.

**1. Definicja gramoatomu i gramodrobiny.** — W rzeczywistości nie możemy operować ani pojedynczemi atomami, ani pojedynczemi drobinami, gdyż ich nadzwyczaj małe rozmiary i ciężary (p. n. str. 149) nie pozwalają na ich wyodrębnienie.

Możemy jednak zawsze dobrać taką ich wielokrotność, t. j. tyle materjału, by odpowiadająca tej wielokrotności masa mogła być bezpośrednio zmierzona, np. w gramach. W tym celu wprowadzona została odrębna jednostka atomowa, zwana *gramo-atomem,* albo atomem gramowym. — Gramoatom jest to taka ilość gramów pierwiastka, jaka liczbowo odpowiada jego względnemu ciężarowi atomowemu. A więc np. 1 gramoatom stanowią ilości: wodoru = 1 *g*; azotu = 14 *g*; tlenu = 16 *g*; siarki — 32 *g* i t. d. W skróceniu gramoatomy poszczególnych pierwiastków oznaczamy zwykle ich symbolami chemicznemi z dodaniem miana, a więc piszemy:

*1 gramoatom:* $H = 1\ g$; $N = 14\ g$; $O = 16\ g$; $Cl = 35{\cdot}45\ g$ i t. p.

Odpowiadającą gramoatomowi jednostką drobinową jest *gramodrobina,* albo drobina gramowa. — A więc 1 gramodrobinę stanowią np. ilości:

*1 grdrob:* $NH_3 = 17\,g$; $H_2S = 34\,g$; $Cl_2 = 70{\cdot}9\,g$
„ $NaOH = 40{\cdot}1\,g$; $PbCl_2 = 278{\cdot}1\,g$; $H_2SO_4 = 98\,g$ i t. d.

*Uwaga.* — Posiłkowanie się gramoatomami i gramodrobinami ułatwia niezwykle rozważanie wzorów chemicznych, w szczególności gdy chodzi o ilościowe wnioskowanie co do przebiegu reakcji (p. n. miareczkowanie str. 176, elektroliza str. 185), nadto jest pomocne przy różnych obliczeniach praktycznych i teoretycznych. (p. np. zadania 6, 7, str. 151).

**2. Objętość gramodrobinowa.** — Jeśli zgodnie z zasadą Avogadry w równych objętościach gazów w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia znajduje się taka sama ilość drobin, to oczywista, że na każdą pojedynczą drobinę przypada — niezależnie od ich rodzaju — taka sama przestrzeń.

Ponieważ gramodrobina każdego ciała jest niczem innem, jak wielokrotnością — zawsze taką samą — ciężaru pojedynczych jego drobin, przeto i gramodrobiny wszelkich ciał zajmować muszą jednakową przestrzeń, oczywista, jeśli ciała te są w stanie gazowym i znajdują się w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia. Stąd wynika podstawa do obliczenia przestrzeni, zajmowanej przez 1 gramodrobinę w stanie gazowym, czyli objętości 1 gramodrobiny. Obrachujmy ją np. dla tlenu. — Ciężar $1\,cm^3$ tlenu, t. j. jego ciężar właściwy, wynosi: $s = 0{\cdot}001429\,g$; przeto $1\,g$ tlenu ma objętość $v = 1\,cm^3 : 0{\cdot}001429$, stąd 1 gramodrobina tlenu $O_2 = 32\,g$ wypełnia przestrzeń: $V = \frac{1\,cm^3}{0{\cdot}001426} \times 32 = 22412\,cm^3$. — Ten sam dokładnie wynik otrzymujemy i dla gramodrobin wszelkich innych ciał. A więc np. będzie to objętość: $18\,g$ — pary $H_2O$; $44\,g$ — bezwodnika $CO_2$ i t. d; słowem:

*Objętość 1 gramodrobiny ciał w stanie gazowym pod ciśnieniem:* $p = 760\,mm$ *(Hg) i w temp.* $t = 0^0\,C$, *wynosi:*

$$V^0_{760} = 22\,412\,cm^3 = 22{\cdot}412\,l$$

**3. Liczba Avogadry.** — Znajomość objętości gramodrobinowej oddaje cenne usługi przy rozwiązywaniu różnych zagadnień, dotyczących gazów (p. np. Zagadnienia 6 i 7 str. 151). Nadto możemy

za pomocą jej liczbowej wartości odpowiedzieć na ważne pytanie: jaką wielokrotność pojedynczej drobiny reprezentuje 1 gramodrobina ciała, innemi słowy: ile pojedynczych drobin zawiera w sobie 1 gramodrobina?

Jeśli liczba *Loschmidta:* $N = 2{\cdot}7 \times 10^{19}$ wyraża ilość drobin, znajdujących się w 1 $cm^3$ gazu w normalnych warunkach ($p = 760\,mm$; $t = 0^0\,C$), to oczywista, że w objętości zajmowanej przez 1 gramodrobinę, czyli w 22412 $cm^3$ liczba tych drobin wyniesie:

$$2{\cdot}7 \times 10^{19} \times 22412 = 6{\cdot}05 \times 10^{23}.$$

Ta właśnie liczba nosi nazwę liczby *Avogadry:*

$$A = 6{\cdot}05 \times 10^{23}.$$

Liczba Avogadry wyraża więc ilość pojedynczych drobin, z których składa się każda 1 gramodrobina, czyli podaje ściśle określoną wielokrotność tychże.

**5. Rzeczywiste ciężary atomów i drobin.** — Już poprzednio przy ustaleniu pojęcia atomu (str. 112) wzmiankowaliśmy, że średnica atomu wodorowego wynosi: $2r =$ ok. $10^{-8}\,cm$, a masa zaledwie $m =$ ok. $10^{-24}\,g$. — Obecnie na podstawie wniosków, wynikających z zasady Avogadry, możemy tę wielkość masy atomu wodorowego z łatwością obliczyć, a stąd dalej również obrachować i ciężar bezwzględny każdego innego atomu, a tak samo i ciężar pojedynczej drobiny każdego związku, którego wzór drobinowy jest dokładnie oznaczony.

Wiemy już, że *Loschmidt* (p. str. 141) pierwszy podał obliczenie liczby drobin, zawartych w 1 $cm^3$ gazu w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Najbardziej dokładne najnowsze obliczenia tej liczby (*Millikan* 1917 r.) podają ją jako równą: $N = 2{\cdot}7.10^{19}$. — Z drugiej strony rozporządzamy dokładnemi pomiarami ciężaru właściwego gazów, które dla wodoru wykazują liczbę $s_H = 0{\cdot}0008987\,g$. — Stąd mamy odrazu ciężar pojedynczej drobiny wodoru $m_{H_2}$ równy:

$$m_{H_2} = \frac{0{\cdot}0008987}{2{\cdot}7 \times 10^{19}} = 3{\cdot}33 \times 10^{-24}\,g.$$

A ponieważ drobina wodoru jest 2-atomowa (p. str. 140), więc i ciężar pojedynczego atomu wodoru:

$$m_H = {}^1/_2 . 3{\cdot}33 . 10^{-24} = 1{\cdot}66 \times 10^{-24}\,g.$$

Liczba ta daje możność bezpośredniego obliczenia ciężaru atomowego pojedynczego atomu każdego innego gazu, jeśli znany jest względny ciężar tego atomu. A więc np:

$$m_O = m_H . O = 1{\cdot}66 \times 10^{-24} \times 16 = 2{\cdot}65 \times 10^{-23}\,g$$
$$m_{Cl} = m_H . Cl = 1{\cdot}66 \times 10^{-24} \times 35{\cdot}45 = 5{\cdot}88 \times 10^{-23}\,g$$

Tak samo oblicza się też ciężar pojedynczych drobin połączeń jakiegokolwiekbądź wzoru, a więc np:

$$m_{H_2S} = m_H . H_2S = 1 \cdot 66 \times 10^{-24} \times 34 = 5 \cdot 64 \times 10^{-23}\, g$$
$$m_{H_2O} = m_H . H_2O = 1 \cdot 66 \times 10^{-24} \times 18 = 2 \cdot 98 \times 10^{-23}\, g.$$

*Uwaga.* — Znajomość tych rzeczywistych ciężarów atomów i drobin ma zastosowanie w zagadnieniach, związanych z wewnętrzną budową atomów i drobin (p. Radiochemja), w zwykłych natomiast rozważaniach atomistyczno-drobinowych, jakie wchodzą w zakres chemji ogólnej, liczby te znaczenia nie mają.

**6. Przykłady i zagadnienia:** — 1) *Zadanie:* Ze znanej gęstości chloru względem powietrza: $\Delta = 2 \cdot 466$, obliczyć ciężar drobinowy i atomowy chloru.

Rozwiązanie. — Skoro gęstość chloru wzgl. wodoru wynosi: $\delta = 2 \cdot 466 \times 14 \cdot 38 = 35 \cdot 45$, przeto ciężar drobiny chloru jest: $M_{Cl} = 35 \cdot 45 \times 2 = 70 \cdot 90$. Skoro zaś drobina chloru jest 2-atomowa $Cl_2$, więc ciężar atomowy chloru równa się jej połowie: tj: $Cl = 70 \cdot 90 : 2 = 35 \cdot 45$.

2) *Zadanie:* Wyprowadzić wzór drobinowy bezwodnika węglowego oraz ciężar atomowy węgla.

Rozwiązanie. — Gęstość bezwodnika węglowego wzgl. powietrza $\Delta = 1 \cdot 529$, wzgl. wodoru zatem $\delta = 1 \cdot 529 \times 14 \cdot 38 = 22$; ciężar więc drobinowy bezwodnika węglowego $M = 22.2 = 44$. Stosunek ciężarowy węgla do do tlenu w bezwodniku węglowym wynosi: $(C) : (O) = 3 : 8$, to znaczy, że w 11 częściach wagowych bezwodnik węglowy zawiera 3 części węgla i 8 części tlenu. A zatem: w 44 częściach bezwodnika znajduje się na wagę 4 razy po 3 części węgla, tj. $3 \times 4 = 12$ cz. węgla i 4 po 8 cz. tlenu, tj. $8 \times 4 = 32$ cz. tlenu. Ponieważ wiemy już, że ciężar atomowy tlenu wynosi $O = 16$, przeto w drobinie bezwodnika węglowego znajdują się 2 atomy tlenu. Nadto stwierdzono, że żadne połączenia węgla niema drobin o ilości węgla mniejszej niż 12, przyjąć przeto należy, że w bezwodniku węglowym jest tylko jeden atom węgla o ciężarze $C = 12$. — Odpowiedź: Wzór więc drobiny bezwodnika węglowego będzie: $CO_2$.

3) *Zadanie:* Odnaleźć ciężar atomowy niezbadanego pierwiastka $X$, jeśli wiadomo, że jego bromek składa się z 30% $X$ i 70% $Br$, a gęstość pary tego bromku wzgl. powietrza $\Delta = 11 \cdot 85$.

Rozwiązanie. — Jeśli przez $X$ oznaczymy liczbę równoważnikową tego pierwiastka w jego połączeniu z bromem $Br$, którego ciężar atomowy jest znany skądinąd i równy $Br = 80$, to stosunek procentowy składników tego połączenia $(30 : 70)$ musi być równy stosunkowi $(X : 80)$, czyli: $30 : 70 = X : 80$, a więc $X = 34 \cdot 3$. — Z gęstości zaś pary tego połączenia mamy jego ciężar drobinowy: $M = 2 \times 14 \cdot 38 \times 11 \cdot 85 = 341$. — Gdyby w bromku tym był 1 atom $Br$, wynikałby ze stosunku $X$ do $Br$ ciężar drobiny: $34 \cdot 3 + 80 = 113 \cdot 3$, w istocie wynosi on 341, tj. $341 : 114 \cdot 3$ = prawie 3 razy więcej.

Drobina więc tego bromku ma $80 \times 3 = 240$ części $Br$, w postaci 3 atomów, i $34 \cdot 3 \times 3 = 102 \cdot 9$ części $X$. — Jeśli w żadnem innem połączeniu tego pierwiastka $X$ nie znajdujemy liczby równoważnikowej, mniejszej niż $102 \cdot 9$, należy przyjąć, że pierwiastek ten ma ciężar atomowy: $X = 102 \cdot 9$. — Wzór zaś drobinowy jego bromku będzie: $XBr_3$. — Odpowiedź: pierwiastkiem tym jest rod $Rh = 102 \cdot 9$.

4) *Zadanie:* Wyprowadzić w analogiczny sposób jak w przykładzie (2) wzór etylenu, wiedząc, że w nim stosunek: $(C):(H) = 6:1$, a gęstość siarkowodoru względem powietrza wynosi: $\Delta = 0 \cdot 975$. — Odpowiedź: $C_2H_4$.

5) *Zadanie:* Ile gramów wody otrzymamy, łącząc pod normalnem ciśnieniem 2 *litry* wodoru i 1 *litr* tlenu na wodę, jeżeli wiadomo, że ciężar właściwy wodoru $s = 0 \cdot 000\,0899\ g$, a ciężar właściwy tlenu $s = 0 \cdot 00143$? — Odpowiedź: $1 \cdot 601\ g$.

6) *Zadanie:* Jaką objętość $V$ zajmuje $1\ g$ wody $H_2O$ w stanie pary w $t = 100^0$, pod ciśnieniem $1\ atm = 760\ mm$ rtęci, jeżeli wiemy, że $1\ gdrob.$ zajmuje w $t = 0^0$, pod ciśnieniem $p = 1\ atm$, $V^0_{760} = 22 \cdot 41\ l$? — Odpowiedź: $V = 1720\ cm^3$.

7) *Zadanie:* Obliczyć ciężar acetylenu, zawartego we flaszce o objętości $V = 12 \cdot 5\ l$ w $t = 20^0$ pod $p = 50\ atm$, jeśli wiemy że wzór drobinowy tego gazu jest $M = C_2H_2$.

Rozwiązanie. — Jeden litr $1\ l$ acetylenu w normalnych warunkach $(t = 0^0;\ p = 1\ atm)$ waży: $g = (M : 22 \cdot 412)$, tj: $(12.2 + 1.2) : 22 \cdot 412 = 1 \cdot 158\ g$. — Objętość $V = 12 \cdot 5\ l$, sprowadzona do normalnych warunków wyniesie: $V^0_{760} = (12 \cdot 5 \times 50) : (1 + 0 \cdot 00377.20) = 582\ l$. Stąd ciężar tej objętości gazu: $G = g.582 = 1 \cdot 158.582$. — Odpowiedź: $G = 674$ gramów.

---

XIII.

# Metody oznaczania ciężarów drobinowych i atomowych.

## I. Oznaczenie ciężarów drobinowych gazów i par.

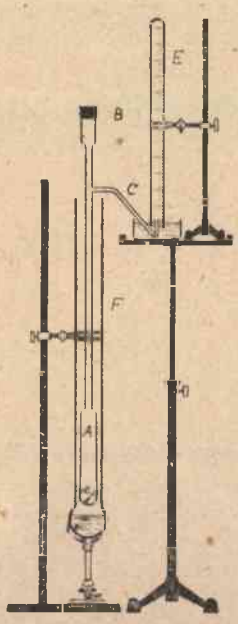
Wszelkie metody oznaczania ciężarów drobinowych w stanie gazowym opierają się o wnioski, które wynikają z zasady Avogadry. Rozpatrzyliśmy je szczegółowo w poprzednim rozdziale (p. str. 141—145) i wiemy, że oznaczenie ciężaru drobinowego gazów lub par sprowadzać się musi do zmierzenia: — 1) albo ciężaru właści-

wego $s$ badanego ciała (str. 142, wzór 5.), — 2) albo do pomiaru jego gęstości względem wodoru $\delta$ (str. 143, wzór 6.), czy też względem powietrza $\Delta$ (str. 143, wzór 7.).

Z licznych metod pomiarowych, które do tego celu prowadzą, opiszemy tu dwie najbardziej proste w wykonaniu i pospolicie używane.

**I. Metoda V. Meyera.** — Oznaczenie gęstości pary $s$ wymaga w zasadzie znajomości dwu danych: 1) objętości $V_0$, jaką pewna ilość badanej pary zajmuje w temperaturze $t = 0^0$ pod ciśnieniem $p = 1\ atm$, — 2) ciężaru tej pary $m$. — Stąd znamy:

$$s = \frac{m}{V_0}.$$



Rys. 49. Przyrząd *V. Meyera* do oznaczenia ciężaru właściwego par.

Pomiar według *V. Meyera* uskutecznia się w przyrządzie, przedstawionym na Rys. 49. Składa się on z następujących części: wewnętrznej rurki $A$, rozszerzonej u dołu, z zewnętrznej osłony $F$, wypełnionej parą wysoko wrzącej cieczy, i z eudiometru $E$, który służy do zebrania powietrza, wypartego przez utworzoną w $A$ parę badanego ciała. Ciało dokładnie odważone w ilości 0·1 do 0·2 $g$ umieszcza się w małej rureczce $e$. Gdy powietrze, znajdujące się na początku doświadczenia w $A$, przybierze temperaturę, nadaną przez ciecz wrzącą w osłonie $C$, przez korek $B$ strącamy rureczkę tę do wnętrza aparatu. Ciało badane szybko przechodzi w stan pary, a odpowiednia ilość powietrza zostaje wyparta z $A$ do eudiometru $E$. Ta ilość powietrza odpowiada objętości $V_t$ jaką para badanego ciała zajęłaby w temperaturze powietrza, otaczającego eudiometr. Oczywiście uwzględnić jeszcze należy w rachunku prężność pary wodnej w temperaturze, w której znajduje się eudiometr oraz ciśnienie barometryczne. Ostatecznie odczytaną objętość $V_t$ należy przerachować na temp. $t = 0^0$ i ciśnienie $p = 760\ mm$. — Z ciężaru właściwego $s$ obliczymy następnie gęstość pary względem wodoru $\delta$, a stąd ciężar drobinowy $M$.

*Przykład.* — Oznaczyć ciężar drobinowy $M$ ciała, ktore użyte w ilości $m = 0{\cdot}057\ g$ wyparło do eudiometru objętość powietrza $V_t = 18{\cdot}6\ cm^3$. — Gaz odczytano w eudiometrze nad wodą, której wysokość wynosiła $h = 23{\cdot}7\ cm$, a temperatura otoczenia $t = 17^0$, stan zaś barometru $b = 749\ mm\ Hg$.

Rozwiązanie: Od ciśnienia barometrycznego $b$ należy odjąć: $1^0$ — ciśnienie słupa wody w eudiometrze $h$ przerachowane na równoważną wysokość rtęci, $2^0$ — prężność pary wodnej w $t = 17^0$; po-

czem przerachować objętość $V_t = 18 \cdot 6\ cm^3$ z ciśnienia tak obrachowanego na ciśnienie 760 *mm*; wreszcie wynik ten zredukować z $t = 17^0$ na $t = 0^0$. Znajdziemy wtedy dla $V_0 = 16 \cdot 45\ cm^3$, a stąd dalej ciężar właściwy $s = \frac{0 \cdot 057}{16 \cdot 45} = 0 \cdot 00346$. — Odpowiedź: $M = 77 \cdot 1$.

Ciało użyte do tego pomiaru stanowił benzol, który jest związkiem węgla $C$ z wodorem $H$. Ilościowa analiza związku tego wykazuje: $92 \cdot 3\%$ $C$ i $7 \cdot 7\%$ $H$, czyli stosunek: $C : H = 92 \cdot 3 : 77 = 12 : 1$. — Znaczy to, że w: $12 + 1 = 13\ g$ benzolu związane są $12\ g$ węgla i $1\ g$ wodoru. Gdybyśmy stosunek ten 6-krotnie rozszerzyli, mielibyśmy $72 : 6$; odpowiadałoby to stosunkowi: 6 atomów $C = 12 \cdot 6 = 72$ do 6 atomów $H = 1 \times 6 = 6$, czyli razem ciężarowi drobiny; $C_6H_6 = 78$. — Powyższy pomiar ciężaru drobinowego $M = 77 \cdot 1$ jest więc w przybliżeniu zgodny z wzorem $C_6H_6$.

**2. Metoda Bunsena.** Metoda ta opiera się na zależności pomiędzy szybkością wypływu gazu przez wąskie otwory, a jego ciężarem właściwym. Łatwo teoretycznie wyprowadzić, że szybkość ta — oznaczmy ją przez $u$ — wyraża się wzorem:

$$u = \sqrt{\frac{2(p-b)}{s}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

gdzie $s$ — jest ciężarem $1\ cm^3$ gazu, $p$ — ciśnieniem, pod którem gaz się znajduje w zamkniętem naczyniu, a $b$ — ciśnieniem barometrycznem. — Dla dowolnej lecz stałej wartości ciśnienia: $p = const$, szybkości wypływu 2 różnych gazów, przez ten sam otwór aparatu, przy niezmiennem ciśnieniu atmosfery: $b = const$ i w tej samej temperaturze: $t^0 = const$, muszą więc zachować stosunek:

$$u_2 : u_1 = \sqrt{\frac{2(p-b)}{s_2}} : \sqrt{\frac{2(p-b)}{s_1}}$$

czyli po skróceniu:

$$u_2 : u_1 = \sqrt{s_1} : \sqrt{s_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Innemi słowy: *prędkości wypływu 2 różnych gazów w tych samych warunkach są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z ich ciężarów właściwych*, albo co na jedno wychodzi: *z ich względnej gęstości.*

Ponieważ oczywiście prędkości wypływu $u_2 : u_1$ są odwrotnie proporcjonalne do czasów $t_1 : t_2$, w których w tych samych warunkach ta sama objętość obu gazów wypływa, przeto powyższe wyrażenie (2) może być zastąpione przez:

$$t_1 : t_2 = \sqrt{s_1} : \sqrt{s_2}$$

Co przez podniesienie do kwadratu daje:

$$s_1 : s_2 = t_1^2 : t_2^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Innemi słowy: względne gęstości dwu gazów ($s_1 : s_2$) są wprost proporcjonalne do kwadratów z czasu wypływu tej samej ich objętości w tych samych warunkach pomiaru. — Jeśli jeden z obu porównywanych do siebie gazów jest np. wodorem $s_H$, wtedy stosunek: ($s_1 : s_H$) oznacza gęstość drugiego względem wodoru: $\delta = s_1 : s_H$. — Stąd odrazu otrzymuje się liczba niezbędna do obliczenia jego ciężaru drobinowego: $M = 2\,\delta$.

Do wykonania pomiaru służyć może zwykła biureta gazowa, jak na Rys. 6 (str. 16). Wylot tej biurety należy opatrzyć nasadką z blaszki metalowej o bardzo wąskim otworku. Do biurety w tych samych warunkach wprowadza się kolejno takie same objętości gazów: raz powietrza albo wodoru, drugi raz gazu badanego, zachowując tę samą początkową różnicę poziomów rtęci. Mierzy się dokładnie (sekundomierzem) czas, który upływa, aż rtęć podniesie się za każdym razem do tej samej kreski, czyli aż wypłynie ta sama objętość gazu.

*Przykład.* — Oznaczenie gęstości $\Delta$ bezwodnika węglowego względem powietrza. — Odczytane za pomocą sekundomierza czasy wypływu tej samej objętości bezwodnika i powietrza z tego samego aparatu, wynosiły np:

| Bezwodnik: | | Powietrze: | |
|---|---|---|---|
| | $t_1 = 54{\cdot}2''$ | | $t_2 = 44{\cdot}8''$ |
| | $t_1 = 53{\cdot}2''$ | | $t_2 = 44{\cdot}4''$ |
| średnio | $t_1 = 53{\cdot}7''$ | średnio | $t_2 = 44{\cdot}6''$ |

A więc: $\Delta = s_1 : s_2 = 53{\cdot}7^2 : 44{\cdot}6^2 = 1{\cdot}45$. A stąd dalej: ciężar drobinowy bezwodnika węglowego: $M = 2 \times 14{\cdot}38 \times 1{\cdot}45 = 41{\cdot}8$. — W rzeczywistości (p. str. 150, przykład 2) dokładna wartość $\Delta$ wynosi $1{\cdot}529$, a więc $M = 44$, co odpowiada wzorowi $CO_2$.

## 2. Oznaczanie ciężarów drobinowych w roztworach.

Powyżej opisane metody oznaczania ciężarów drobinowych — jako bezpośrednio oparte o zasadę Avogadry — mają wyłącznie zastosowanie do stanu gazowego. — Przeważająca większość przeróżnych ciał, w szczególności nieorganicznych połączeń, a także bardzo wielu związków organicznych — nie daje się jednak przeprowadzić w stan pary, bo za ogrzaniem albo ulega rozkładowi (np. cukier, krochmal, różne sole i t. d.), albo ma tak małą prężność pary, że tylko w stosunkowo wysokich temperaturach (zwyż kilkuset stopni) można ją otrzymać w stanie gazowym (np. metale, cięższe oleje naftowe, stałe parafiny i t. d.) Do tego rodzaju ciał powyższe metody oznaczania ciężarów drobinowych w fazie gazowej — nie mają więc zastosowania. — Inaczej natomiast rzecz się przedstawia, gdy chodzi o roztwory. W stan roztworu przeprowadzić można bowiem prawie każde ciało: należy tylko dobrać odpowiedni rozczynnik, a rozmaitych roz-

czynników — jest bardzo wiele. Ogromna ilość związków nieorganicznych (soli, kwasów, zasad) rozpuszcza się w wodzie; najrozmaitsze połączenia orgniczne rozpuszczają się w licznych cieczach, np. w wodzie, alkoholu, eterze, benzolu, dwusiarczku węgla i t. d; metale rozpuszczają się w rtęci i t. d.

**I. Twierdzenia wyjściowe.** — Osmotyczna teorja roztworów van't Hoffa (p. w. str. 58—65) stworzyła podstawę do określenia ciężarów drobinowych w tym właśnie stanie. Wyniknąć to musiało z zasadniczego założenia tej teorji, która utożsamia ciśnienie osmotyczne z ciśnieniem gazowem (p. w. str. 61), a więc rozszerza zasadę Avogadry również i na ciała, znajdujące się w stanie roztworu. — Punktem wyjścia do wszelakich metod oznaczania ciężarów drobinowych w roztworach muszą więc być te twierdzenia, które dotyczą związku pomiędzy ciśnieniem osmotycznem $\pi$, a ilością drobin ciała rozpuszczonego $n$. — Zestawiliśmy je w zbiorowem twierdzeniu, wyrażonem słownie na str. 65, które w skróceniu matematycznem wyraża się następująco:

$$\pi \backsim n \backsim \Delta p \backsim \Delta t_k \backsim \Delta t_b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Tę proporcjonalność pomiędzy ciśnieniem osmotycznem $\pi$, a ilością osmotycznie czynnych drobin $n$ ciała roztworzonego oraz: obniżeniem prężności pary rozczynnika $\Delta p$, obniżeniem jego punktu krzepnięcia $\Delta t_k$, lub podwyższeniem jego punktu wrzenia $\Delta t_b$ — wyrazić możemy rownież i za pomocą odpowiednich równości, a więc np:

$$\Delta p = E_p . n; \quad \Delta t_k = E_k . n; \quad \Delta t_b = E_b . n \quad . \quad . \quad (2)$$

gdzie matematyczne symbole: $E_p$; $E_k$; $E_b$ reprezentują odpowiednie współczynniki proporcjonalności. — Fizyczne znaczenie tych współczynników wyjaśnia się odrazu w przypadku, gdy $n = 1$, to znaczy dla roztworów o jednostkowem stężeniu, np. 1 gramodrobiny (1 mola) w 1000 $cm^3$ roztworu. — Wtedy bowiem, tj. dla $n = 1$, powyższe równości (2), przedstawiają się jako:

$$\Delta p = E_p; \quad \Delta t_k = E_k; \quad \Delta t_b = E_b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

czyli są niczem innem jak:

$E_p$ = drob. obniżeniem prężności pary rozczynnika: $\Delta p$
$E_k$ = drob. obniżeniem jego temp. krzepnięcia: $\Delta t_k$
$E_b$ = drob. podwyższeniem jego temp. wrzenia: $\Delta t_b$

tj. zmianami tych wielkości, wywołanemi przez rozpuszczenie 1 gramodrobiny (1 mola) w tej samej ilości rozczynnika, np. w 1000 gramach, względnie w tej samej jego objętości, np. w $V = 1000\ cm^3$.

Tak więc dla warunków: — 1) $V = const$ = np: 1000 $g$ i — 2) $n = const = 1$, wartości: $E_p$; $E_k$; $E_b$ — są wielkościami stałemi dla tegoż samego rozczynnika. — Oczywista, że liczbowe wartości tych stałych są dla różnych rozczynników różne

(p. Tab. V, str. 29) tak samo, jak różnemi są prężności pary $p$, temperatury krzepnięcia $t_k$, temperatury wrzenia $t_b$ — czystych cieczy (rozczynników). A więc np. mamy dla:

| | | |
|---|---|---|
| Wody: | $E_k = -1 \cdot 86^0$; | $E_b = +0 \cdot 52^0$ |
| Benzolu: | $E_k = -5 \cdot 12^0$; | $E_b = +2 \cdot 57^0$ |
| Eteru: | $E_k = -1 \cdot 79^0$; | $E_b = +2 \cdot 16^0$ |

Stałe wartości: $E_k$ — reprezentują obniżenia odpowiednich temperatur krzepnięcia tych cieczy przez rozpuszczenie w 1000 gramach czystego rozczynnika 1 gramodrobiny jakiegokolwiek ciała, a $E_b$ — odpowiednie podwyższenia (drobinowe) temperatury wrzenia. — Można je oznaczyć albo wprost doświadczalnie (zapomocą roztworu o znanem z góry stężeniu drobinowem), lub też obliczyć teoretycznie (z wartości ciepła topnienia, wzgl. wrzenia, oraz z temperatury topnienia, wzgl. wrzenia, w co tu bliżej wchodzić nie możemy).

Znajomość powyższych stałych dla jakiegolwiek rozczynnika, np. eteru, daje nam możność oznaczenia ciężaru drobinowego każdego ciała w nim rozpuszczającego się. Do tego celu prowadzą nas wzory (2), a mianowicie:

Oznaczmy: przez $M_x$ — nieznany ciężar gramodrobiny badanego ciała, przez $c$ — ilość gramów ciała tego, rozpuszczonego w 100 gramach danego rozczynnika, np. eteru. Wtedy oczywista ilość rozpuszczonych gramodrobin, czyli stężenie molarne tego roztworu $n$ wyrazi się jako: $n = \frac{c}{M_x}$. — Po wstawieniu tej wartości, w którekolwiek z wyrażeń (2), otrzymujemy:

$$\Delta p = E_p \cdot \frac{c}{M_x}; \quad \Delta t_k = E_k \cdot \frac{c}{M_x}; \quad \Delta t_b = E_b \cdot \frac{c}{M_x} \quad . \quad (4)$$

Dla obliczenia stąd $M_x$ — należy więc tylko dokonać pomiaru jednej z tych 3 wielkości: $\Delta p$; $\Delta t_k$; $\Delta t_b$ — które wykazuje badany roztwór, tj. zmierzyć: — 1) albo obniżenie prężności pary — 2) albo temperatury krzepnięcia, — 3) lub podwyższenia temp. wrzenia. — Jeśli np. zostanie zmierzone podwyższenie punktu wrzenia $\Delta t_b$ tego roztworu, to stąd nieznany ciężar drobinowy rozpuszczonego w nim ciała obliczy się jako:

$$M_x = \frac{E_b}{\Delta t_b} \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

**2. Metoda ebuljoskopowa.** — W wykonaniu praktycznem metoda ta sprowadza się do dokładnego zmierzenia temperatury wrzenia: — 1) czystego rozczynnika $t_0$; — 2) badanego roztworu $t_1$; przez co uzyskuje się pomiar podwyższenia punktu wrzenia: $\Delta t_b = (t_1 - t_0)$. — Ponieważ mierzona różnica temperatur nie powinna przekraczać zwykle kilku dziesiętnych stopnia, — albowiem cała teorja wyż podana odnosi się wyłącznie do roztworów znacz-

cznie rozcieńczonych, — przeto użyty do pomiaru termometr musi być dostatecznie czuły: aż do. $0{\cdot}01^0$.

Termometr Beckmanna — jest właśnie termometrem tego rodzaju. Ma on skalę obejmując zaledwie $5^0\,C$, lecz każdy stopień skali przedzielony jest jeszcze na 100 części (p. Rys. 50 *a*). Ponieważ nie chodzi tu o oznaczenie istotnej temperatury wrzenia, (wynoszącej np. dla czystego eteru $35{\cdot}6^0\,C$, a dla benzolu $80{\cdot}2^0\,C$) lecz tylko o różnicę temperatur $(t_1 - t_0)$ rozczynnika i roztworu, przeto skala takiego termometru może być ruchoma, co w termometrze Beckmanna uzyskuje się przez zmianę ilości rtęci w kulce termometru, a mianowicie przez odprowadzenie odpowiedniej jej ilości do pomocniczego zbiorniczka, umieszczonego w górnej części termometru, jak na rys. 50 *b*. — W ten sposób ten sam termometr może być nastawiony na różne ciecze, lecz za każdym razem dla danego rozczynnika tak, by temperatura wrzenia tego rozczynnika mogła się znaleść na środkowej części skali termometru.

Rys. 50 *a* Termometr Beckmanna.

Ebuljoskop — stanowi naczynie, na którem doprowadza się ciecz do wrzenia. — Opatrzone ono być musi małą chłodnicą na parę urządzoną tak, by skroplona para spływała z powrotem do wrzącej cieczy, w przeciwnym bowiem razie roztwór stawałby się coraz bardziej stężonym. Nadto doświadczenie wykazało, że w naczyniach zwykłych (np. w kolbce) ciecz doprowadzana przez ogrzanie do wrzenia zwykle przegrzewa się, i to zawsze wtedy, gdy jest całkowicie pozbawiona rozpuszczonego w niej powietrza. Przekonano się, że można tego uniknąć przez odpowiednią konstrukcję naczynia, w którem odbywa się wrzenie. Rys. 51 (str. 158) wyobraża niezmiernie prosty ebuljoskop, pomysłu *Świętosławskiego*, który okazał się najbardziej odpowiednią jego formą. W ebuljoskopie tym można wyznaczać temperaturę wrzenia cieczy z dokładnością, przewyższającą $0{\cdot}005^0$, a nieosiągalną w innych aparatach o znacznie zawilszej konstrukcji. — Wewnętrzna rurka chłodnicy, z której skraplana para ścieka z powrotem przez dalszą boczną rurkę do ebuljoskopu, służy też do wprowadzania ciała, które ma być rozpuszczone.

Rys. 50 *b* Dodatkowy zbiornik rtęci w termometrze Beckmanna.

*Przykład pomiaru.* — Ciężar drobinowy $M_x$ — naftaliny. Oznaczmy przez: $G$ — ilość użytego eteru jako rozczynnika w gramach; przez: $g_1$, $g_2$ — kolejne ilości naftaliny wprowadzonej do roztworu; przez: $t_0$, $t_1$, $t_2$ — temperatury wrzenia czystego eteru i dwu kolejno następujących po sobie roztworów, odczytane na skali termometru Beckmanna. Odpowiednie liczby pomiarów niech wynoszą np:

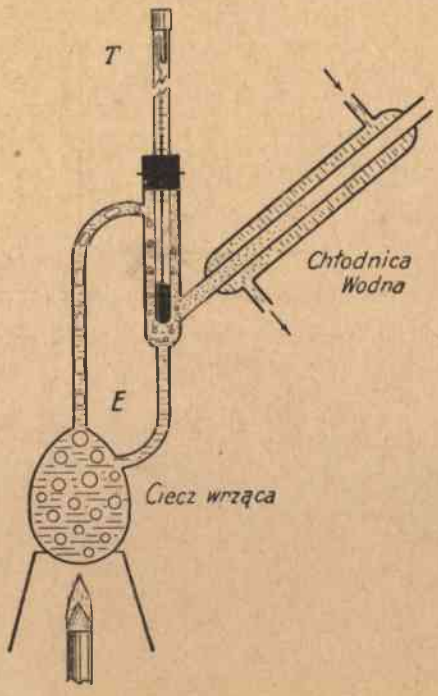
Eter czysty: $G = 14 \cdot 30\ g$; $t_0 = 3 \cdot 35^0$; $\Delta t_0 = 0^0$
Roztwór I: $g_1 = 0 \cdot 2957$ „ $t_1 = 3 \cdot 70^0$; $\Delta t_1 = 0 \cdot 35^0$
Roztwór II: $(g_1 + g_2) = 0 \cdot 3810$ „ $t_2 = 3 \cdot 81^0$; $\Delta t_2 = 0 \cdot 46^0$

Stąd obrachowuje się z łatwością odpowiednie stężenie $c$ na $1000\,g$ eteru i dalej ze wzoru (5) — odpowiednie wartości ciężaru drobinowego $M_x$, jeśli wiemy ze stała ebuljoskopowa eteru wynosi: $E_b = 2 \cdot 16^0$ (p. str. 156).

$$c_1 = \frac{0 \cdot 2957 \,.\, 1000}{14 \cdot 30}; \qquad M_1 = \frac{2 \cdot 16 \times 0 \cdot 2957 \;\; 1000}{0 \cdot 35 \times 14 \cdot 30} = 127$$

$$c_2 = \frac{0 \cdot 3810 \cdot 1000}{14 \cdot 30}; \qquad M_2 = \frac{2 \cdot 16 \times 0 \cdot 3810 \,.\, 1000}{0 \cdot 46 \times 14 \cdot 30} = 124$$

A więc średnio z obu pomiarów $M_x = 125 \cdot 5$. — W rzeczywistości wartość $M$, odpowiadająca wzorowi naftaliny, o zawartości: $C = 93 \cdot 75\%$ i $H = 6 \cdot 25\%$ powinna wynosić dokładnie: $C_{10}H_8 = 128$.

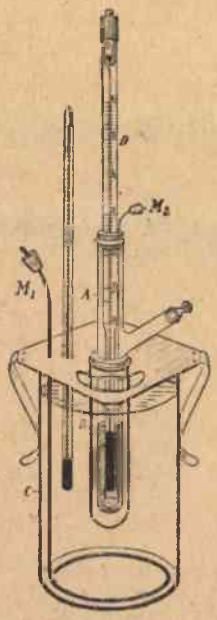



Rys. 51. Ebuljoskop *Świętosławskiego*: Ciecz wrząca w jajowatem naczyniu porywana zostaje pęcherzami pary i spłukuje przez to wstawiony w bocznej rurce termometr; para skrapla się w chłodnicy.

**3. Metoda kryoskopowa.** — Podstawą tej metody jest dokładny pomiar różnicy temperatur krzepnięcia: czystego rozczynnika $t_0$ i roztworu $t_1$, tj. wartości $\Delta t_k = (t_0 - t_1)$. — Oznaczone stężenie $c$ wytworzonego roztworu, oraz znajomość stałej kryoskopowej $E_k$ dla użytego rozczynnika — stanowią tu również dalsze niezbędne warunki do obliczenia stąd ciężaru drobinowego $M_x$ badanego ciała według wzoru (5). — Zamrażania cieczy badanej dokonywa się w aparacie, zwanym kryoskopem.

Kryoskop — jak go wyobraża Rys. 52, składa się zazwyczaj z następujących zasadniczych części: — 1) walcowatego szklanego naczynia $A$, w którem doprowadza się do krzepnienia badaną ciecz; — 2) z termometru Beckmanna, zanurzonego w zamrażonej cieczy, którą przytem porusza się miarowo mieszadełkiem $M_1$; — 3) z naczynia ochronnego $B$, które służy do odgrodzenia wewnętrznej części kryoskopu od mie-

szaniny oziębiającej (np. lodu z solą), umieszczonej w większym kubku *C*. — W ten sposób osiąga się powolne oziębienie badanej cieczy aż do jej nieznacznego przechłodzenia (o $1^0$ do $2^0$) poniżej temperatury krzepnięcia. — Wprowadzony przez boczny otwór kryoskopu drobny kryształek rozczynnika powoduje wtedy krzepnięcie roztworu (p. str. 29), z czem związane jest wydzielanie się ciepła (topnienia): temperatura przechłodzonej cieczy wnet się podnosi i ruch termometru ustaje; moment ten wskazuje właściwą temperaturę marznięcia.




Rys. 52. Kryoskop *Beckmanna*: *D* — termometr dokładny do mierzenia temperatury krzepnięcia cieczy, obok termometr zwykły wykazujący temp. kąpieli chłodzącej. — $M_1$ i $M_2$ — mieszadełka.

*Uwaga.* — W porównaniu do metody ebuljoskopowej metoda kryoskopowa wymaga większej ostrożności w wykonaniu, występują tu bowiem pewne zasadnicze źródła błędu, związane z wielkością przechłodzenia oraz z zagęszczaniem się roztworu podczas samego krzepnięcia cieczy.

## 3. Oznaczanie ciężarów atomowych.

**I. Z zasady Avogadry.** — Wiemy już, że zasada Avogadry poprawnie sformułowana (p. str. 141) nie prowadzi wprost do oznaczenia ciężarów atomowych, lecz jedynie do oznaczenia wartości ciężarów drobinowych. — Dopiero dodatkowa znajomość atomowego składu badanej drobiny, a więc — gdy mamy do czynienia z drobinami ciał prostych — znajomość liczby atomów $\nu$ pierwiastka, złączonych w drobinę (p. str. 140 i 144), daje nam możność z ciężaru drobinowego $M$ obliczyć jego ciężar atomowy $A$ jako równy: $A = \frac{M}{\nu}$. Tylko w nielicznych przypadkach mamy $\nu = 1$. Takiemi jednoatomowemi drobinami są np. t. zw. „szlachetne“ pierwiastki gazowe: hel *He*, neon *Ne*, argon *Ar* i t. d. (p. rozdz. Argonowce). Tu należą również, o ile są w stanie pary, drobiny metali lekkich, np. sodu *Na*, potasu *K*, a także ciężkiej rtęci *Hg*. — Większość jednak pierwiastków bytuje w stanie gazowym w postaci drobin 2-atomowych: $\nu = 2$, np. wodór $H_2$, tlen $O_2$, azot $N_2$ i t. d, a nieraz i wieloatomowych: $\nu = 4$; 8, np. siarka: $S_4$ i $S_8$ (p. rozdz: Siarka). — W każdym jednak razie dla oznaczeń ciężarów atomowych w oparciu o zasadę Avogadry należy skądinąd poznać, z ilu atomów składa się dana drobina pierwiastka, tj. oznaczyć liczbę $\nu$. Do tego celu dochodzimy drogą dodatkowych rozważań, czego przykład podaliśmy na str. 140 w przypadku drobin wodoru, tlenu, chloru i t. p. — W przykładach na wyprowadzenie

wzorów drobinowych ciał złożonych (p. str. 150 przykłady 2, 3.) — poznaliśmy też, jak z określenia ilościowego składu i ciężaru drobin ciał złożonych, np. bromku rodu, bezwodnika węglowego — dochodzi się do określenia ciężaru atomowego jednego ze składników tych drobin, np. rodu *Rh*, węgla *C*, gdy ciężar atomowy drugiego składnika drobiny jest znany.

Metody oznaczania ciężarów atomowych, wychodzące z zasady Avogadry — nie zawsze jednak są dostępne w wykonaniu, gdy chodzi o pierwiastki trudnolotne, do jakich należy większość metali.

**2. Zasada Dulonga i Petita w zastosowaniu do oznaczeń ciężarów atomowych.** — Treścią tej zasady, — odkrytej przez *Dulonga* i *Petita* w 1818 r. na drodze wyłącznie doświadczalnej, — jest zależność pomiędzy ciepłem właściwem pierwiastków w stanie stałym, a ich chemicznemi równoważnikami, a mianowicie autorowie ci zauważyli, że ciepło właściwe pierwiastka będącego w stanie stałym jest tem większe, im jego równoważnik chemiczny jest mniejszy. W szczególności okazało się, że dla bardzo wielu pierwiastków w stanie stałym: iloczyn z ciepła właściwego $c$ danego pierwiastka i jego równoważnika chemicznego $R$ lub odpowiedniej wielokrotności tegoż $n.R$ — jest wielkością mniej więcej stałą, wynoszącą 6 *gkal.* — Skoro zaś względne ciężary atomowe $A$ są równe liczbom równoważnikowym $R$ albo stanowią ich wielokrotności $n.R$, to oczywista: iloczyn z ciepła właściwego $c$ pierwiastka i z jego ciężaru atomowego $A$ jest również wielkością stałą, równą ok. 6 *gkal.* Iloczyn ten $c.A$ — nosi nazwę ciepła atomowego. — Stąd w ostatecznem sformułowaniu prawo Dulonga i Petita wyrazi się twierdzeniem:

*Ciepło atomowe pierwiastków, będących w stanie stałym, jest wielkością w przybliżeniu stałą, równą 6·4 gkal na 1 gramoatom:*

$$c.A = 6{\cdot}4\ gkal.$$

Innemi słowy: do ogrzania o $1^0\,C$ jednego gramoatomu dowolnego pierwiastka — potrzeba jest 6·4 *gkal.* — Taka sama więc ilość ciepła zużywa się na ogrzaniu o $1^0\,C$ np: 56 *g* żelaza *Fe*, co i na ogrzanie 27 *g* glinu *Al*, lub 23 *g* sodu *Na*, 7 *g* litu *Li* i t. d. — albowiem te ilości gramów stanowią 1 gramoatom tych pierwiastków (p. Tab. X).

W zastosowaniu do określenia nieznanego ciężaru atomowego pierwiastka $A_x$ prawo Dulonga i Petita wymaga tylko oznaczenie wartości $c$, tj. ciepła właściwego tego pierwiastka w stanie stałym, co oczywista z łatwością się uskutecznia na drodze pomiaru kalorymetrycznego (p. str. 102). Korzystamy zeń głównie wtedy, gdy mamy do czynienia z pierwiastkami trudnolotnemi, jakiemi są np. metale szlachetne: złoto *Au*, srebro *Ag*, platyna *Pt*, pallad *Pd* i t. p, oraz liczne rzadsze pierwiastki, jako to, np: wolfram *W*, tantal *Ta*, molibden *Mo*, których temperatura topnienia sięga zwyż $2500^0$. — Niech np. kalorymetrycznie zmierzone ciepło właściwe platyny $c_{Pt}$,

w temperaturze zwykłej (ok. 20°) wypadnie równe $c_{Pt} = 0{\cdot}0326$ *gkal*, to jej ciężar atomowy $A_{Pt}$ oblicza się odrazu: $A_{Pt} = 6{\cdot}4 : 0{\cdot}0325 = 196$.

W przypadkach, gdzie oznaczenie ciężaru atomowego daje się przeprowadzić na podstawie zasady Avogadry i zasady Dulonga — obie metody dają zgodne wyniki.

**Tab. X. — Ciepła właściwe pierwiastków w stanie stałym**
(w granicach $t = 0^0 — 100^0$ *C*).

| Pierwiastek | Ciężar atom. *A* | Ciepło włas. *c* w *gkal* | Ciepło atom. *c.A* |
|---|---|---|---|
| Arsen (kryst.) . *As* | 75·0 | 0·0830 | 6·22 |
| Bizmut „ . *Bi* | 209·0 | 0·0303 | 6·30 |
| Cyna . . . *Sn* | 118·7 | 0·0538 | 6·41 |
| Cynk . . . *Zn* | 65·4 | 0·0954 | 6·23 |
| Fosfor (czerw.). *P* | 31·0 | 0·2121 | 6·58 |
| Glin . . . *Al* | 27·0 | 0·2227 | 6·04 |
| Jod . . . . *J* | 127·0 | 0·0524 | 6·64 |
| Lit . . . *Li* | 6·9 | 0·9026 | 6·26 |
| Magnez . . . *Mg* | 24·3 | 0·2475 | 6·02 |
| Miedź . . . *Cu* | 63·6 | 0·0952 | 6·05 |
| Nikiel . . . *Ni* | 58·68 | 0·1084 | 6·36 |
| Ołów . . . *Pb* | 207·2 | 0·0315 | 6·53 |
| Platyna . . *Pt* | 195·2 | 0·0326 | 6·38 |
| Siarka . . *S* | 32·1 | 0·1809 | 5·80 |
| Sód . . . . *Na* | 23·0 | 0·2900 | 6·66 |
| Srebro . . . *Ag* | 107·9 | 0·0556 | 6·00 |
| Uran . . . *Ur* | 238·2 | 0·0280 | 6·67 |
| Wapń . . . *Ca* | 40·1 | 0·1490 | 5·97 |
| Wolfram . . *W* | 184·0 | 0·0357 | 6·57 |
| Złoto . . . *Au* | 197·2 | 0·0312 | 6·15 |
| Żelazo . . . *Fe* | 55 8 | 0·0109 | 6·10 |
| | | Średnio: $c.A = 6\ 40$. | |

*Uwaga.* — Zasada Dulonga i Petita była wykryta (1818 r.) wyłącznie jako wynik obserwacji, nie miała więc początkowo oparcia o jakiekolwiekbądź założenia. — Nadto stwierdzono, że nie stosuje się ona do pierwiastków o małym ciężarze atomowym, jako to: berylu ($Be = 9$), boru ($B = 10{\cdot}8$), węgla ($C = 12$), krzemu ($Si = 28{\cdot}06$) i kilku jeszcze, dla których iloczyn $c.A$ jest znaczniej mniejszy od wartości $6{\cdot}4$ *gkal*. Poznano też później, że wartość tego iloczynu $C = c.A$, tj. ciepła atomowego, dla wszystkich wogóle pierwiastków w większej lub mniejszej mierze zależna jest od temperatury, dla której oznaczono ciepło właściwe *c*, a mianowicie spada ona szybko z obniżeniem temperatury, szczególniej dla powyżej wy-

mienionych pierwiastków, tak że w bliskości absolutnego zera $T=0^0$ dla wszystkich pierwiastków jest wogóle $c.A = 0$. Natomiast w temperaturach wyższych (powyżej $100^0$) ciepło właściwe pierwiastków zawsze powoli wzrasta, przekraczając wartość: $c.A > 6 \cdot 4$.

Rozwój kinetycznej teorji dał dopiero teoretyczne ugruntowanie samej zasady. Okazało się, że podobnie jak zasada Avogadry prawo Dulonga i Petita wynika również z kinetycznych założeń w odniesieniu do stanu, w jakim znajdują się atomy w ciałach stałych. — Stąd można było wyliczyć (*Boltzmann* 1871), że ciepło gramoatomowe każdego pierwiastka w stanie stałym winno wynosić: $c=5 \cdot 96$ *gkal* co dobrze zgadza się z doświadczalnie oznaczoną średnią wartością $6 \cdot 4$. Również w ostatnich czasach na drodze tak zw. kwantowej teorji ciepła zdołano wyjaśnić (*Nernst*) odstępstwa i zależności ciepła atomowego od temperatury.

**Przykłady i zagadnienia:** — 1) Ciężar atomowy *Hg* i wzór drobinowy jej tlenku. Doświadczenie wykazuje, że w tlenku rtęci stosunek tlenu do rtęci: $O : Hg = 2 : 25$. Ciężar atomowy tlenu oznaczyliśmy już na zasadzie prawa Avogadry jako $O = 16$. Z tych dwu danych możemy dla rtęci wybrać rozmaite liczby jako jej ciężar atomowy, zależnie od tego, jaki wzór przypiszemy drobinie tlenku rtęci: $HgO$, $Hg_2O$, $HgO_2$ i t. d, którego ciężaru drobinowego nie możemy z zasady Avogadry oznaczyć. (Dlaczego?) — W pierwszym przypadku niech ciężar atomowy rtęci będzie $X_1$, w drugim $X_2$, w trzecim $X_3$. Dla każdego z tych przypadków możemy obliczyć wartość $X$, a mianowicie dla wzorów:

$$HgO: \quad \frac{X_1}{16} = \frac{25}{2}; \qquad X_1 = 200$$

$$Hg_2O: \quad \frac{2X_2}{16} = \frac{25}{2}; \qquad X_2 = 100$$

$$HgO_2: \quad \frac{X_3}{32} = \frac{25}{2}; \qquad X_3 = 400.$$

Ciepło właściwe *Hg* wynosi $c = 0 \cdot 0329$, a więc ciepło atomowe $C$ w pierwszym przypadku byłoby: $0 \cdot 0329 \times 200 = 6 \cdot 6$ *gkal*; w drugim: $0 \cdot 0329 \times 100 = 3 \cdot 29$ *gkal*; w trzecim: $0 \cdot 0329 \times 400 = 13 \cdot 2$ *gkal*. Tylko pierwsza z tych liczb odpowiada zasadzie Dulonga i Petita, to też ją wybieramy jako słuszną, tj. uważamy, że ciężar atomowy rtęci wynosi: $Hg = 200$, a więc wzór drobiny jej tlenku: $HgO$.

2) Drobiny rtęci w stanie pary. Gęstość pary rtęciowej względem wodoru wynosi 100, jak wskazuje doświadczenie. Zatem ciężar drobinowy pary rtęciowej $M = 2 \times 100 = 200$. Skoro zaś na ciężar atomowy znaleźliśmy również 200, stąd wniosek, że drobina rtęci składać się musi z 1 atomu, czyli $M_{Hg} = Hg$.

3) Wzór drobinowy tlenku wapnia. Analiza wykazuje, że $2{\cdot}3\,g$ tlenku tego zawiera: wapnia $Ca = 1{\cdot}643\,g$, tlenu $O = 0{\cdot}657\,g$. Znaleźć stosunek ilości atomów, jeżeli wiadomo, że ciężar atomowy tlenu $O = 16$, a ciepło właściwe wapnia $c = 0{\cdot}149\,gkal$? — Odpowiedź: $Ca : O = 1 : 1$, a więc wzór drobinowy tego związku: $CaO$.

**3. Zasada izomorfizmu w zastosowaniu do oznaczeń ciężarów atomowych.** — 1. *Izomorfizm,* czyli równość postaci, jest własnością, która występuje w stanie krystalicznym u ciał różniących się swym składem chemicznym i najczęściej wtedy, gdy ta różnica dotyczy jednego tylko ze składników analogicznych połączeń chemicznych. W rzeczywistości nie jest to bezwzględna równość postaci krystalograficznej, lecz większe lub mniejsze jej podobieństwo. — Takie ciała „izomorficzne“ tworzą np. następujące grupy połączeń:

1) Siarczany ogólnego wzoru: $Me_2^{\cdot}SO_4$, w którym $Me^{\cdot}$ oznacza jednowartościowe pierwiastki: *K*, *Rb*, *Cs*, *Tl*; lub siarczany wzoru: $Me^{\cdot\cdot}SO_4$, gdzie $Me^{\cdot\cdot}$ jest: *Ba*, *Sr*, *Pb*. Wszystkie te siarczany mają analogiczny skład chemiczny i krystalizują się jednako, w tym samym układzie krystalograficznym (rombowym), wykazując niewielkie tylko odchylenia w swych geometrycznych postaciach.

2) Węglany ogólnego wzoru: $Me^{\cdot\cdot}CO_3$, w których odmiennym składnikiem $Me^{\cdot\cdot}$ są dwuwartościowe pierwiastki: *Ca*, *Mg*, *Fe*, a które również krystalizują się w bardzo zbliżonych postacią — romboedrach.

3) Tlenki ogólnego wzoru: $Me_2^{\cdot\cdot\cdot}O_3$ o składzie trójwartościowych pierwiastków: *Al*, *Fe*, *Cr*, krystalizujące się tak samo w postaci romboedrów.

4) Ałuny glinowe ogólnego wzoru: $Me^{\cdot}.Al(SO_4)_2.12H_2O$; ałuny chromowe, wzoru: $Me^{\cdot}.Cr(SO_4)_2.12H_2O$; ałuny żelazowe: $Me^{\cdot}.Fe(SO_4)_2.12H_2O$, gdzie: $Me^{\cdot} = K$, *Rb*, *Cs*, *Tl*, — wszystkie krystalizujące się jako ośmiościany układu regularnego.

Wymienione grupy związków nie wyczerpują zgoła przykładów izomorficznych ciał, przeciwnie — stanowią tylko bardzo drobną ich część. W rzeczywistości zjawisko izomorfizmu w najróżnorodniejszych, ale najczęściej analogicznych połączeniach chemicznych jest bardzo pospolite.

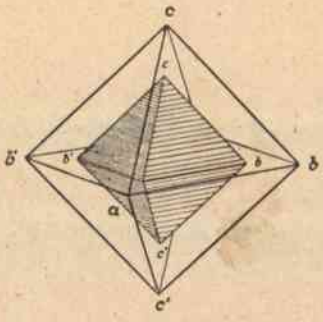
2. *Cechy znamionujące izomorfizm* ciał sprowadzają się do następujących ich zasadniczych własności:

$1^0$ — Podobieństwo budowy, objawiające się w zbliżonej zgodności stałych krystalograficznych (kątów pomiędzy ścianami), która jest wyrazem jednakowego lub bardzo zbliżonego rozmieszczenia atomów w sieci przestrzennej kryształu (p. np. Rys. sieci przestrzennej kryształu soli *NaCl*, w rozdz: Widma Roentgena).

$2^0$ — Zdolność wytwarzania kryształów mieszanych przy krystalizacji z roztworów, zawierających w stanie rozpuszczenia naraz kilka składników izomorficznych.

*

3⁰ — Zdolność wzrostu kryształu jednego izomorfona w przesyconym rotworze innego izomorficznego z nim ciała, jak tego przykładem jest obrastanie kryształu ciemnego ałunu chromowego umieszczonego w przesyconym roztworze bezbarwnego ałunu glinowego (p. Rys. 53).




Rys. 53. Kryształ warstwowy: ałunu chromowego (wewnątrz) i izomorficznego z nim ałunu glinowego (zewnątrz).

3. *Zasada izomorfizmu,* wykryta przez *Mitscherlicha* w 1820 r. stwierdza:

1⁰ — Ciałami izomorficznemi są najczęściej te połączenia chemiczne, które mają analogiczny skład drobinowy.

2⁰ — Składniki analogiczne ciał izomorficznych mogą się wzajemnie zastępować w stosunku swych równoważników chemicznych i wytwarzać kryształy tej samej postaci.

A więc np. w szeregu izomorficznym, który tworzą 4 jednakowo krystalizujące się (w tetragonalnym układzie), analogicznego składu sole kwasów fosforowego i arsenowego:

$$K.H_2PO_4 \qquad (NH_4).H_2PO_4$$
$$K.H_2AsO_4 \qquad (NH_4).H_2AsO_4.$$

składnikami, wyróżniającemi te dwie pary połączeń są: z jednej strony — fosfor $P$ i arsen $As$, z drugiej — potas $K$ i grupa amonowa $(NH_4)$ zwana amonem. Składniki te znajdują się w tych połączeniach w stosunkach swych rownoważników.

Gdy skądinąd wiadomem jest, że jeden z tych składników, np. $P$ wchodzi w skład drobiny fosforanów w ilości 1 atomu, to i izomeryczne z nim połączenie arsenowe zawierać będzie również 1 tylko atom arsenu $As$. — Gdy nadto znany jest ciężar atomowy jednego z tych analogicznych składników, np. fosforu $P = 31$ (określony np. z zasady Avogadry), to nieznany ciężar atomowy drugiego, w danym przypadku arsenu $As$, daje się odrazu obliczyć z proporcji:

$$\frac{R_P}{R_{As}} = \frac{31}{As}, \text{ czyli: } As = 31 \times \frac{R_{As}}{R_P}.$$

W tym przypadku doświadczalnie określony stosunek równoważników: $R_{As} : R_P$ wynosi $= 2 \cdot 42$, przeto ciężar atomowy arsenu oblicza się jako: $As = 31 \times 2 \cdot 42 = 75$.

Zgodnie z powyższem możemy przeto w sformułowaniu zasady Mitscherlicha „stosunek równoważników“ zastąpić „stosunkiem ciężarów atomowych“, czyli zasadę tę w krótkości ująć w zdanie:

*Składniki analogiczne związków izomorficznych mogą się wzajemnie zastępować i to w stosunku ich ciężarów atomowych.*

Z powyższego widoczna również, że zasada izomorfizmu może być zastosowana do określenia ciężarów atomowych tylko wtedy, gdy ciężar atomowy jednego z analogicznych składników izomorficznego szeregu związków jest skądinąd znany. — Jako metoda oznaczania ciężarów atomowych, zasada Mitscherlicha — nie jest przeto tak ogólnego znaczenia, jak zasada Avogadry, lecz podobnie jak zasada Dulonga i Petita — spełnia jedynie rolę pomocniczą.

Przykład. — Ciężar atomowy chromu. Sole kwasu chromowego są izomorficzne z siarczanami. Jeśli ciężar atomowy siarki jest skądinąd znany i wynosi: $S = 32$, jeśli nadto ustalony jest wzór drobinowy siarczanów jako: $MeSO_4$, to wzór drobinowy izomorficznych z siarczanami chromianów będzie analogiczny, tj: $MeCrO_4$. Doświadczalnie określony stosunek równoważników chromu i siarki w tych połączeniach wynosi: $R_{Cr} : R_S = 1 \cdot 625$. — Stąd ciężar atomowy chromu oblicza się jako: $Cr = 32 \times 1 \cdot 625 = 52$.

## XIV.

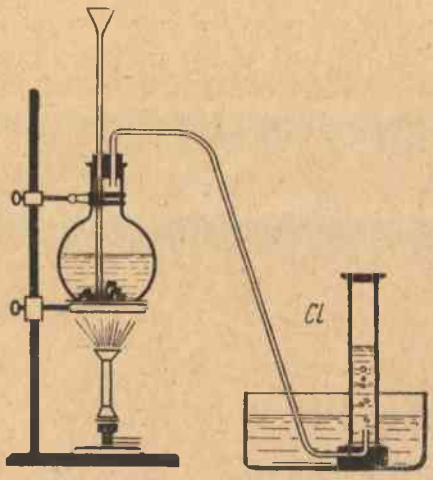
# Chlor i chlorowodór.

*Występowanie chloru i chlorowców w przyrodzie.* — Grupę chlorowców stanowią następujące pierwiastki: fluor *F*, chlor *Cl*, brom *Br* i jod *J*. — Są to metaloidy o własnościach chemicznie podobnych, różniące się jednak znacznie w swych ciężarach atomowych: $F = 19$; $Cl = 35 \cdot 46$; $Br = 79 \cdot 9$; $J = 126 \cdot 9$. — W stanie wolnym w przyrodzie się nie spotykają, pospolitemi natomiast są ich połączenia z niektóremi metalami, jak np. sodem *Na*, potasem *K*, magnezem *Mg*, wapniem *Ca*. Temi połączeniami są np. minerały: sól kamienna *NaCl*, sylwin *KCl*, sylwinit $KCl.NaCl$, karnalit $KCl.MgCl_2.6\,H_2O$, fluoryt $CaF_2$, lub sztucznie wydzielone z wód mineralnych krystaliczne: bromki np. *KBr*, jodki np. *KJ*.

Ogólną metodą do otrzymywania chlorowców z tych połączeń jest elektroliza, czyli działanie prądu elektrycznego, który należy przepuszczać przez stopione sole, albo, jak się to zwykle czyni, przez wodne roztwory tych ciał. W stanie stopionym przeprowadziliśmy ją z chlorkiem ołowiu (p. str. 5). — Elektrolizą w roztworach zajmiemy się później (p. str. 181 i n.), gdyż wymaga to osobnego omówienia obszerniejszego ze względu na ogólne bardzo doniosłe wnioski, dotyczące teorji roztworów (p. ustęp: Dysocjacja elektrolityczna).

## I. Chlor.

**1. Chlor.** (*Chlorum* $Cl = 35{\cdot}46$). *Otrzymywanie.* — Odkryty w 1772 r. przez *Scheele'go*, gaz ten zawdzięcza swą nazwę żółtozielonej barwie (grec. $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ = zielony). Opisana na str. 180 i n. metoda elektrolityczna stosuje się obecnie w przemyśle do otrzymywania chloru (p. n. metoda *Castnera*). W laboratorjum dla uzyskania mniejszych ilości chloru korzystamy z innych reakcyj, które będą podane niżej przy opisie chlorowodoru (str. 173), a mianowicie zwykle z działania braunsztynu na kwas solny. Rys. 54 wyobraża przyrząd zestawiony do tego celu. Wydzielający się gazowy chlor zbieramy nie nad wodą, bo w niej zbyt obficie się rozpuszcza, lecz nad gorącym roztworem soli kuchennej albo wprost w otwartych walcach przez wyparcie nim powietrza, gdyż chlor gazowy jest od powietrza znacznie cięższy.



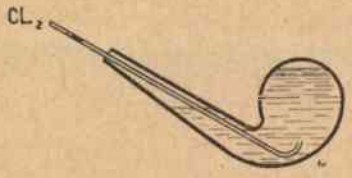

Rys. 54. Otrzymywanie chloru: z kwasu solnego *HClaq.* działaniem braunsztynu $MnO_2$.

*Fizyczne własności chloru.* — Chlor w zwykłych warunkach temperatury i ciśnienia jest gazem, o barwie zielonawożółtawej. Wywiera bardzo silne drażniące działanie na błony śluzowe nosa i przewodów oddechowych i może spowodować zupełne zaparcie oddechu. Dane fizyczne chloru są następujące:

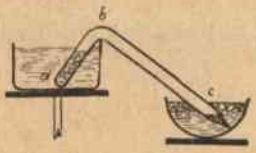
| | | | |
|---|---|---|---|
| Cięż. włas. | $s = 0{\cdot}00321\ g$ | Temp. kryt. | $= +144^0$ |
| Gęst. wzg. (*H*) | $\delta = 35{\cdot}46$ | Temp. top. | $= -102^0$ |
| Gęst. wzg. pow. | $\Delta = 2{\cdot}46$ | Temp. wrz. | $= -33\ 6^0$ |
| Cięż. drob. | $M = 70{\cdot}90$ | Rozp. $k_{20}$ | $= 2{\cdot}3$ |

Ponieważ chlor jest 2·46 razy cięższy od powietrza, można go zbierać do walców, wprowadzając rurką, sięgającą dna. Przy szybkiem napełnianiu otwartego walca powietrze zostanie wyparte, zanim nastąpi wymieszanie. Wskutek znacznej rozpuszczalności w wodzie, szczególnie zimnej, nie należy go zbierać nad wodą, lecz najlepiej nad nasyconym roztworem soli kuchennej. Wobec wysokiej temp. krytycznej można go skroplić nawet w temperaturach zwykłych,

jedynie przez użycie odpowiedniego ciśnienia. — Roztwór wodny chloru nosi nazwę wody chlorowej. Otrzymywanie wody chlorowej można uskutecznić najlepiej w sposób przedstawiony na Rys. 55. Nadmiar chloru zbiera się w górnej części odwróconej retorty. Nasycony wodny roztwór chloru w $t=0^0$ wydziela kryształy wodnika (hydratu) chloru: $Cl_2.8H_2O$. Powyżej $9{\cdot}6^0$ wodnik ten (nawet w atmosferze czystego chloru) rozkłada się, w tej bowiem temperaturze prężność pary wydzielanego zeń chloru wynosi już 760 *mm.* (Por. ustęp o hydratach str. 131—133).




Rys. 55. Otrzymywanie wody chlorowej: gazowy chlor $Cl_2$ wprowadza się rurką do odwróconej retorty z wodą.




Rys. 56. Skraplanie $Cl_2$: wodnik chloru przez ogrzewanie wydziela gazowy chlor, który się skrapla w oziębionym końcu rurki $c$.

Doświadczenie. — Kryształów wodnika chloru można użyć do doświadczenia lekcyjnego dla skroplenia chloru. W zatopionej grubościennej szklanej rurce znajduje się wodnik chloru (Rys. 56). Gdy ramię rurki $a\,b$ zanurzymy do ciepłej (ok. $35^0$) wody, kryształy się stopią i ciecz rozdzieli się na dwie warstwy, z których dolna jest ciekłym chlorem, górna — wodą chlorową. Oziębiając zaś ramię $b\,c$ rurki mieszaniną oziębiającą, możemy przedystylować chlor ciekły do tej części przyrządu.

**2. Chemiczne własności chloru.** — Chlor należy do ciał chemicznie najczynniejszych, łączy się bowiem i to gwałtownie z większością pierwiastków już w temperaturze zwykłej, wykonywa też z łatwością rozmaite reakcje wymiany.

1. *Reakcje chloru z metalami i metaloidami.* — Prawie wszystkie pierwiastki metaliczne łączą się bezpośrednio z chlorem w temperaturze zwykłej, tworząc odpowiednie chlorki metali, np. chlorek sodu, potasu, miedzi, żelaza i t. d. Tak samo zachowuje się większość metaloidów, przyczem powstają chlorki metaloidów, np. chlorki siarki, fosforu i t. d. Reakcje te przebiegają według następujących równań, np:

$$2\,Na + Cl_2 = 2\,NaCl$$
$$P_2 + 3\,Cl_2 = 2\,PCl_3$$

Wyjątek stanowią: tlen, azot, węgiel. Połączenie chloru z temi pierwiastkami otrzymać można jednak drogą pośrednią. — Niektóre pierwiastki tworzą z chlorem wielorakie połączenia, np. *P* daje: trójchlorek $PCl_3$ i pięciochlorek $PCl_5$. — Godne uwagi, że zupełnie suchy chlor reaguje znacznie powolniej, niż wilgotny, a nieraz nawet nie reaguje wcale. Tak np. suchy chlor nie łączy się z *Cu* nawet po ogrzaniu, wystarczy jednak wprowadzić parę kropel wody, by reakcję spowodować. Tak samo zachowuje się żelazo *Fe*. Z tego korzysta się w celu przechowywania skroplonego chloru w stalowych flaszkach, jak to jest dziś powszechnie w użyciu, mianowicie suchy zupełnie chlor przechowuje się w naczyniach stalowych bez szkody dla nich. Woda jest więc tu katalizatorem.

Doświadczenia: — 1) Sproszkowane metale: antymon *Sb*, arsen *As*, bizmut *Bi*, wsypane do walca lub klosza z nieosuszonym chlorem, zapalają się natychmiast.

2) Cienkie spiralki mosiężne, żelazne lub miedziane, opatrzone skrawkiem pozłótki albo też uprzednio dostatecznie ogrzane, po wprowadzeniu do wysokiego walca z chlorem spalają się na odpowiednie chlorki. Obecność pozłótki lub bezpośrednie ogrzanie jest tu konieczne, by reakcję rozpocząć (p. analogiczny sposób spalenia sprężyny stalowej w tlenie, str. 84).

3) Metaliczny sód *Na*, w postaci świeżo odciętych skrawków, wrzucony do flaszki, wypełnionej suchym chlorem i opatrzonej przyszlifowanym szczelnie korkiem szklanym, po paru dniach rozsypują się na proszek biały — chlorek sodu *NaCl*. Rozpuściwszy ten proszek w wodzie, po smaku przekonać się łatwo, że jest to sól kuchenna. Odparowany roztwór daje wyraźne kryształki tej soli. To samo doświadczenie szybciej wykonać można, wprowadzając wprost do chloru palący się kawałek sodu na łyżeczce porcelanowej.

2. *Reakcje chloru z ciałami organicznemi.* — Chlor odbiera wodór od ciał organicznych i przez to rozkłada je; stąd jego działanie niszczące na błony śluzowe. Odbarwia on roztwór niebieski indyga i wogóle niszczy różne barwiki.

Doświadczenia: — 1) Barwne płatki kwiatów lub kolorowe płócienko, wrzucone do walca z chlorem lub polane wodą chlorową, tracą swą barwę.

2) Nawet bardzo niewielka ilość chloru w wodzie odbarwia rozcieńczony roztwór indyga. Jest to charakterystyczna reakcja dla chloru.

3) Bibuła, napojona terpentyną (terpentyna jest związkiem węgla i wodoru), wprowadzona do walca z ogrzanym chlorem, zapala

się samorzutnie, wydzielając wolny węgiel w postaci gęstej sadzy. Reakcja tu zachodząca odbywa się według równania:

$$C_{10}H_{16} + 8\,Cl_2 = 16\,HCl + 10\,C.$$

4) Płonący woskowy stoczek, wprowadzony do cylindra z chlorem, pali się dalej słabym, lecz bardzo kopcącym płomieniem.

5) Strumień gazu świetlnego pali się w chlorze i wydziela $C$ i $HCl$, spala się tu bowiem metan $CH_4$ i wodór $H_2$.

3. *Reakcja chloru z wodą.* — Roztwór chloru w wodzie (t. zw. woda chlorowa) z biegiem czasu rozkłada się w ten sposób, że chlor odbiera wodór z drobin wody, wydzielając wolny tlen według równania:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 \longrightarrow 4\,HCl + O_2.$$

Tworzące się tu połączenie chloru i wodoru, czyli $HCl$ rozpuszcza się w wodzie a roztwór ten ma własności kwasu, tj. czerwieni papierki lakmusowe i pod działaniem metali wywiązuje wodór. Reakcja chloru z wodą przyspiesza się bardzo znacznie, jeżeli roztwór wodny chloru wystawimy na działanie światła.

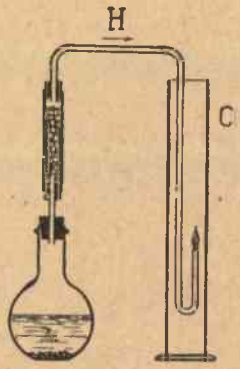
Doświadczenie. — Retortę, jak na Rys. 55, wypełnioną zupełnie wodą chlorową, zanurzamy otwartym końcem pod wodę i wystawiamy na bezpośrednie działanie promieni słonecznych. Po pewnym czasie u góry retorty zbierze się duża bańka gazu. Będzie to tlen, którego nadmiar uchodzi z nasyconego nim roztworu.

4. *Reakcja chloru z wolnym wodorem* nie odbywa się samorzutnie w temperaturze zwykłej, podobnie jak tlenu z wodorem, mimo że obie reakcje należą do kategorji przemian wysoce egzotermicznych. W temperaturze podniesionej natomiast przebieg tej reakcji jest gwałtowny. Najgwałtowniej wybucha zapalona mieszanina równych objętości $Cl_2$ i $H_2$. Odbywa się tu reakcja według przemiany:

$$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HCl + 44\,000\ gkal,$$

przyczem objętość wytworzonego $HCl$ jest równa objętości pierwotnej mieszaniny $Cl$ i $H$ (p. w. 137). Lecz i w temperaturze zwykłej reakcja ta może być wywołana, mianowicie działaniem światła. Mieszanina równych objętości $Cl$ i $H$, wystawiona na bezpośrednie działanie promieni słońca, momentalnie eksploduje. Światło więc tu działa podobnie, jak czerń platynowa na mieszaninę piorunującą tlenu z wodorem (p. w. str. 120), a więc przyspieszająco.

Doświadczenia: — 1) Spalanie *H* w chlorze. Doświadczenie to można wykonać w przyrządzie, jak wskazuje Rys. 57. Po spaleniu się wodoru w walcu mamy gaz, który w wilgotnem powietrzu tworzy mgłę. Woda przylana absorbuje go zupełnie. Woda ta staje się przez to kwaśną i czerwieni papierek lakmusowy, a proszek cynku wydziela z niej wodór. Powstały roztwór *HCl* jest więc kwasem.



Rys. 57. Spalanie wodoru *H* w walcu z chlorem *Cl*.

2) Działanie światła na mieszaninę *H* i *Cl*. Wypełnijmy dwa równe walce: jeden suchym *Cl*, drugi z *H* i zestawmy ze sobą, jak na Rys. 13, a potem wystawmy każdy oddzielnie na działanie światła słonecznego lub wprost zapalmy. Po eksplozji dolejmy do walców wody, a stwierdzimy, że stała się kwaśna: utworzył się *HCl*.

5. *Reakcje podstawienia.* — Z bromków i jodków chlor wypiera wolny *Br* i *J* np. według równania:

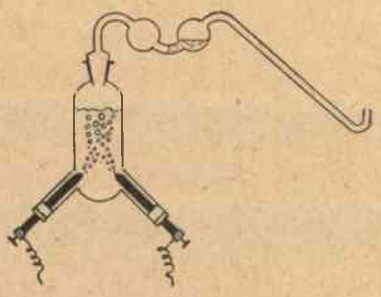
$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Reakcja ta jest bardzo znamienna, a wobec kleiku skrobi, nadzwyczaj czuła (Doświadczenie!). Służy do stwierdzenia obecności wolnego chloru w roztworach, nawet w minimalnych ilościach. (Por. analogiczne działanie $O_3$ i $H_2O_2$ str. 89 i 134).

**3. Reakcje fotochemiczne.** — Reakcje takie, których przebieg zależy od działania promieni świetlnych, nazywamy wogóle reakcjami fotochemicznemi (od wyrazu greckiego $\varphi\tilde{\omega}\varsigma$ = światło). Mają one bardzo ważne znaczenie w zjawiskach przyrody. — Wzrost roślin z udziałem chlorofilu (zieleni liści) polega właśnie na reakcji fotochemicznej pomiędzy wodą a bezwodnikiem węglowym, zawartym w powietrzu. Także wiele reakcyj, mających zastosowanie praktyczne, należy do tej kategorji. — Podstawę fotografji stanowi fotochemiczna reakcja soli srebrowych; tak samo fotochemiczne przemiany wielu innych ciał znalazły zastosowanie w rozmaitych procesach światłodruku. — We wszystkich tych reakcjach fotochemicznych światło odgrywa rolę katalizatora, przyczem przyspieszenie reakcji jest zawsze proporcjonalne do natężenia światła. Rodzaj światła, a więc barwa jego, czyli długość fali działających promieni, jest tu również ważnym czynnikiem. Następujące bardzo proste doświadczenie przekonywa nas o tem wymownie.

Doświadczenie. — Unikając bezpośredniego działania światła słonecznego (najlepiej w przyciemnionym pokoju), wypełnijmy kilka

małych probówek cienkościennych „piorunującą“ mieszaniną chloru i wodoru (1 *obj. Cl* na 1 *obj. H*). Mieszaninę taką najlepiej jest otrzymać przez elektrolizę stężonego roztworu *HCl*, lub *NaCl* w aparaciku małym, jak na rys. 58. Wywiązujące się na elektrodach węglowych w równych objętościach chlor i wodór mieszają się razem w górnej części szklanego aparatu i mogą uchodzić przez rurkę. Wypełnienie probówek odbywa się poprostu przez ich nastawianie u wylotu rurki. Należy je wnet zamknąć szczelnie korkami gumowemi. Wypełnione w ten sposób probówki przykryjmy odwróconemi do góry dnem słoikami większemi ze szkła białego, niebieskiego i ciemno-czerwonego i ustawmy dokoła miseczki żelaznej, na której jest umieszczona łatwo zapalna mieszanina proszku magnezu z chloranem potasu taka, jakiej się zwykle używa do migawkowych zdjęć fotograficznych w ciemności. Po zapaleniu mieszaniny zapomocą lontu, następuje wybuch w probówkach, przykrytych słojem białym i niebieskim, przyczem probówki rozsypują się w drobne części, probówka zaś przykryta słojem czerwonym pozostaje nietknięta. Wynik tego doświadczenia stwierdza, że promienie czerwone w przeciwieństwie do promieni niebieskich są tu fotochemicznie nieczynne.



Rys. 58. Aparat do elektrolizu roztworów *HCl*, lub *NaCl* w celu otrzymania piorunującej mieszaniny *H* i *Cl*.

## 2. Chlorowodór.

**Chlorowodór HCl.** — *Fizyczne własności HCl.* — Powstający przez bezpośrednie połączenie chloru i wodoru (jak wyżej) związek *HCl* nosi nazwę chlorowodoru. Jest to bezbarwny gaz, działający przy wdychaniu dusząco.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cięż. gat. | $s = 0{\cdot}00464\ g$ | Temp. wrz. | $= -35^0$ |
| Gęst. do *(H)* | $\delta = 18{\cdot}23$ | Temp. top. | $= -111^0$ |
| Cięż. drob. | $M = 36{\cdot}46$ | Rozp. $k_0$ | $= 507$ |
| Temp. kryt. | $t_k = +51{\cdot}5^0$ | Rozp. $k_{20}$ | $= 442$ |

Wskutek swej wysokiej temp. krytycznej może być skroplony już w temp. zwykłej przez wywarcie nań odpowiedniego ciśnienia. W stanie gazowym, a także skroplony na ciecz, prądu elektrycznego nie przewodzi, podobnie jak suche powietrze, lub czysta woda.

W porównaniu do *Cl*, a jeszcze bardziej do *H* lub *O* rozpuszczalność *HCl* w wodzie jest ogromna. Nasycony w 20° roztwór, który pochłonął 442 objętości *HCl* w 1 obj. wody, zawiera w 100 *g* $H_2O$ aż 72·1 *g HCl*. Stężony roztwór dymi silnie na powietrzu. Pochodzi to

stąd, że roztwór taki utraca gazowy chlorowodór, który, napotykając w powietrzu parę wodną, daje z nią rozczyn i tworzy w powietrzu mgłę. W powietrzu zupełnie suchem dymienie to oczywiście nie zachodzi.

Destylacja roztworów *HCl aq.* — Za ogrzaniem z nasyconego roztworu uchodzi głównie chlorowodór i przez oddestylowanie roztwór staje się coraz mniej stężony. Gdy stężenie spadnie do $20 \cdot 2\%$ *HCl*, punkt wrzenia osiąga stałą temperaturę $110^0$. Z roztworów rozcieńczonych za ogrzaniem przeciwnie uchodzi najpierw woda i roztwór staje się wraz bardziej stężony, punkt wrzenia znów się podnosi i osiąga znów stały punkt $110^0$. Wtedy para ma ten sam skład co i roztwór, tj. $20 \cdot 2\%$ *HCl*. Stąd widoczna, że destylacją nie można całkowicie rozdzielić mieszaniny $H_2O$ i *HCl*. Nie wynika stąd jednak wniosek, by roztwór o minimalnej prężności pary (czyli o najwyższym punkcie wrzenia) przedstawiał chemiczny związek obu składników. Podobne zachowanie się wykazują przy destylacji również roztwory wielu innych ciał, np. bromowodoru, kwasu azotowego (p. n. ustęp: Destylacja mieszanin) i t. d.

**2. Chemiczne własności HCl.** — Roztwory *HCl* w wodzie w przeciwieństwie do czystego skroplonego chlorowodoru doskonale przewodzą prąd elektryczny, podobnie jak roztwory soli kuchennej. Nadto roztwór wodny chlorowodoru *(HCl.aq)* oddziaływa na papierek lakmusowy kwaśno (p. str. 169). *HCl.aq* jest więc kwasem. Wobec tego metale muszą zeń wypierać wodór i tworzyć odpowiednie sole. Tak jest w istocie (p. n. str. 174).

*Otrzymywanie kwasu solnego.* — W przemyśle kwas solny i chlorowodór nie otrzymuje się z chloru i wodoru, lecz wywiązuje się go łatwiej działaniem kwasu siarkowego na chlorek sodu:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\ (\uparrow)$$
$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl\ (\uparrow)$$

Według drugiego równania reakcja przebiega w wyższej temperaturze. Siarczan dwusodowy $Na_2SO_4$ lub siarczan jednosodowy $NaHSO_4$ (p. n.) pozostaje w roztworze, a *HCl.aq* oddestylowuje. Reakcja przebiega do końca, albowiem w zwykłych warunkach jeden ze składników, tworzących równowagę, mianowicie *HCl*, jako gaz opuszcza środowisko reakcji, co w równaniach powyższych zaznaczono obok stojącemi strzałkami (↑).

*Otrzymywanie chloru.* — Z kwasu solnego otrzymuje się chlor zarówno w laboratorjach, jak i dziś jeszcze na większą skalę w przemyśle. W tym celu należy od chlorowodoru odjąć wodór, najkorzystniej działaniem tlenu wolnego, lub środków utleniających.

Metoda *Deacona* polega na przepuszczeniu mieszaniny chlorowodoru *HCl* z powietrzem (a więc z *O* powietrza) przez ogrzane rury, wyłożone glinianemi kulami, napojonemi odpowiednią substancją katalizującą (chlorkiem miedziowym $CuCl_2$). Zachodzi wówczas reakcja odwrotna do podanej wyżej na str. 169, mianowicie:

$$4\,HCl + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Metoda *Castnera*, polegająca na elektrolizie wodnych roztworów soli kuchennej, będzie opisana później w rozdz. XXV, przy omawianiu fabrykacji sody żrącej *NaOH*, powstającej tu jednocześnie.

W laboratorjach pospolicie otrzymuje się chlor przez ogrzewanie dwutlenku manganu $MnO_2$ (braunstynu) ze stężonym kwasem solnym. Reakcja odbywa się (p. w. Rys. 54) wedle równań:

$$\left\{\begin{array}{lcll} MnO_2 + 4\,HCl & = & MnCl_4 + 2\,H_2O \ldots\ldots\ldots & (1) \\ MnCl_4 & = & MnCl_2 + Cl_2 \ldots\ldots\ldots & (2) \end{array}\right.$$

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Zamiast gotowego roztworu *HCl* użyć można oczywiście *NaCl* i $H_2SO_4$, wtedy sumować się będą następujące trzy kolejne reakcje:

$$\left\{\begin{array}{lcll} 4\,NaCl + 2\,H_2SO_4 & = & 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl \ldots\ldots & (1) \\ 4\,HCl + MnO_2 & = & MnCl_4 + 2\,H_2O \ldots\ldots & (2) \\ MnCl_4 & = & MnCl_2 + Cl_2 \ldots\ldots & (3) \end{array}\right.$$

$$4\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 = 2\,Na_2SO_4 + MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Zamiast $MnO_2$ (braunsztynu) można użyć i innych tlenków manganu, np. $Mn_2O_3$, lub najlepiej nadmanganianu potasu $KMnO_4$. Ten ostatni zaleca się osobliwie wtedy, gdy chodzi o jednostajne wywiązywanie się chloru, reakcja bowiem przebiega odrazu bez ogrzewania, w myśl wzoru:

$$8\,HCl + KMnO_4 \longrightarrow KCl + MnCl_2 + 5\,Cl + 4\,H_2O.$$

W miarę równomiernego wkraplania roztworu *HCl.aq* (o stęż. ok. 20%) do kolby reakcyjnej, wydzielać się z niej będzie jednostajny strumień chloru. (Doświadczenie!).

Zauważyć należy, że stosowanie tlenowych połączeń manganu do przemysłowego otrzymywania chloru nie jest ekonomiczne, albowiem zawsze część chloru, zawartego w *HCl*, zostaje uwięziona w $MnCl_2$, a więc pozostaje niezużytkowana.

## 3. Kwasy tlenowe i beztlenowe.

**1. Kwasy tlenowe i beztlenowe.** — Wyżej (str. 86) wspominaliśmy już o istnieniu kwasów, nie zawierających tlenu. Właśnie w kwasie solnym poznajemy jeden z kwasów tej kategorji. Dawniej przypuszczano, że każdy kwas musi zawierać tlen i musi powstawać przez utlenienie metaloidu. Stąd też sądzono, że chlor, który z samym wodorem tworzy kwas, nie może być pierwiastkiem, ale jest tlenkiem jakiegoś innego nieznanego pierwiastka. Dopiero dzięki badaniom *Davy'ego* (1809—1818) i *Faraday'a* ustalono pierwiastkową naturę chloru. Dziś rozróżniamy przeto: — 1) kwasy tlenowe, np. kwas siarkowy $H_2SO_4$, fosforowy $H_3PO_4$, powstające z bezwodników kwasowych, i — 2) kwasy beztlenowe, np. kwas solny $HCl$, kwas siarkowodorowy $H_2S$, które powstają przez połączenie niektórych metaloidów z wodorem.

Metale działają na kwas solny analogicznie jak na kwas siarkowy (str. 87 i 122), tj. wydzielają zeń wodór i tworzą odpowiednią sól:

$$2\,Na + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2$$
$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Takie same chlorki, tj. sole kwasu chlorowodorowego, powstałyby też oczywiście jako rezultat bezpośredniego działania metali na chlor, np. wedle wzorów:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2: \qquad 2\,Na + Cl_2 = 2\,NaCl.$$

Stąd też nazywamy chlorowce również i halogenami, tj. pierwiastkami, tworzącemi sole (grec. $\ddot{\alpha}\lambda\varsigma$ = sól).

Zasady z kwasem solnym tworzą odpowiedni chlorek i wodę, wedle wzorów:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

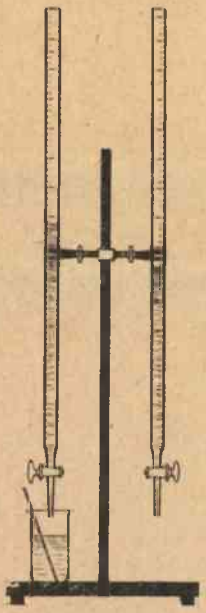
Reakcja ta jest zupełnie ogólna i odbywa się tak samo jak z kwasem solnym i z innemi kwasami np. z kwasem siarkowym:

$$2\,NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

A więc ogólnie możemy powiedzieć: przez działanie kwasu na zasadę powstają zawsze sól i woda.

Działanie kwasu na zasadę jest to reakcja zobojętnienia (neutralizacji), o której mówiliśmy już na str. 87 i omówimy ją jeszcze dokładniej następnie (str. 195).

Doświadczenie. — Do roztworu kwasu solnego w kubku, zaczerwienionego lakmusem, dolewamy z biurety (Rys. 59) roztworu wodorotlenku potasowego kroplami, aż barwa czerwona lakmusu zmieni się na niebieską. Jeśli przylewaliśmy *KOH* dość ostrożnie, wówczas roztwór jest zobojętniony, to znaczy — jedna kropla kwasu, dolana z drugiej biurety, wypełnionej rozczynem *HCl*, nadaje mu reakcję kwaśną, lakmus się czerwieni, jedna zaś więcej kropla wodorotlenku potasowego barwi znów lakmus intensywnie na niebiesko, daje więc reakcję alkaliczną. Po odparowaniu tak zobojętnionego roztworu znajdziemy na parowniczce chlorek potasu *KCl*.



Rys. 59. Biurety do miareczkowania z mianowanemi roztworami kwasu i zasady.

## 4. Analiza miarowa.

Reakcja pomiędzy kwasami a zasadami w większości przypadków przebiega całkowicie, albowiem prowadzi do zupełnego zobojętnienia kwasu zasadą, albo zasady kwasem. Odbywa się przytem w czasie bardzo krótkim, praktycznie biorąc — momentalnie. Nadto koniec reakcji, tj. wyczerpanie się kwasu, albo zasady, może być najwyraźniej uchwycony przez odpowiednie pomocnicze reakcje, do których służą indykatory (p. n. str. 197). Do nich należą: lakmus, koszenila, fenolftaleina, metyloranż i wiele innych. Wszystkie te cechy razem wzięte stanowią, iż reakcji neutralizacji użyć można do ilościowego oznaczenia zawartości bądź to kwasów, bądź to zasad w roztworach, nie uciekając się do wyodrębniania ich z roztworu i oznaczania drogą wagową. — Metoda, o którą tu chodzi, jest metodą objętościową, polega bowiem na dokładnem odmierzeniu objętości roztworu o znanem stężeniu, np. roztworu kwasu, którą dodać należy do zobojętnienia danej objętości roztworu zasady o nieznanem stężeniu, lub odwrotnie.

**I. Roztwory mianowane.** — Stężenie w roztworach oznaczaliśmy dotąd zwykle w gramach na 100 *g* rozczynnika. Można je jednak wyrażać i inaczej, np. w *gramodrobinach* (p. w. str. 147), licząc na 1 *l* (tj. na 1000 $cm^3$) roztworu. Ten właśnie sposób przestrzennego oznaczania stężenia i wyrażania go w gramodrobinach jest do ujęcia kwestji, o którą tutaj chodzi, najbardziej odpowiedni. —

1. *Roztwory molarne.* — Roztwór, zawierający w 1 litrze 1 gramodrobinę jakiegoś związku, tj. tyle gramów, ile wynosi jego ciężar drobinowy, oznaczamy jako roztwór o stężeniu jednostkowem. Nazywamy go *molarnym* od wyrazu „*mol*“, równoznacznego z wyrazem *gramodrobina*, i oznaczamy w skróceniu: (1 *m*) albo (1 *mol*). Stosownie do

tego roztwory, zawierające w 1 $l$ np: 3, $^2/_3$, $^1/_{10}$ i t. p. gramodrobiny, będą to roztwory stężenia: 3—, $^2/_3$—, $^1/_{10}$ molarnego. W skróceniu piszemy *(3 m)*, *($^2/_3$ m)*, *($^1/_{10}$ m)* itp. W myśl tej definicji następujące np. roztwory zawierać będą w 1 $l$, czyli w 1000 $cm^3$, ilości gramów:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HCl.aq$: | (1 *mol*) | = 36·46 $g$; | ($^1/_{10}$ *mol*) | = 3·646 $g$ |
| $HNO_3.aq$: | „ | = 63·00 $g$; | „ | = 6·300 $g$ |
| $NaCl.aq$: | „ | = 58·46 $g$; | „ | = 5·846 $g$ |
| $NaOH.aq$: | „ | = 40·00 $g$; | „ | = 4·000 $g$ |

albowiem ciężary drobinowe tych ciał wynoszą: $HCl = 36·46$; $HNO_3 = 63$; $NaCl = 58·46$; $NaOH = 40$.

2. *Roztwory normalne.* — Analogicznie do stężeń, wyrażanych w gramodrobinach (molach), używa się oznaczeń w *gramorównoważnikach*. Tak np. 1 gramorównoważnikowe roztwory kwasu $H_2SO_4$, lub zasady $Ba(OH)_2$, będą zawierały ilości gramów tych ciał, odpowiadające nie ich ciężarom drobinowym, lecz połowie tych ciężarów, ponieważ $H_2SO_4$ jest dwuwartościowym kwasem, a $Ba(OH)_2$ — dwuwartościową zasadą (p. n. str. 178—179). Nazywamy je roztworami *normalnemi*. A więc np. wynosić będzie dla:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$: 1 *gr.-drobina* | = | 98·1 $g$; | 1 *gr.-równoważ.* | = 49·05 $g$ |
| $Ba(OH)_2$ | „ | = 154·4 $g$; | „ | = 77·2 $g$ |
| $Ca(OH)_2$ | „ | = 74·0 $g$; | „ | = 37·0 $g$ |

i t. d. Oczywista dla jednowartościowych kwasów i zasad, np. $HCl$, $NaOH$ i t. d, liczby gramodrobiny i gramorównoważnika są identyczne, czyli rostwory „normalne“ *(n)* i „molarne *(m)* są tu jednoznaczne.

**2. Zasada miareczkowania.** — Przypuśćmy, że mamy przygotowany roztwór kwasu $HCl$ o stężeniu $^1/_{10}$ $n$. W roztworze tym 1 $cm^3$ będzie przeto zawierał 0·0001 *mola*, ponieważ dla $HCl$ wartość gramorównoważnika i gramodrobiny (mola) są identyczne. Przypuśćmy, że do zobojętnienia pewnej objętości badanego roztworu sody żrącej np. 20 $cm^3$ zużyć potrzeba 13·5 $cm^3$ powyższego $^1/_{10}$ normalnego roztworu kwasu. W myśl równania chemicznego tej reakcji:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

widoczna, że 1 *gdrobina* kwasu zobojętnia tu dokładnie 1 *gdrob.* zasady, a więc: $0·0001 \times 13·5 = 0·00135$ *gdrobin* kwasu zobojętni również 0·00135 *gdrobin* zasady. Ponieważ w danym przypadku 1 *gdrob.* $NaOH = 40$ $g$, przeto obliczyć łatwo, iż w użytych do badania 20 $cm^3$ roztworu wodorotlenku sodowego zawarte było: $40 \times 0·0135 = 0·054$ $g$ $NaOH$, co po przerachowaniu np. na 1 litr wyniesie:

$$\frac{0·554 \times 1000}{20} = 60\ g\ NaOH.$$

W analogiczny sposób przedstawia się rachunek przy użyciu „oznaczonego“ („mianowanego“) roztworu kwasu o innem *molarnem* lub *normalnem* stężeniu. — Widoczna też, że i odwrotnie, rozporządzając oznaczonym roztworem zasady, możemy nim określić zawartość kwasu w roztworze nieznanego stężenia.

Wykonanie pomiaru na podstawie tej metody objętościowej wymaga więc: — 1) przygotowania zgóry roztworu kwasu albo zasady, dokładnie oznaczonego stężenia, czyli t. zw. roztworu „mianowanego“, — 2) odpowiednich przyrządów, dozwalających na dokładne odmierzenie cieczy i dozowanie jej drobnemi kroplami. Są to właśnie biurety, przedstawione na Rys. 59. Samo wykonanie pomiaru nazywamy „miareczkowaniem“. Koniec miareczkowania wskazuje barwna reakcja, występująca w użytym do tego celu indykatorze.

**3. Zastosowania analizy objętościowej** wskutek swej prostoty są częste i wielostronne w szczególności w tych przypadkach, gdzie nie chodzi o nadzwyczajną dokładność oznaczenia. — Zasada sama może być zastosowana nietylko do reakcji zobojętnienia (acydymetrja i alkalimetrja), lecz także i do bardzo wielu innych typów reakcji, np. do reakcji utleniania (oksydymetrja) i do strącania osadów. — Podstawowemi warunkami stosowania jej muszą być jednak zawsze: $1^0$ — jednokierunkowy zupełny i bardzo szybki przebieg reakcji, oraz $2^0$ — jakaś wyraźna cecha, znamionująca dokładnie koniec przemiany.

## 5. Wartościowość.

**1. Definicja.** — Jeżeli wzór chlorowodoru *HCl*, wynikający bezpośrednio z jego syntezy, porównamy ze wzorem wody $H_2O$, to zauważymy, że podczas gdy jeden atom chloru może związać tylko jeden atom wodoru, atom tlenu w najtrwalszem połączeniu tlenu i wodoru, tj. w wodzie, wiąże aż dwa atomy wodoru. Atom chloru więc jest niejako wart tyle, co jeden atom wodoru, atom tlenu zaś tyle, co dwa atomy wodoru. — Tę własność łaczenia się atomów pierwiastków z pewną tylko oznaczoną liczbą atomów wodoru nazywamy wartościowością tych pierwiastków.

Chlor i inne chlorowce są pierwiastkami jednowartościowemi, ponieważ łączą się one tylko z jednym atomem wodoru. Tlen jest pierwiastkiem dwuwartościowym, a poznamy w następstwie pierwiastki więcej wartościowe.

O wartościowości pewnego pierwiastka mówimy także i wtedy, jeśli on nie łączy się z wodorem, jak to przeważnie dzieje się z metalami. W takim razie odnosimy wartościowość metalu do innego pierwiastka jednowartościowego, np. zwykle do chloru. Jeżeli więc

wiemy, że chlor, łącząc się z sodem, wytwarza chlorek sodu, a związkowi temu odpowiada wzór $NaCl$, to sód musimy uważać za metal jednowartościowy. Natomiast skoro połączeniom metalów: $Mg$, $Zn$ z chlorem odpowiadają wzory: $MgCl_2$, $ZnCl_2$, przeto metale te są dwuwartościowe. Połączeniu żelaza z chlorem odpowiada wzór $FeCl_3$, przeto $Fe$ jest w tym związku metalem trójwartościowym. W podobny sposób określić można wartościowość wszystkich innych pierwiastków.

Wartościowość nie jest niezmienną właściwością pierwiastków, tak jak np. ciężar atomowy. Ten sam pierwiastek może mieć różną wartościowość w różnych połączeniach. Gdy np. dwa pierwiastki tworzą z sobą kilka połączeń, to pochodzić to może właśnie wskutek zmiennej wartościowości jednego z nich. Tlen z ołowiem np. tworzy dwa związki: $PbO$ i $PbO_2$. Atom ołowiu może więc być dwu- i czterowartościowy. Rtęć z tlenem tworzy związki: $Hg_2O$ i $HgO$, jest więc jedno- lub dwuwartościowa. Żelazo z chlorem lub tlenem również daje po dwa połączenia: $FeCl_2$, $FeO$ i $FeCl_3$, $Fe_2O_3$, więc atom żelaza w pierwszych dwu przypadkach jest dwu-, w następnych zaś jest trójwartościowy. Zwłaszcza wobec odmiennych pierwiastków odmienna może być ich wartościowość. Np. chlorowce są wybitnie jednowartościowemi pierwiastkami wobec wodoru, tworzą bowiem jedynie połączenia typu $Cl_1H$, natomiast wobec tlenu, jak zobaczymy następnie, mogą być nawet siedmiowartościowe, znane są bowiem ich tlenki typów: $Cl_2O$, $Cl_2O_4$, $Cl_2O_5$, $Cl_2O_7$.

**2. Wzory zwykłe i wzory strukturalne.** — W drobinie każdego związku chemicznego wartościowości składających ją pierwiastków muszą oczywiście się wyrównywać — zobojętniać. Jeżeli umówimy się jednostkę wartościowości oznaczać kreską, umieszczoną obok symbolu atomu, to wartościowość powyżej omówionych pierwiastków wyrażają symbole: $H$–, $Cl$–, $O$=, $P\equiv$ i $P\overline{\equiv}$, $Fe$= i $Fe\overline{=}$ i t. d. Zapomocą tych kresek wyrazić można szczegóły połączenia atomów w drobinie, a więc uwidocznić, w jaki sposób atomy, tworzące drobinę, są ze sobą skojarzone. Nazywamy to zobrazowaniem „budowy“ drobin. Będziemy więc pisali np:

| | *Wzory zwykłe:* | *Wzory budowy:* |
|---|---|---|
| Chlorowodór . . . | $HCl$ . . . | $H-Cl$, albo $Cl-H$ |
| Woda . . . . . | $H_2O$ . . . | $H-O-H$ |
| Dwutlenek wodoru . | $H_2O_2$ . . . | $H-O-O-H$ |

Trójtlenek żelaza: $Fe_2O_3$ . . . $O=Fe-O-Fe=O$

Kwas azotowy: $HNO_3$ . . . $H-O-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$

Kwas siarkowy: $H_2SO_4$ . . . $\begin{matrix}H-O\\ H-O\end{matrix}>S\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$

Takie wzory noszą nazwę wzorów strukturalnych i mają wielkie znaczenie szczególniej wtedy, gdy chodzi o przedstawienie bardziej skomplikowanych związków, jak np. bardzo licznych związków węgla. W ten sposób bowiem łatwo uzmysłowić można rozmieszczenie wartościowości w drobinie, a przez to uwidocznić chemicznie cechy całego związku i poszczególnych grup atomowych, tworzących jego drobinę.

Tak np. powyższy wzór strukturalny kwasu siarkowego uzmysławia nam następujące fakty chemiczne: 1) Oba atomy wodoru w kwasie siarkowym posiadają jednakowe własności, t. zn. otrzymujemy zeń te same sole bez względu na to, który wodór będzie zastąpiony przez metal. 2) Dwa atomy tlenu złączone z siarką jedną wartościowością mają inne własności niż 2 pozostałe, złączone z nią dwiema wartościowościami, np. o wiele łatwiej otrzymać związek $SO_2Cl_2$, niż np. $SOCl_4$ lub $SCl_6$.

Niekiedy zamiast kresek we wzorach strukturalnych piszemy kropki, albo też bez żadnego znaku wpisujemy symbole atomów obok siebie według ich wiazań, np: $H.(OH)$; $(OH)_2$; $HO.NO_2$; $(HO)_2.SO_2$ i t. p. Jest to tylko uproszczony sposób pisania.

Zagadnienia: — 1) Wyprowadzić wzory chlorku, tlenku i siarczanu glinowego, skoro wiadomo, że glin *Al* jest pierwiastkiem trójwartościowym.

2) Wypisać wzór bezwodnika azotawego i azotowego, biorąc azot za trój- lub pięciowartościowy pierwiastek.

3) Przedstawić równanie reakcji wodorotlenku wapniowego $Ca(OH)_2$ z kwasem fosforowym $H_3PO_4$.

4) Podać wynik działania kwasu siarkowego $H_2SO_4$ na tlenek żelazowy $Fe_2O_3$.

5) Wypisać reakcję kwasu chlorowego $HClO_3$ z wodorotlenkiem wapnia $Ba(OH)_2$.

---

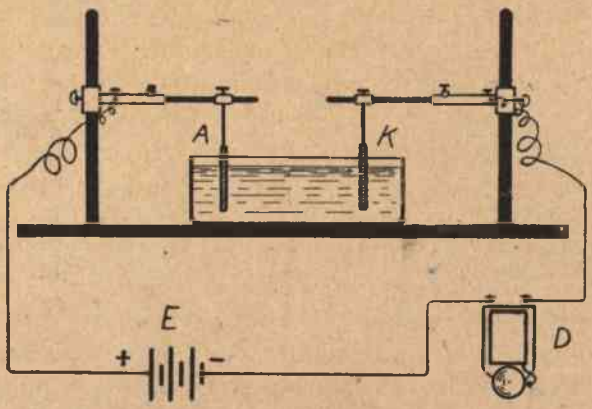
$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

XV.

# Zjawiska elektrolizy. Dysocjacja elektrolityczna.

## 1. Zjawiska elektrolizy.

**1. Jakościowa strona zjawisk elektrolizy.** — Chemicznie czysta woda (destylowana) nie przewodzi prądu elektrycznego. O tem świadczy doświadczenie następujące. W obwód prądu, jak na Rys. 60, wytwarzanego przez baterję akumulatorów *E*, włączony jest dzwonek elektryczny *D* i naczynie elektrolityczne, wypełnione czystą wodą. Końce drutów, zanurzone w wodzie, opatrzone są blaszkami platynowemi lub płytkami węglowemi *A* i *K*. Gdy blaszki te (elektrody) są zanurzone w wodzie czystej, dzwonek nie dzwoni, to znaczy prąd przez wodę nie przebiega. Zamiast lub obok dzwonka możemy użyć innego wskaźnika prądu, np. dostatecznie czułego galwanoskopu. Igła galwanoskopu nie wychyla się, dopóki elektrody zanurzone są w czystej wodzie. Gdy w tej wodzie rozpuścimy dostateczną ilość soli, dzwonek natychmiast zadzwoni i zdradzi przebieg prądu. Sól więc kuchenna w roztworze przewodzi prąd, woda zaś czysta prądu nie przewodzi.

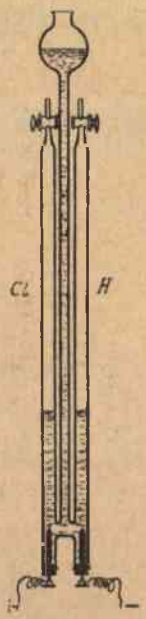



Rys. 60. Elektrolityczne przewodnictwo w roztworach: *E* — baterja; *D* — dzwonek; *A* — anoda; *K* — katoda.

Podobnie jak chlorek sodu powodują przewodzenie prądu elektrycznego w roztworach wodnych również i inne rozpuszczalne sole, np. rozmaite siarczany, azotany, octany i t. d. — Również kwasy i zasady, rozpuszczalne w wodzie, będąc w stanie roztworu przewodzą prąd elektryczny. — W jakim stopniu to przewodnictwo zależy od natury ciała rozpuszczonego, a także od jego stężenia, — o tem będzie mowa później (p. str. 191). Obecnie zbadajmy, czy roztwór przewodzący prąd ulega rozkładowi, podobnie

jak stopiona sól, np. chlorek ołowiu (p. dośw. str. 5), czy też nie ulega żadnej zmianie, podobnie jak drut metalowy lub węglowy.

Doświadczenie stwierdza, że przebieg prądu elektrycznego przez roztwór soli *NaCl* połączony jest z wydzielaniem się pęcherzyków gazu na obu elektrodach. Aby dokładniej zbadać, jakie to gazy wydzielają się na elektrodach, oraz przekonać się, jakim zmianom ulega sam roztwór, użyjemy do doświadczenia aparatu Hofmanna, przedstawionego na Rys. 61. Prąd dostatecznie silny powoduje energiczne wydzielanie się gazów na obu elektrodach. Gazy te zbierają się w górnych częściach skalibrowanych rurek i zapomocą odpowiednich kurków mogą być wprowadzone do probówek dla zbadania. Okazuje się, że gaz, który się zbiera na elektrodzie ujemnej, tj. na elektrodzie połączonej z ujemnym biegunem baterji, czyli na tak zwanej katodzie, jest znanym nam wodorem *H*, spala się bowiem na wodę; natomiast na przeciwnej elektrodzie tj. na elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem baterji, czyli na tak zwanej anodzie, wydziela się gaz, niepodobny do tlenu, ani do bezwodnika węglowego. Jest to właśnie chlor *Cl*, ten sam, który otrzymaliśmy okolicznościowo podczas elektrolizy stopniowego chlorku ołowiu (p. w. str. 5).



Rys. 61. Przyrząd do elektrolizy *Hofmanna*

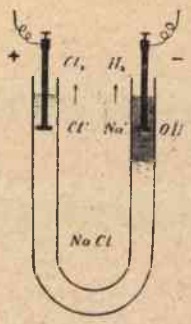
Elektroliza wodnego roztworu soli kuchennej daje więc jako widomy końcowy wynik dwa ciała: wodór *H* i chlor *Cl*. Stąd pozornie sądziłby można, że sól kuchenna składa się z wodoru i chloru. Tak jednak nie jest, gdyż bezpośrednia synteza soli kuchennej (Dośw. str. 168) udowadnia, że jej składnikami są sód *Na* i chlor *Cl*. Nadto wiemy również (Dośw. str. 169), że wodór z chlorem łączą się na chlorowodór *HCl*, nie zaś na sól kuchenną *NaCl*. Powstawanie więc wodoru przy elektrolizie roztworu soli kuchennej musi być wynikiem jakiejś wtórnej reakcji, którą łatwo odgadnąć. Energja elektryczna powoduje przedewszystkiem wydzielanie obu składników soli kuchennej na elektrodach:

$$NaCl = \underset{\text{katoda}}{Na} + \underset{\text{anoda}}{Cl}$$

Lecz wydzielone tu produkty elektrolizy działać mogą na wodę. Wiemy już, że sód właśnie energicznie rozkłada wodę (str. 116), a i chlor na świetle to samo czynić może (p. w. str. 169). Na katodzie zachodzi więc reakcja:

$$Na + H.OH = Na.OH + H.$$

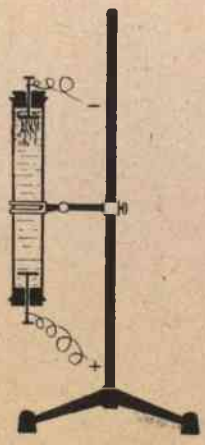
Doświadczenie. — Istotnie, wytwarzanie się wodorotlenku *NaOH* w otoczeniu katody łatwo stwierdzić można np. zapomocą dodania kilku kropel alkoholowego roztworu fenolftaleiny. Powstaje wtedy wiśniowo-czerwone zabarwienie tej części elektrolizowanego roztworu, zdradzające obecność w nim zasady. Do doświadczenia tego należy użyć naczyńka elektrolitycznego, najlepiej rurki zgiętej w kształcie litery U, jak na Rys. 62.




Rys. 62. Elektroliza chlorku sodu *NaCl* prowadzi do wytwarzania *H* i *NaOH* na katodzie, a *Cl* na anodzie.

Gdyby jednak dało się wydzielony na katodzie sód uchronić od bezpośredniego działania wody, wtedy jedynemi produktami elektrolizy byłyby sód i chlor. Uczynić to można, zmieniając materjał katody, mianowicie zastępując płytkę węglową warstwą rtęci. Sód rozpuszcza się wtedy w rtęci, tworząc z nią roztwór, zwany amalgamatem sodu. Z amalgamatu sodu zaś możnaby wydobyć sód po odparowaniu rtęci.

Wiemy już, że czysta woda prądu nie przewodzi, przewodzą zaś jedynie wodne roztwory: soli, kwasów i zasad. Roztwory przewodzące prąd nazywamy elektrolitami. Podczas przewodzenia prądu elektrolity rozkładają się, co nazywamy elektrolizą. Dla przekonania się o tem wykonać można doświadczenia następujące.




Rys. 63. Elektroliza roztworu $SnCl_2$ powoduje wydzielanie się kryształów *Sn* na katodze.

Doświadczenia: — 1) Elektroliza *HCl* prowadzi do otrzymania: na katodzie — wodoru *H*, na anodzie — chloru *Cl*. Widoczna, że nie zachodzą tu wcale wtórne reakcje. Doświadczenie to najlepiej wykonać w elektrolitycznym przyrządzie Hofmanna (p. w. Rys. 61).

2) Elektroliza chlorku cynawego $SnCl_2$ daje na katodzie kryształy cyny *Sn*, na anodzie chlor *Cl*. Nie zachodzi tu również reakcja wtórna, gdyż cyna nie działa na wodę. Gdy użyjemy aparatu, przedstawionego na Rys. 63, w którym anoda zrobiona jest z metalu, np. miedzi, albo cyny, chlor wcale się nie wydobywa, ponieważ łączy się z metalem anody na odpowiedni chlorek, a więc np. z cyną na $SnCl_2$.

3) Elektroliza wodorotlenku sodowego *NaOH* daje na katodzie wodór *H*, na anodzie tlen *O*. Widoczna, że zachodzą tu wtórne reakcje, mianowicie: na katodzie wydzielony *Na*, rozkładając wodę, tworzy na nowo *NaOH* i *H*; zaś na anodzie z 2 grup wodorotlenowych *OH* powstaje tlen i woda:

$$2(OH)_2 = H_2O + O.$$

4) Elektroliza kwasu siarkowego $H_2SO_4$ prowadzi do otrzymania: na katodzie wodoru $H$, na anodzie tlenu $O$. I tu więc zachodzi reakcja wtórna, mianowicie: na anodzie grupa $SO_4$ (reszta z drobiny kwasu siarkowego) widocznie działa na wodę i rozkłada ją według równania:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O(\uparrow).$$

A ponieważ przytem na dwie objętości wodoru wydziela się jedna objętość tlenu, pozornie więc zdawaćby się mogło, że odbywa się tu wprost elektroliza wody, gdyż całkowita ilość kwasu siarkowego w roztworze nie ulega zmianie. Jest to wniosek niesłuszny.

Przykłady powyższe tłumaczą, że elektroliza ciał, które prąd przewodzą, czyli t. zw. elektrolitów, nie zawsze prowadzi do bezpośrednich produktów ich rozkładu, lecz że zachodzić tu mogą i zachodzą reakcje wtórne, które zjawisko elektrolizy komplikują. Ogólne wyniki licznych doświadczeń z różnemi elektrolitami dają się jednak streścić w prawach następujących:

1) Elektroliza kwasów prowadzi zawsze pierwszorzędnie do wydzielania: wodoru $H$ na katodzie, a pozostałej części drobiny, t. zw. reszty kwasowej $R$ — na anodzie:

$$H.R = \underset{\text{katoda}}{H} + \underset{\text{anoda}}{R}$$

2) Elektroliza zasad prowadzi zawsze pierwszorzędnie do wydzielenia metalu $Me$ na katodzie, a pozostałej części drobiny, tj. grupy wodorotlenkowej $OH$ — na anodzie:

$$Me.OH = \underset{\text{katoda}}{Me} + \underset{\text{anoda}}{OH}$$

3) Elektroliza soli daje pierwszorzędnie zawsze: metal $Me$ na katodzie, a pozostałą część drobiny, tj. resztę kwasową $R$ — na anodzie:

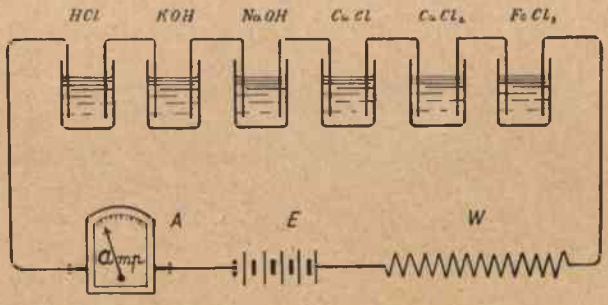
$$Me\ R = \underset{\text{katoda}}{Me} + \underset{\text{anoda}}{R}$$

Z zestawienia tego widzimy, że każdy elektrolit składa się z dwu części, z których jedna podczas elektrolizy dąży do katody i na niej się wydziela, druga zaś dąży do anody i tam się wydziela. Części te noszą ogólną nazwę jonów: przyczem jon, dążący ku katodzie, nazywamy katjonem, jon zaś, dążący ku anodzie — anjonem. Z powyższych przykładów widoczna nadto, że jon może składać się z jednego atomu: $H$, $Na$, $Cl$, $J$ i t. d., lub też z grupy atomów: $OH$; $SO_4$; $ClO_3$; $CH_3.CO_2$ i t. d. — Mamy więc jony proste a także jony złożone.

**2. Ilościowe prawa elektrolizy:** *Prawa Faraday'a.* — W poprzednim ustępie rozpatrzyliśmy wyłącznie jakościową stronę zjawisk elektrolitycznych, nie poruszając wcale ich strony ilościowej. Ta ostatnia streścić się daje w dwu następujących pytaniach zasadniczych: — 1) jaki jest związek pomiędzy ilością przeprowadzonej przez elektrolit elektryczności a ilością wydzielonych zeń produktów; — 2) jaki jest stosunek pomiędzy ilościami produktów, wydzielonych przez ten sam prąd z różnych elektrolitów. — Odpowiedź na oba te zasadnicze pytania dał *M. Faraday* w 1833/4 r. i sformułował ją w postaci dwóch praw, znanych w nauce pod nazwą elektrolitycznych praw Faraday'a. Prawa te Faraday odkrył wyłącznie drogą pomiarów, dokonanych bezpośrednio na rozmaitych elektrolitach.

*I. Prawo Farada'ya* orzeka: *Ilość jakiegokolwiek produktu, wydzielonego przez elektrolizę, jest zawsze proporcjonalna do ilości elektryczności, przeprowadzonej przez elektrolit.*

Prawo to wynika z faktów następujących. Ten sam prąd, przepuszczony jednocześnie przez roztwory np. różnych kwasów, niezależnie od ich stężenia, wydziela w tym samym czasie zawsze te same ilości wodoru. Tak samo z najrozmaitszych wodorotlenków, niezależnie od ich stężenia, wydziela się prądem jednakowego natężenia w czasie jednakowym równe ilości tlenu. Jeżeli ten sam prąd będzie działał czas 2, 3, 4... razy dłuższy, ilości wydzielonych produktów będą 2, 3, 4... razy większe. Pomiędzy więc ilością wydzielonego jonu, niezależnie od stężenia i rodzaju elektrolitu, z którego ten jon pochodzi, a ilością przewiedzionej elektryczności istnieje stosunek prostej proporcjonalności.




Rys. 64. Prawa Faraday'a stwierdzić można za pomocą przepuszczania prądu tego samego natężenia przez szereg elektrolitów: *E* — baterja akumulatorów; *A* — ampermeter; — *W* opornica regulacyjna.

*II. Prawo Faraday'a* powiada: *Jednakowe ilości elektryczności wyzwalają na elektrodach równoważne ilości rozmaitych jonów.*

Prawo to objaśnia się doświadczalnemi danemi w sposób następujący. Wyobraźmy sobie szereg rozmaitych elektrolitów o różnych jonach, umieszczonych kolejno w naczyńkach elektrolitycznych, jak na Rys. 64, a więc np: *HCl, KOH, NaCl, CuCl, $SnCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$.* Przez roztwory te niech przechodzi jednocześnie prąd z tego

samego źródła, np. z baterji akumulatorów *E*. Dla uregulowania odpowiedniego natężenia prądu niech służy opornica *W* a do zmierzenia jego natężenia amperometr *A*. — Gdy prąd ten działał na te elektrolity przez czas jednakowo długi, to znaczy, że przez każdy elektrolit została przeprowadzona taka sama ilość elektryczności. Po przerwaniu prądu zmierzmy ilość produktów, wydzielonych na elektrodach. Przypuśćmy, że działaliśmy prądem o natężeniu 1 *Amp.*, przez 1 *godz.*, otrzymamy wtedy jako bezpośredni wynik pomiaru liczby, podane w kolumnie 2 załączonej poniżej tablicy XI a więc np: dla *(H)* = 0·376 *g*, dla *(Cl)* = 1·322 *g* i t. d. Liczby te przeliczmy na 1 *g* wydzielonego wodoru (kol. 3). Wreszcie wypiszmy ciężary atomowe obliczone (wzgl: $H=1$) jonów prostych (kol. 5) i ciężary, przypadające na jednostkę wartościowości atomów wielowartościowych (kol. 4),

**Tab. XI. — Równoważniki jonów pierwiastkowych.**

| Rodzaj jonu i wartościowość | 1 *Amp. godz.* wydziela gramów | Ilość odpowiadająca 1 *g (H)* | Równoważniki wzgl: $H=1$ | Ciężar atomowy wzgl: $H=1$ |
|---|---|---|---|---|
| Wodór . . $H^-$ | 0·0376 *g* | 1·00 *g* | 1·00 | 1·00 |
| Tlen . . . $O^=$ | 0·2983 „ | 7·95 „ | 7·94 | 15·87 |
| Chlor . . . $Cl^-$ | 1·3220 „ | 35·17 „ | 35 18 | 35·18 |
| Sód . . . $Na^-$ | 0·8579 „ | 22·82 „ | 22·82 | 22·82 |
| Potas. . $K^-$ | 1·458 „ | 38·30 „ | 38·79 | 38·79 |
| Miedź . . $Cu^-$ | 2·371 „ | 63·10 „ | 63·07 | 63·07 |
| Miedź . . $Cu^=$ | 1·186 „ | 31·55 „ | 31·53 | 63·07 |
| Cyna . . . $Sn^=$ | 2·219 „ | 59·02 „ | 58·88 | 117·76 |
| Żelazo . . $Fe^=$ | 1·041 „ | 27·70 „ | 27·70 | 55·40 |
| Żelazo . . $Fe^{\equiv}$ | 0·6994 „ | 18·48 „ | 18·47 | 55·40 |
| Srebro . . $Ag^-$ | 4·023 „ | 107·02 „ | 107·02 | 107·02 |

Tablica ta poucza nas odrazu, iż otrzymane z pomiarów tych ilości jednocześnie wydzielonych rozmaitych jonów pierwiastkowych (kol. 3) są albo równe ciężarom odpowiednich atomów, (kol. 5) albo stanowią tę ich część, która przypada na jednostkę wartościowości, jeśli mamy do czynienia z pierwiastkiem wielowartościowym. Innemi słowy, ilości te są identyczne z chemicznemi równoważnikami odpowiednich jonów pierwiastkowych (kol. 4).

Dokładnemi pomiarami stwierdzono, że: *1 gramo-równoważnik, dla wydzielenia go prądem z roztworu wymaga zużycia 96500 jednostek elektryczności.* — Jest to *1 Farad = 96500 Coulombów.*

*Elektrony.* — Należy podkreślić, że oba prawa Faraday'a nie mają w sobie nic hipotetycznego, nie tłumaczą bynajmniej mechanizmu zjawiska elektrolizy, ale są tylko poprostu ilościowym opisem obserwowanych faktów. Nie mniej jednak prawa te posiadają ogromną doniosłość teoretyczną, są bowiem podstawą hipotezy o atomistycznej

budowie elektryczności, podobnie jak prawa Daltona (stosunków stałych i wielokrotnych) stanowią punkt wyjścia dla atomistycznej budowy materji. Według tej atomistycznej hipotezy o budowie elektryczności, elektryczność, podobnie jak materja, składa się również z niepodzielnych cząstek, czyli atomów elektrycznych, zwanych „*elektronami*“. — Pewne dane doświadczalne, otrzymane ze zjawisk przewodnictwa w gazach w porównaniu z liczbowemi wynikami zjawisk elektrolitycznych, pozwalają nawet wyliczyć, jak wielka jest masa tych elektrycznych atomów. Okazało się, że masa elektronu wynosi ok. $^1/_{1850}$ masy pojedynczego atomu *H*. — W pojęciu atomu elektrycznego nauka o elektryczności i materji zyskała niezmiernie doniosły punkt wyjścia do uogólnień teoretycznych i wynikających stąd dalszych wniosków i odkryć (p. rozdz: Radjochemja).

## 2. Dysocjacja elektryczna.

**1. Ogólne założenia teorji dysocjacji.** — Dotychczas zajmowaliśmy się jedynie wynikiem działania energji elektrycznej na elektrolity, nie zastanawiając się bliżej nad pytaniem, w jaki sposób elektrolity przewodzą prąd i co powoduje ich rozkład.

Pierwotnie przypuszczano, że rozkład elektrolitu powoduje siła elektryczna, pochodząca od ładunków elektrycznych obu zanurzonych w elektrolicie elektrod, tj. od dodatnio naładowanej anody i od ujemnie naładowanej katody (*Grotthus* 1805). Drobina elektrolitu według tego poglądu miałaby istnieć w roztworze jako elektrycznie obojętna całość, rozszczepienie zaś tej całości na części mogłoby odbywać się jedynie w częściach elektrolitu tuż przy elektrodach. — Pogląd ten w końcu zeszłego stulecia uległ gruntownej zmianie, mianowicie postawiono hipotezę (*Arrhenius* 1887 r.), że drobiny elektrolitu w roztworze nie stanowią całości, lecz istnieją w nim już rozszczepione częściowo na mniejsze cząstki. Cząstki te — jony — obdarzone są nadto nabojami elektrycznemi. Obojętna elektrycznie drobina elektrolitu wytworzyć może przynajmniej dwa jony o ładunkach przeciwnych. Tak np. drobina chlorku sodowego *NaCl* w wodnym roztworze jest częściowo rozszczepiona, zdysocjowana, na jony sodu i chloru. Piszemy to symbolami chemicznemi opatrzonemi znakami + i —, a więc:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

*Uwaga.* — W skróceniu piszemy zwykle jony bez znaków + i —, lecz dla odróżnienia oznaczamy katjony kropką, a anjony pochyłą kreską, np: $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; $Cl'$, $OH'$, $SO_4''$, $PO_4'''$ i t. d. Ilość kropek, wzgl. kresek — wyraża wartościowość jonu.

Przyczyna rozszczepienia obojętnej drobiny na elektrycznie naładowane jony leży w naturze samego rozczynnika. Woda jest właśnie takim rozczynnikiem, który nad inne posiada znaczną zdolność dysocjowania rozpuszczonych w niej drobin, czyli woda posiada wybitną siłę jonizacyjną. Drobiny zaś samej wody prawie wcale nie są zdysocjowane na jony, czysta woda bowiem prądu prawie nie przewodzi.

Hipoteza Arrheniusa odrazu tłumaczy mechanizm przewodzenia prądu w roztworze elektrolitu. Jony dodatnie $Na^+$, $H^+$, wogóle jony metali $Me^+$ dążyć muszą ku elektrodzie naelektryzowanej ujemnie, tj. ku katodzie, jony zaś ujemne, a więc reszty kwasowe $R^-$, grupy $OH^-$ i t. p. ku elektrodzie dodatniej, tj. ku anodzie. W przewodzeniu prądu biorą więc udział tylko jony. Obojętne drobiny w tem nie uczestniczą.

Oparciem hipotezy Arrheniusa są fakty zarówno natury chemicznej jak i fizycznej. — Przedewszystkiem:

1) Najbardziej charakterystyczną i dla całej hipotezy podstawową cechą roztworów przewodzących prąd jest fakt, że cząsteczki elektrolitu wywierają w roztworach większe ciśnienie osmotyczne, aniżeli z liczby rozpuszczonych drobin przypuszczaćby należało: roztwory elektrolitów — soli, kwasów, zasad — wrą wyżej, a krzepną niżej od roztworów nieelektrolitów, np. cukru, alkoholu, o tem samem stężeniu drobinowem. W roztworze elektrolitów znajduje się więc więcej samodzielnych cząstek osmotycznie czynnych, aniżeli z obliczenia przypuszczać należy (van't Hoff str. 64). To powiększenie ilości samodzielnych, niezależnych od siebie cząstek pochodzić może jedynie od dysocjacji ciała roztworzonego na części mniejsze. Nadto te części pierwotnej drobiny muszą być cząstkami naelektryzowanemi: są to właśnie jony.

2) Dopuścić zdysocjowanie drobin w roztworach elektrolitów jest konieczne również ze względów natury chemicznej. Możemy to zrozumieć z przykładu następującego. Obecność kwasu solnego $HCl$ w roztworze wodnym najłatwiej stwierdzamy roztworem azotanu srebrowego (kamienia piekielnego): po zmieszaniu roztworu $HCl$ z roztworem $AgNO_3$ tworzy się natychmiast nierozpuszczalny serowaty osad chlorku srebra $AgCl$. (Doświadczenie!):

$$HCl + AgNO_3 = HNO_3 + AgCl\ (\downarrow).$$

Taki sam osad powstaje, gdy zamiast roztworu kwasu solnego $HCl$ użyjemy jakiejkolwiek rozpuszczalnej w wodzie soli tego kwasu, np. $NaCl$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ i t. d, chociaż związki te, jako ciała stałe,

krystaliczne, w wolnym stanie pod każdym względem różnią się od gazowego chlorowodoru. Natomiast np. pewne połączenie chloru, zwane chloroformem $CHCl_3$, które nie jest kwasem ani solą i które prądu nie przewodzi, reakcji z azotanem srebra nie daje. Wnioskujemy stąd, że w roztworach wodnych $HCl$, $NaCl$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$ i t. d. atomy chloru $Cl$ muszą istnieć w stanie niezależnym od reszty składników drobin: $H$, $Na$, $Zn$, $Cu$ i t. d, inaczej bowiem trudnoby pojąć, jak ciała tak różne mogłyby dawać tę samą reakcję. Nie należy jednak mniemać, aby atomy chloru, pochodzące z drobin kwasu solnego lub rozpuszczalnych chlorków metali, były zwykłemi wolnemi atomami chloru: są one wolnemi jonami, to jest elektrycznie naładowanemi cząstkami, i na tem właśnie polega różnica pomiędzy jonami i atomami wolnego pierwiastka. Chlor gazowy $Cl_2$ jest gazem żółto-zielonym, wodny jego roztwór prądu prawie że nie przewodzi. Jon chlorowy $Cl'$ — tj. jon chlorowy kwasu solnego lub jego soli w roztworze — jest bezbarwny i w niczem chloru gazowego nie przypomina. Tak samo własności jonu wodoru $H^{\cdot}$, sodu $Na^{\cdot}$, cynku $Zn^{\cdot\cdot}$ i t. d. są zupełnie różne od własności wolnego wodoru $H$, lub metalicznych atomów $Na$, $Zn$, $Cu$ i t. d.

Ponieważ wodór i metale wydzielają się na ujemnej elektrodzie, tj. katodzie, więc ich ładunek elektryczny, gdy są jonami w roztworze, musi być dodatni. W myśl hipotezy o elektronach (str. 185) przyjąć należy, że proces, który odbywa się pomiędzy jonem, opatrzonym nabojem elektrycznym, a elektrodą, naładowaną przeciwnym nabojem, polega na przechodzeniu elektronu z elektrody na jon, lub z jonu na elektrodę. Wynikiem tego jest więc zobojętnienie dwu przeciwnych ładunków i powstanie z jonu obojętnej elektrycznie masy. Oznaczając elektron symbolem $\ominus$, możemy procesy, odbywające się na elektrodach, wyrazić wzorami w sposób następujący:

Anoda: $R' - \ominus \longrightarrow R$; $R'' - 2\ominus \longrightarrow R$

Katoda: $Me^{\cdot} + \ominus \longrightarrow Me$; $Me^{\cdot\cdot} + 2\ominus \longrightarrow Me$

**2. Kwasy i zasady według teorji dysocjacji elektrolitycznej.** — 1. *Kwasy.* — Ciała, jak $HCl$, $H_2SO_4$, $HNO_3$ i inne, które mogą w roztworach wytwarzać jon wodorowy $H^{\cdot}$, należy w ścisłem znaczeniu słowa nazywać kwasami. Sama istota więc kwasu ograniczona jest do stanu roztworu lub wogóle do stanu ciekłego. Istotnie np. gazowy i zupełnie suchy chlorowodór nie okazuje własności kwasowych: nie działa na papierek lakmusowy, metale nie wydzielają zeń wodoru.

2. *Zasady.* — Zasadami nazywać będziemy takie połączenia, które w roztworze odszczepiać mogą jony wodorotlenowe $OH'$. Do zasad należą nietylko wodorotlenki metali, np. $NaOH$, $Ca(OH)_2$ i t. d, lecz także połączenia, nie zawierające metalu, jak np. wodorotlenek amonu $(NH_4).OH$ i inne.

3. *Reakcja zobojętnienia.* — Wspomniano wyżej, że reakcja zobojętnienia zasad kwasami jest zupełnie ogólna i odbywa się ze wszystkiemi kwasami i zasadami. Rozpatrzmy ją z punktu widzenia teorji jonów. W roztworze wodorotlenku sodowego $NaOH$ mamy jony $Na^{\cdot}$ i $OH'$, w roztworze kwasu solnego jony $H^{\cdot}$ i $Cl'$, po reakcji mamy w rozczynie sól kuchenną $NaCl$, tj. znów jony $Na^{\cdot}$, $Cl'$, oraz wodę $H_2O$. Woda, jak wiemy, jest bardzo złym przewodnikiem elektryczności, że zaś przewodzenie prądu odbywa się za pośrednictwem jonów, więc wnosić musimy, że woda prawie wcale nie jest rozłożona na jony. Reakcja zobojętnienia polega więc właściwie tylko na utworzeniu drobiny wody $H_2O$ z jonów $H^{\cdot}$ i $OH'$. Tak samo przy zobojętnieniu kwasu siarkowego mamy jony: $H^{\cdot}$ i $SO_4''$ oraz $Na^{\cdot}$ i $OH'$, powstaje zaś siarczan sodowy, czyli zostają jony: $Na^{\cdot}$ i $SO_4''$ i tworzy się woda $H_2O$ z jonów $H^{\cdot}$ i $OH'$ i t. d.

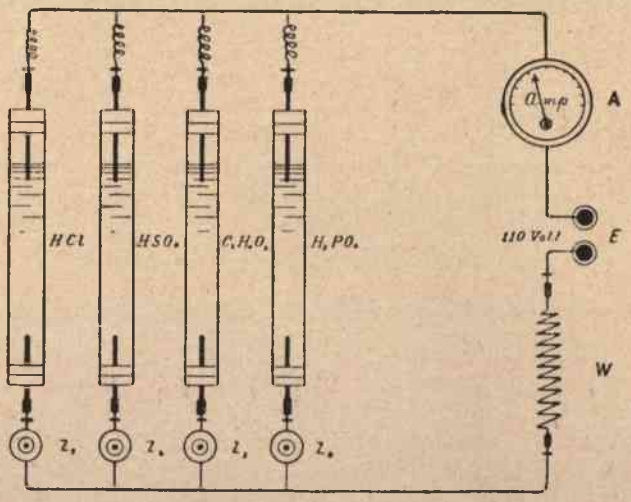
Ten wniosek, że zobojętnienie kwasów zasadami jest niczem innem, jak utworzeniem się obojętnej drobiny wody z jonów $H^{\cdot}$ i $OH'$, znajduje świetne potwierdzenie w tem, że ilość ciepła, wydzielana przy zobojętnieniu jednej gramodrobiny wodorotlenku sodowego gramodrobiną silnych kwasów (solnego, bromowodorowego, azotowego i t. d.) jest zawsze jednakowa, bez względu na użyty kwas, mianowicie wynosi: $H^{\cdot} + OH' \longrightarrow HO.H + 13700$ *gkal.*

4. *Reakcje jonowe.* — Z powodu, że jony kwasów, zasad i soli wiodą w roztworach samodzielną i niezależną egzystencję, przeto wszystkie reakcje między ciałami tego rodzaju są przeważnie bardzo proste i polegają najczęściej na zwykłej wymianie składników, przyczem najpospoliciej wymieniają się jony metali między sobą lub z jonem wodoru. Reakcje te mogą wogóle zachodzić w obu kierunkach, wyrażonych równaniem, w poszczególnych atoli przypadkach reakcja praktycznie odbywa się w jedną tylko stronę (p. n. str. 196).

**3. Stopień dysocjacji elektrolitycznej.** — W myśl omówionej powyżej hipotezy o dysocjacji drobin elektrolitów w roztworach, przyjmujemy, że w roztworze np. $KCl$, obok drobin elektrycznie obojętnych obecne są drobiny, naładowane elektrycznie, tj. jony $K^{\cdot}$ i $Cl'$,

i to zawsze w elektrycznie równoważnym stosunku. Poprzednio wzmiankowaliśmy już, że dysocjacja ta nie jest zupełna, to znaczy, że tylko pewna część drobin elektrolitu, przechodząc w stan roztworu, rozszczepia się na jony, reszta zaś pozostaje w stanie nienaruszonym i stanowi drobiny obojętne. Wyłania się stąd kwestja, jak wielka procentowo jest ta część zdysocjowana, czyli jak wielki jest stopień tej dysocjacji i od czego on zależy. Z odpowiedzi na to pytanie wynika cały szereg ważnych wniosków, pozwalających na właściwe wyjaśnienie bardzo wielu własności roztworów elektrolitów.

1. *Dysocjacja zależy od natury elektrolitu.* — Żeby się o tem przekonać, wykonajmy następujące doświadczenie porównawcze, ułożone w sposób, przedstawiony schematycznie, na Rys. 65. Do tego




Rys. 65. Przewodnictwo elektrolitów tegoż samego stężenia molarnego zależy od natury elektrolitu.

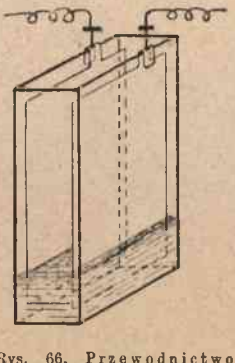
celu przygotujmy kilka dłuższych rurek szklanych o średnicy ok. 1·5 *cm* i opatrzmy je elektrodami grafitowemi w postaci dłuższych prętów, umocowanych w korkach kauczukowych tak, by można je łatwo przesuwać. Rurki te stanowią naczynia elektrolityczne, przeznaczone do wypełnienia roztworami elektrolitów i są włączone równolegle w obieg prądu, którego źródłem może być kontakt centrali elektrycznej *E*, lub większej baterji akumulatorów o napięciu 100—110 *Voltów*. Natężenie prądu ustala się regulacyjną opornicą *W* i mierzy się amperometrem *A*. Za każdą rurką elektrolityczną znajduje się żarówka *l*, lub mniejszy amperometr, wskazujący natężenie prądu w poszczególnych odgałęzieniach prądu. Po ustawieniu elektrod we wszystkich rurkach dokładnie w tej samej odległości od siebie, wlewamy do nich po 50 $cm^3$ wody dystylowanej i stwierdzamy odrazu znany już nam fakt, że czysta woda prądu prawie nie przewodzi: żadna

z żarówek nie zaświeca się. — Następnie pipetą dolejmy do każdego naczynia dokładnie tę samą ilość (np. po 5 $cm^3$) różnych kwasów: solnego $HCl$, siarkowego $H_2SO_4$, fosforowego $H_3PO_4$ i octowego $CH_3.COOH$, lecz zawsze jednego i tego samego stężenia drobinowego (np. 1 *norm.* p. str. 176). Świecenie żarówek nastąpi odrazu, przytem najsilniej z kw. $HCl$, najsłabiej z kw. octowym. Wnosimy stąd: gdyby każdy z użytych kwasów był zdysocjowany w równym stopniu, to wobec równego stężenia drobinowego wszystkich roztworów musiałaby być w nich obecna równa ilość jonów; a ponieważ wyłącznie jony tylko pośredniczą w przewodzeniu prądu, wszystkie rurki powinnyby wykazywać to samo przewodnictwo i wszystkie żarówki jednakowo silnie świecić. Skoro tak nie jest, nie może być mowy o równem stężeniu jonów, a więc stopień dysocjacji użytych kwasów musi być różny, przytem największy w kw. $HCl$, najmniejszy w kw. octowym $CH_3.COOH$. —

1) Uogólniając wynik ten, stwierdzamy: — różne kwasy o tem samem stężeniu drobinowem posiadają różny stopień dysocjacji elektrolitycznej.

2) Taki sam wynik otrzymamy, przeprowadzając doświadczenie powyższe z rozmaitemi zasadami, np. z wodorotlenkiem sodowym $Na\,OH$ (najsilniej zdysocjowanym) i z wodorotlenkiem amonowym $NH_4.OH$ (najmniej).

3) Natomiast rozmaite sole, odpowiadające tym kwasom, wykazują w równych stężeniach drobinowych daleko mniejsze różnice w stopniu ich dysocjacji. Możemy to łatwo zademonstrować, dolewając po wykonaniu doświadczenia z kwasami do kilku rurek dokładnie po 5 $cm^3$ 1-*norm.* roztworu $NaOH$, przez co pierwotne kwasy (użyte również w ilości 5 $cm^3$ 1-*norm.* rozczynów) zostaną zobojętnione i zamienione na ich $Na$-sole. Wszystkie żarówki zrównają wtedy swą siłę świecenia z natężeniem światła w żarówce przy rurce z kw. solnym. Wszystkie więc te sole są zdysocjowane prawie jednako i tak samo jak kw. $HCl$.



Rys. 66. Przewodnictwo elektrolitów, np. $NH_4.ON$, rośnie w miarę rozcieńczenia roztworu czystą wodę.

2. *Dysocjacja elektrolitu rośnie z rozcieńczeniem.* — Słuszność twierdzenia tego wykazuje następujące doświadczenie. Do naczynia elektrolitycznego, w kształcie wysokiego a wąskiego równoległościanu, opatrzonego elektrodami z blachy żelaznej, odpowiadającej wymiarami ścianom naczynia, jak na Rys. 66, dajemy nieco roztworu amonjaku $NH_3.aq$. Włączony w obwód dostatecznie czuły amperometr (na $^1/_{10}$ *Amp.*) zdradzi natychmiast obecność prądu. W miarę dolewania do pierwotnej ilości roztworu coraz to większej ilości czystej wody, igła amperometru wykazywać będzie wzrastającą siłę prądu. Świadczy to, że w roztworze bierze udział w przewodnictwie coraz

to większa ilość jonów. Mogło się to stać tylko na skutek coraz to dalej posuwającej się dysocjacji drobin wodorotlenku amonowego $NH_4.OH$, znajdujących się w wodnym roztworze amonjaku: $NH_3.aq$, a więc w myśl kolejnych reakcyj:

$$NH_3.aq + H_2O \longrightarrow NH_4.OH.aq \longrightarrow NH_4^{\cdot} + OH'.$$

W związku z tym faktem stoi dalszy wniosek: przy coraz to dalej powiększanem rozcieńczeniu powinny wszystkie niezdysocjowane drobiny rozszczepić się na jony. Wtedy ustać musi dalsze wzmaganie się przewodnictwa jak w powyższem doświadczeniu. Skoro więc osiągnięta zostaje graniczna (maksymalna) wartość przewodnictwa, dysocjacja dobiega końca i staje się zupełna. Istotnie stwierdzić to można doświadczalnie, zauważyć należy jednak, że rozcieńczenie posuwać należy w tym celu bardzo daleko, niekiedy do 0·0001 stężenia normalnego.

3. *Oznaczenie stopnia dysocjacji.* — Podobnie jak przewodnictwo i inne cechy roztworu też zmieniają się w związku z postępem dysocjacji przy rozcieńczaniu elektrolitów, a więc stosunkowy przyrost ciśnienia osmotycznego, a co za tem idzie: stosunkowe obniżenie prężności pary roztworu, stosunkowe obniżenie punktu krzepnięcia, podwyższenie punktu wrzenia i t. d. (p. w. 64). Wszystkie te własności mogą służyć do ilościowego określenia stopnia dysocjacji roztworu każdorazowego stężenia. Ten stopień dysocjacji — oznaczamy go zwykłą literą $\alpha$ — określa się liczbowym stosunkiem pomiędzy ilością drobin zdysocjowanych a całkowitą ilością pierwotnych drobin elektrolitu, wprowadzonych do roztworu. A więc np. dla $KCl\ aq$, dysocjującego się według równania:

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$$

stopień dysocjacji wyrazi się jako iloraz:

$$\alpha = \frac{\textit{Ilość zdysocjow. drobin } KCl}{\textit{Ilość wszystkich drobin } KCl}.$$

Stosunek ten najłatwiej oznacza się przez pomiar przewodnictwa elektrycznego roztworów, mianowicie przez: — 1) zmierzenie każdorazowego przewodnictwa równoważnikowego $\lambda_\varphi$, tj. przewodnictwa jakie wykazuje 1 *gr.równ.* elektrolitu w rozcieńczeniu $\varphi$ $cm^3$, — 2) oznaczenie granicznego przewodnictwa tego $\lambda_\infty$, tj. przewodnictwa maksymalnego, jakie się osiąga przy teoretycznie nieskończenie wielkim rozcieńczeniu $\varphi = \infty$, praktycznie zaś daleko wcześniej. — Wtedy zachodzi pomiędzy wielkościami $\alpha$, $\alpha_\varphi$ i $\lambda_\infty$ związek:

$$\alpha = \frac{\lambda_\varphi}{\lambda_\infty},$$

albowiem dla każdorazowego rozcieńczenia $\varphi$ mamy przewodnictwo $\lambda_\varphi$ przy stopniu dysocjacji mniejszym od 1, tj. dla $\alpha < 1$, zaś dla końcowego rozcieńczenia $\varphi = \infty$ przy dysocjacji $\alpha = 1$ osiąga się

graniczną wartość przewodnictwa $\lambda_\infty$. Mamy więc następującą proporcję: $\alpha : 1 = \lambda_\varphi : \lambda_\infty$, skąd $\alpha = \lambda_\varphi : \lambda_\infty$.

Załączona Tab. XII podaje stopnie dysocjacji najpospolitszych elektrolitów w ich $^1/_{10}$-*norm.* roztworach. Widzimy z niej: — 1) Zarówno w kwasach jak i zasadach istnieją ogromne różnice w stopniach dysocjacji jednakowo stężonych roztworów, mniejsze natomiast w solach. — 2) Do najbardziej zdysocjowanych kwasów i zasad $\alpha = 0{\cdot}8 - 0{\cdot}9$ należą właśnie te kwasy i zasady, które znane są jako mocne kwasy, np. $HCl$, $HNO_3$, i mocne zasady, np. $KOH$, $NaOH$, $Ba(OH)_2$, natomiast do najmniej zdysocjowanych — najsłabsze, np. kw. węglowy $H_2CO_3$, borowy $H_3BO_3$, i t. d. Tak więc np. $^1/_{10}$-*n.* kw. $HCl$ jest w 91% rozszczepiony na jony, natomiast $^1/_{10}$-*n* kw. octowy $CH_3COOH$ tylko w 1·3%, a najsłabszy z kwasów kw. cyjanowodorowy $HCN$ jeszcze mniej, bo tylko ok. 0·01%.

**Tab. XII. — Stopnie dysocjacji elektrolitów**
w $^1/_{10}$-*n* roztworach.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *Kwasy:* | | | |
| Azotowy: | $H.NO_3$ | 0·92 | Fosforowy: | $H.H_2PO_4$ | 0·26 |
| „ stęż. | 62% | 0·096 | Octowy: | $H.CH_3CO_2$ | 0·013 |
| Chlorowodor: | $H.Cl$ | 0·91 | Węglowy: | $H.HCO_3$ | 0·0017 |
| „ stęż. | 35% | 0·136 | Siarkowod: | $H.HS$ | 0·0007 |
| Siarkowy: | $H.HSO_4$ | 0·58 | Borowy: | $H.H_2BO_3$ | 0·0001 |
| „ stęż. | 95% | 0·01 | Cyjanowod: | $H.CN$ | 0·0001 |
| | | *Zasady (Wodorotlenki):* | | | |
| Potasowy: | $K.OH$ | 0·89 | Wapniowy: | $Ca.(OH)_2$ | 0·80 |
| Sodowy: | $Na.OH$ | 0·84 | Litowy: | $Li.OH$ | 0·63 |
| Barowy: | $Ba.(OH)_2$ | 0·80 | Amonowy: | $NH_4.OH$ | 0·013 |
| | | Woda $H.OH$ . . . 0·0000001 | | | |
| | | *Sole:* | | | |
| Chlorek: | $K.Cl$ | 0·86 | Chlorek: | $Na.Cl$ | 0·84 |
| Azotan: | $K.NO_3$ | 0·83 | Azotan: | $Na.NO_3$ | 0·83 |
| Octan: | $K.CH_3CO_2$ | 0·85 | Octan: | $Na.CH_3CO_2$ | 0·78 |
| Siarczan: | $K.HSO_4$ | 0·71 | Siarczan: | $Na.HSO_4$ | 0·69 |
| Węglan: | $K.HCO_3$ | 0·70 | Chlorek: | $Ba.Cl_2$ | 0·76 |
| Chlorek: | $NH_4.Cl$ | 0·85 | Siarczan: | $Cu.SO_4$ | 0·38 |
| Chlorek: | $Hg.Cl_2$ | 0·01 | Azotan: | $Ag.NO_3$ | 0·81 |

*Uwaga.* — We wzorach chemicznych tej tablicy są kropką od siebie oddzielone te części, na które drobina rozpada się przy dysocjacji, np. $H.HCO_3$ oznacza skład obu jonów kwasu węglowego: $H_2CO_3 \longrightarrow H^{\cdot} + HCO_3'$.

4. *Stopień dysocjacji wody.* — Bardzo dokładne pomiary wykazały, że nawet chemicznie najczystsza woda jest również w minimalnym stopniu zdysocjowana na jony:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Stężenie jonów wody: $[H^{\cdot}] = [OH']$, określone doświadczalnie różnemi metodami dla chemicznie najczystszej wody daje zgodnie:

$$t = 18^0: [OH'] = [H^{\cdot}] = 0{\cdot}8.10^{-7}$$
$$t = 25^0: \quad „ \quad\quad „ \quad = 1{\cdot}1.10^{-7}$$

Oczywista jest ono niezależne od ilości (objętości) wody, lecz widoczna w znacznym stopniu zależne od temperatury.

Stąd stopień dysocjacji $H_2O$ oblicza się jako: $\alpha = 1 \times 10^{-7}$, tj: 0·0000001, czyli ok. 0·00001%. Znaczy to, że na 10000000 $l$ wody zaledwie 1 *grdrob*, tj. 18 gramów, bytuje w niej w postaci swych jonów: wodorowego $H^{\cdot}$ w ilości 1 $g$ oraz wodorotlenowego $OH'$ w ilości 17 $g$, przeważną większość zaś stanowią niezdysocjowane drobiny $H_2O$.

**4. Reakcje jonowe a prawo działania mas.** — Prawo działania mas, którego sformułowanie podaliśmy już poprzednio (str. 121) w jego ogólnej treści, jest prawem obejmującem reakcje wszelkiego typu i wszelkiego rodzaju, musi więc mieć zastosowanie i do równowagi między jonami a ich macierzystemi drobinami. Dla każdego elektrolitu stan równowagi tej może być przeto przedstawiony odpowiednim wzorem, np. dla równowag:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl', \qquad CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

następującemi wzorami:

$$K_{NaCl} = \frac{[Na^{\cdot}] \times [Cl']}{[NaCl]}, \qquad K_{CuSO_4} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \times [SO_4'']}{[CuSO_4]},$$

gdzie pod znakami chemicznemi, ujętemi w klamry, np. $[SO_4'']$, rozumiemy liczby, odpowiadające każdorazowemu stężeniu odpowiednich *gr.-drobin* lub *gr.-jonów*. Wartości szczegółowe, otrzymane z tych wzorów, są to stałe dysocjacji $K$, niezależne od każdorazowych stężeń, a zależne jedynie od natury elektrolitu i dla danego elektrolitu niezmienne w stałej temperaturze. — Pozornie zdawaćby się mogło, iż skoro dysocjacja elektrolitu rośnie z rozcieńczeniem i ostatecznie w rozcieńczeniu bardzo wielkiem ($\varphi = \infty$) doprowadza do prawie zupełnego zdysocjowania drobin obojętnych na jony, licznik wyrazu $K$ musi rosnąć, a mianownik maleć, a więc wartość $K$ rosnąć. Tak nie jest jednak i być nie może, jeśli się zważy, że wraz z rozcieńczeniem, aczkolwiek wzrasta całkowita ilość jonów (p. w. str. 191, doświadczenie z $NH_4.OH$), a maleje całkowita ilość drobin niezdysocjowanych, to jednak w odniesieniu do 1 objętości stosunek między ilością jonów a ilością drobin niezdysocjowanych pozostanie ten sam. W wyrażeniach na $K$ liczby $[Na^{\cdot}]$, $[Cl']$, $[NaCl]$ i t. d. reprezentują właśnie nie całkowite ilości drobin lub jonów w całym roztworze, ale tylko stężenia, więc ilości tych drobin w 1 objętości.

To wszystko staje się odrazu widoczne, jeżeli w wyrażenie stałej dysocjacji $K$ podstawimy wartości poszczególnych stężeń tak, jak się one obliczają ze stopnia dysocjacji $\alpha$ i rozcieńczenia $\varphi$. Istotnie, jeśli $\varphi$ jest rozcieńczeniem, tj. ilością $cm^3$, zawierającą 1 *gramodrobinę* elektrolitu, to widoczna, np. z równania: $NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$, że 1 *grdr. NaCl* przez częściowe zdysocjowanie wytwarza $\alpha$ *grdr.* $Na^{\cdot}$ i $\alpha$ *grdrob.* $Cl'$, pozostaje zaś $(1-\alpha)$ *grdrob. NaCl*. Po przerachowaniu na 1 $cm^3$ objętości otrzymamy odpowiednie stężenia:

$$[NaCl] = \frac{(1-\alpha)}{\varphi}, \qquad [Na^{\cdot}] = \frac{\alpha}{\varphi}, \qquad [Cl'] = \frac{\alpha}{\varphi},$$

co po podstawieniu w powyższem wyrażeniu na $K$ daje wynik:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,\varphi}.$$

Z wyrażenia tego czytamy odrazu: — 1) Ze wzostem $\alpha$ przez powiększenie rozcieńczenia $\varphi$ rośnie $\alpha^2$ w liczniku, w mianowniku zaś $(1-\alpha)$ maleje, zato wzrasta czynnik $\varphi$; ostatecznie wartość ułamka w rzeczywistości pozostaje bez zmiany. — 2) Przy równych rozcieńczeniach $\varphi$ dla różnych elektrolitów wartość $K$ będzie tem większa, im stopień dysocjacji $\alpha$ będzie większy. — Innemi słowy: elektrolity o większym stopniu dysocjacji $\alpha$ wykazują większą wartość stałej dysocjacji $K$.

Znajomość liczbowych wartości $K$ jest pierwszorzędnego znaczenia dla zrozumienia wielu właściwości elektrolitów. Przekonać się o tem można z rozważania kilku następujących kwestyj.

1. *Względna moc kwasów lub zasad.* — Moc jakiegokolwiek roztworu kwasu lub zasady zależy wyłącznie od stężenia jonów $H^{\cdot}$ lub $OH'$. Np. bezwodny, skroplony $HCl$ nie jest kwasem, w rozcieńczeniu zaś np. $^1/_{10}$ $n$. jest to kwas bardzo silny, bo jest w rozcieńczeniu tem aż do 91% zdysocjowany na jony. Ten stopień dysocjacji może osiągnąć np. i słaby kwas octowy, jednak tylko w bardzo znacznem rozcieńczeniu, wtedy atoli koncentracja jonów będzie bardzo nieznaczna. Stała dysocjacji $K$ nie zależy jednak od rozcieńczenia. Dla kwasów lub zasad reprezentuje ona ich względną moc.

**Tab. XIII. — Stałe dysocjacji słabych elektrolitów.**

| Elektrolit | Wzór | Stała dysocjacji $K$ |
|---|---|---|
| Kw. trójchlorooctowy . . . | $CCl_3COO.H$ | $3{\cdot}5\times10^{-1}$ |
| Kw. siarkawy . . . . . | $H.HSO_3$ | $1{\cdot}7\times10^{-2}$ |
| Kw. mrówkowy . . . . | $HCOO.H$ | $2{\cdot}1\times10^{-4}$ |
| Kw. octowy . . . . . | $CH_3COO.H$ | $1{\cdot}3\times10^{-5}$ |
| Chlorek srebra . . . . | $Al.gC$ | $1{\cdot}1\times10^{-5}$ |
| Wodorotlenek amonu . . . | $NH_4.OH$ | $2{\cdot}3\times10^{-6}$ |
| Kw. węglowy . . . . . | $H.HCO_3$ | $3{\cdot}0\times10^{-7}$ |
| Kw. siarkowodorowy . . . | $H.HS$ | $6{\cdot}0\times10^{-8}$ |
| Kw. cyjanowodorowy . . . | $H.CN$ | $7{\cdot}2\times10^{-10}$ |
| Woda . . . . . | $H.OH$ | $1{\cdot}1\times10^{-14}$ |

2. *Kiedy reakcja ma przebieg zupełny i dlaczego reakcje jonowe mają tę własność.* — Wiemy już, że reakcja zobojętnienia kwasu zasadą należy właśnie do tej kategorji. Z równania ogólnego, np. dla reakcji:

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

wcale nie wynika, dlaczego przebieg jej ma być zupełny, żaden bowiem produkt nie opuszcza środowiska reakcji. Rozpatrując natomiast reakcję tę, jako reakcję jonową, co można uwidocznić sposobem napisania:

$$\begin{matrix} H.Cl \\ + \\ Na.OH \end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix} Na^{\cdot} & & OH' \\ & + & \\ H^{\cdot} & & Cl' \end{matrix}\right] \rightleftarrows \begin{matrix} H.OH \\ + \\ Na.Cl, \end{matrix}$$

wnioskujemy, iż z 2 możliwych połączeń jonu $H^{\cdot}$ z $Cl'$ lub z $OH'$, albo z 2 możliwych połączeń jonu $OH'$ z $H^{\cdot}$ lub z $Na^{\cdot}$, to połączenie wytworzy się w większości, którego stała dysocjacji $K$ jest najmniejsza. Otóż w danym przypadku połączenie $H.OH$ ma najmniejszą i to w przeważającym stopniu wartość stałej $K$. Jony więc $H^{\cdot}$ i $OH'$ muszą być zużyte na wytworzenie niezdysocjowanych drobin $H_2O$ prawie doszczętnie, a za tem idzie niemożność powstrzymania drobin $HCl$ i $NaOH$ od dalszego zupełnego zdysocjowania, albowiem dla obu tych połączeń wartości ich stałych dysocjacyj $K_{HCl}$ i $K_{NaOH}$:

$$K_{HCl} = \frac{[H^{\cdot}] \times [Cl']}{[HCl]}, \qquad K_{NaOH} = \frac{[Na^{\cdot}] \times [OH']}{[NaOH]}$$

przez zmniejszenie się stężenia jonów $[H^{\cdot}]$ w pierwszem, a stężenie jonów $[OH']$ w drugiem, mogą zachować swe stałe tylko wtedy, gdy w tym samym stopniu zmniejszy się w nich stężenie obojętnych elektrycznie drobin $[HCl]$ i $[NaOH]$. Może się to stać tylko przez coraz dalszy proces dysocjacji. Ostatecznie więc drobiny $HCl$ i $NaOH$ prawie doszczętnie — praktycznie biorąc zupełnie — znikną w tym roztworze.

Gdybyśmy natomiast z tego punktu widzenia rozpatrzyli działanie kwasu na sól, a więc np. reakcję:

$$HCl + NaNO_3 \rightleftarrows NaCl + HNO_3,$$

to odrazu będzie widoczne, że nie może ona przesunąć się zupełnie w jedną lub drugą stronę, gdyż żadne z tych połączeń nie wyróżnia się od reszty swą wartością $K$ (stałej dysocjacji). — Analogicznie jak reakcja neutralizacji, tłumaczą się też wszystkie reakcje strącania, np. wymieniona już poprzednio (str. 187) reakcja strącania $AgCl$ z roztworów $AgNO_3$ przez jakikolwiek rozpuszczalny chlorek:

$$Ag.NO_3 + Na.Cl \rightleftarrows Na.NO_3 + Ag.Cl\ (\downarrow).$$

Z 4 gatunków jonów w grę tu wchodzących, jony $Ag^{\cdot}$ z jonami $Cl'$ wytwarzają połączenie $AgCl$, które jest prawie nierozpuszczalne, przeto zużycie tych jonów i wydalenie ($\downarrow$) z roztworu w postaci drobin $AgCl$ musi postępować dotąd, aż osiągnięta zostanie granica rozpuszczalności $AgCl$, która jest bardzo mała: $c = 1 \times 10^{-5}$ *mol.* w 1 *l.*

Wskutek tego drobiny macierzyste tych jonów, tj. $AgNO_3$ i $NaCl$, muszą ulec coraz to dalszej dysocjacji i prawie doszczętnie zniknąć. Wynik więc całej przemiany polega ostatecznie na jonowej reakcji:

$$Ag^{\cdot} + Cl' \longrightarrow AgCl.$$

3. *Teorja indykatorów.* — Świetnym przykładem zastosowania prawa działania mas do reakcyj jonowych jest działanie kwasów i zasad na pewne barwniki, t. zw. indykatory. Już poprzednio była mowa o tem (p. w. str. 175), że nawet bardzo mała ilość wolnego kwasu lub wolnej zasady w związkach tych wywołuje momentalne zmiany zabarwienia. Tu należą używane najczęściej jako wskaźniki: metyloranż, fenolftaleina, czerwień kongo, lakmus. Wszystkie one należą do kategorji elektrolitów o bardzo małej wartości stałej $K$ dysocjacji. Dla wyjaśnienia ich działania rozpatrzmy zachowanie się metyloranżu i fenolftaleiny.

1) Metyloranż jest to skomplikowany związek organiczny w osnowie którego znajduje się azobenzol o budowie:

$$[N(CH_3)_2 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . SO_3]' . H^{\cdot}.$$

Należy on do kategorji t. zw. kwasów sulfonowych. Część zawarta w klamrach stanowi anjon (oznaczmy ją krótko przez $R'$) i ma kolor złotożółty, natomiast niezdysocjowane drobiny $R.H$ dają w roztworach zabarwienie czerwone. W rozczynie wodnym istnieć będzie równowaga:

$$\underset{\text{czerwony}}{R.H} \rightleftarrows H^{\cdot} + \underset{\text{żółty}}{R'}.$$

Roztwór wodny metyloranżu wykazuje barwę czerwoną, w miarę jednak posuwanego coraz dalej rozcieńczenia staje się bardziej żółtym wskutek wzrostu dysocjacji i co za tem idzie, wzrostu stężenia jonów $R'$ (Doświadczenie!). — Zachowanie się to jest analogiczne do barwnych roztworów tak wybitnych elektrolitów, jak np. $CoCl_2$. Ten chlorek kobaltu (pozbawiony wody krystalizacyjnej) daje roztwór niebieski w stężonych rozczynach, przy rozcieńczeniu zaś różowieje, przyjmując barwę swego katjonu, w myśl równania:

$$\underset{\text{niebieski}}{Co . Cl_2} \rightleftarrows \underset{\text{różowy}}{Co^{\cdot\cdot}} + 2\, Cl'.$$

Za dodaniem do roztworu metyloranżu kropli jakiegokolwiek kwasu, barwa staje się intensywnie czerwona. Wystarczy do tego minimalna ilość kwasu. Natomiast nieznaczna ilość zasady zmienia barwę na kolor intensywnie żóły. Nietrudno to przewidzieć. Dodając kwasu, wprowadzamy nadmiar jonów $H^{\cdot}$, wskutek czego dysocjacja drobin indykatora musi być cofnięta. Wprowadzając natomiast wolną zasadę, działamy jonami $OH'$, które niszczą jony $H^{\cdot}$, a więc dysocjacja drobin wskaźnika głębiej posunąć się musi. — Im stopień własnej dysocjacji indykatora jest mniejszy (a więc mniejsza jego stała dysocjacji $K$), tem indykator będzie czulszy, inaczej bowiem mała nadwyżka kwasu lub zasady nie wywołałaby pożądanego efektu.

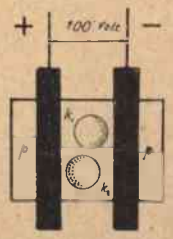
2) Fenolftaleina jest również organicznym związkiem składu $C_{14}H_{10}O_4$, o charakterze nadzwyczaj słabego kwasu. Jej drobiny niezdysocjowane są bezbarwne, anjony — czerwone:

$$\underset{\text{bezbarwny}}{C_{14}H_9O_4.H} \rightleftarrows H^{\cdot} + \underset{\text{czerwony}}{C_{14}H_9O_4'}$$

Ta dysocjacja w rozczynie obojętnym jest znikomo mała, za dodaniem kwasu $(H^{\cdot})$ jeszcze bardziej cofnięta, więc zabarwienia niema. Za dodaniem zasady $(OH')$, która wiąże jony $H^{\cdot}$, przeciwnie wytworzyć się musi zwiększona ilość anjonów $C_{14}H_9O_4'$: występuje zabarwienie czerwone.

## 3. Koloidalne jony i ich pochodzenie.

**I. Zjawiska elektroforezy.** — Gdy roztwór koloidalny wstawiony zostanie w silne pole elektryczne, np. pomiędzy dwiema przeciwnie naładowanemi okładkami kondensatora, — wtedy w roztworze tym obserwować można powolne lecz nie mniej widoczne przesuwanie się cząstek zawiesiny koloidalnej ku jednemu z biegunów. — Sprawdzić to można w następujący prosty sposób. Pomiędzy ustawionemi do siebie równolegle w nieznacznej odległości $(1 - 2\ cm)$ sztywnemi drutami, jak na Rys. 67, złączonemi z przeciwnemi biegunami baterji akumulatorów $E = 100—120\ Volt$, rozpinamy poziomo pasek zwilżonego destylowaną wodą papieru pergaminowego *pp*. — Na papier ten wpuszczamy krople $k_1$, $k_2$ badanego roztworu koloidalnego, np. $As_2S_3$, albo $Fe(OH)_3$. Cząstki zawiesiny koloidalnej, zawarte w tych kroplach, zbierają się wtedy na ich brzegach, zwróconych ku + albo ku — biegunowi. Obserwować to można z łatwością pod mikroskopem. — Cząstki więc koloidalne, podobnie jak naelektryzowane kulki bzowe pomiędzy różnoimiennemi płytami naelektryzowanego kondensatora, są odpychane z jednej strony, a przyciągane z drugiej. — Z kierunku ich przesunięcia w polu elektrycznem, określamy doświadczalnie rodzaj ich naboju. Stwierdzono w ten sposób:




Rys. 67. Elektroforeza obserwowana z góry pod mikroskopem w kroplach koloidalnych zawiesin na przezroczystym pergaminowym papierze: koloidalne cząstki w kropli $k_1$ mają nabój +, w kropli $k_2$ nabój —, co wynika z kierunku ich przesunięcia.

1) *Ujemnie naelektryzowanemi* są zole: metali (np. *Au*, *Pt*, *Ag*, *Hg*); dalej zole siarki i siarczków (np. $As_2S_3$, $SnS_2$); bezwodniki kwasowe (np. $SiO_2$), a z organicznych ciał zole: żywic, gumy, tłuszczów oraz kwaśne barwiki.

2) *Dodatnio naelektryzowanemi* są natomiast zole: tlenki i wodorotlenki nieszlachetnych metali, np. $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ a z organicznych — zasadowe barwiki.

3) Wreszcie istnieją zole, które wykazują *zmienny rodzaj ładunku*, a to w zależności, czy znajdują się w kwaśnym, czy zasadowym roztworze, a mianowicie w obecności jonów $H^{\cdot}$ sole tych koloidów są dodatnie, a w obecności jonów $OH'$ — ujemne. Tu na-

leżą zole niektórych wodorotlenków, np. $Al(OH)_3$, a z koloidów organicznych białka.

Z powyższego wynika, że cząstki koloidalne są cząstkami naelektryzowanemi, jak zwykłe jony. Czy należy więc je uważać za „jony koloidalne“ a ich powstawanie przypisywać wyłącznie elektrolitycznej dysocjacji? — Odpowiedź na to pytanie zawiera się w treści ustępu następnego.

**2. Pochodzenie ładunku elektrycznego cząstek koloidalnych.** — Rozróżniać tu należy co najmniej dwie możliwości, złączone z wielkością drobin, z których się składają koloidalne cząstki i z ich chemicznym składem. — Przedewszystkiem jednak należy omówić dokładniej zjawisko adsorbcji, jako takie, które dotyczy ogólnie układów niejednorodnych, a takiemi są właśnie roztwory koloidalne.

1. *Adsorbcja.* — O adsorbcji przygodnie mówiliśmy wtedy (p. str. 78), gdy rozważaliśmy przyczynę pęcznienia żelów, sprowadzając to zjawisko do wytwarzania się bliżej nieokreślonego związku pomiędzy cząstkami żelu a cząstkami wody. Adsorbcja jest atoli zjawiskiem bardziej ogólnem a nawet bardzo ogólnem, zachodzi bowiem nietylko pomiędzy cząstkami koloidalnych żelów i wodą, lecz wogóle występuje wszędzie tam, gdzie istnieje graniczna powierzchnia oddzielająca dwie jakiekolwiek fazy, wytworzone przez odmienne składniki, np. na powierzchni proszku węgla lub krzemionki w zetknięciu tych ciał z rozmaitemi parami, lub z roztworami.

Adsorbcja polega na skupieniu na powierzchni ciała adsorbującego *A* (np. proszku węgla) drobin ciała adsorbowanego *B* (np. par benzyn lub chloru z powietrza). — Z widocznym, a nawet niekiedy z bardzo znacznym efektem występuje zjawisko adsorbcji tam, gdzie graniczna powierzchnia, rozdzielająca obie fazy, jest wielka w stosunku do ilości materjału, tworzącego fazę adsorbenta *A*, a więc na powierzchni sproszkowanych silnie ciał stałych, lub rozpylonych cieczy i t. p. — Skłóćmy np. zabarwiony słabo indygiem, lub karminem roztwór wodny z proszkiem węgla drzewnego — a roztwór ten odbarwi się prawie zupełnie. Barwik zostanie zabrany przez węgiel. — Na powierzchni więc adsorbenta *A* tworzy się skupienie z drobin adsorbtywu *B*, podobnie jak na biegunie magnesu, gdy go zanurzymy w sproszkowane żelazo lub nikiel, utrzyma się przyciągnięta przez magnes mniejsza lub większa ilość tych ciał. — To skupienie drobin adsorbtywu *B* na powierzchni materjału adsorbenta *A* — nie jest związkiem chemicznym, bo skupienie *B*|*A* — nie jest ani ciałem jednorodnem, ani ilościowo nie odpowiada prawu stosunków stałych lub wielekrotnych (p. str. 106).

Musi być jednak jakieś źródło energji, które związki adsorbcyjne wytwarza. — Jest nim wolna energja granicznej powierzchni, analogiczna do tej, która wytwarza napięcie powierzchniowe w cieczach (p. str. 44). Gdy energja powierz-

chniowa cieczy jest wielka, jak u wody lub rtęci, najdrobniejsze nawet kropelki tych cieczy zlewają się ze sobą, by powstała stąd możliwie mała powierzchnia wolna. Gdy energja ta jest mała, jak w wodzie mydlanej, z kropli tej cieczy wytwarza się łatwo duża jej bańka. — Działająca na granicy 2 faz dwu odmiennych ciał $A$ i $B$ wolna energja powierzchni granicznej dąży do wytworzenia takiej powierzchni granicznej, by jej energja spadła do możliwie najmniejszej, a to stać się może wtedy, gdy cząstki ciała zadsorbowanego $B$ pokryją sobą całkowicie powierzchnię ciała $A$, i wytworzą nową powierzchnię o mniejszej energji granicznej. — Miarę tej energji adsorbcyjnej, zwanej też p o t e n c j a ł e m a d s o r b c y j n y m, może być ilość ciepła, wydzielonego przez adsorbcję, jako rownoważnik pracy, wykonanej przez przyciągnienie ciała zadsorbowanego przez adsorbent.

2. *Koloidy, których zole złożone są z jonów-olbrzymów.* — Należą tu np. zole skrobi, białka. Są to związki nieraz bardzo skomplikowanego składu chemicznego i bardzo wielkiego ciężaru drobinowego, jak np. dla skrobi, gdzie $M =$ ok. 1500, lub dla różnych białek $M = 15000 - 30000$. — Pojedyncze drobiny takich związków są więc już same o l b r z y m a m i w porównaniu do drobin pospolitych elektrolitów, np. $NaCl$ o $M = 58{\cdot}5$, lub $CuSO_4$ o $M = 159{\cdot}6$, albo $Hg(NO_3)_2$ o $M = 324$ i t. p. Rozmiary tych drobin - olbrzymów dochodzą bowiem do wielkości cząstek koloidalnych o średnicy: $2r > 1 - 250\ \mu\mu = 10^{-7} - 2{\cdot}5 \times 10^{-5}\ cm$ (p. str. 73), gdy rozmiary zwykłych drobin wynoszą: $2r > 0{\cdot}1\ \mu\mu = 10^{-8} - 10^{-7}\ cm$ (p. str. 112 lub 149). Nadto jest rzeczą udowodnioną, że te olbrzymie drobiny mogą mieć charakter kwasów, lub zasad, jak np. białka. Białka bowiem jako aminokwasy — wytwarzają połączenia zarówno z zasadami jak i kwasami (p. Chemja Org.). Drobiny więc białek napewno, choć w minimalnym stopniu dysocjują z odszczepieniem jonów $H^{\cdot}$, a także jonów $OH'$. A więc są e l e k t r o l i t a m i „o b o j n a c z e m i". Kierunek ich dysocjacji może więc być dwojaki w myśl wzorów:

$$\underset{\text{kation białka}}{[R.NH_3.COOH]^{\cdot}} + OH' \rightleftarrows \underset{\text{obojętna drobina białka}}{(R.NH_3.OH.COOH)_x} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{anjon białka}}{[R.NH\ OH.COO]'} + [H]^{\cdot}$$

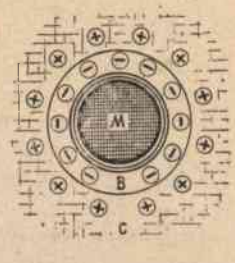
Odszczepienie jonów $H^{\cdot}$ lub $OH'$ wobec małej ich masy tylko minimalnie zaważyć może na wielkości masy powstałych jonów białka wobec ogromu niezdysocjowanej drobiny tegoż.

A więc k o l o i d a l n e z o l e b i a ł k a swój ładunek elektryczny zawdzięczają zwykłej dysocjacji elektrolitycznej ich drobin — s ą t o j o n y o l b r z y m y. — Tak samo jak dla białek, tłumaczy się pochodzenie ładunku elektrycznego dla wielu innych zolów, jakie tworzą np. różne b a r w i k i o r g a n i c z n e o bardzo znacznym ciężarze drobinowym.

3. *Koloidy, których zole stanowią niejednorodne jony złożone (micelle).* — Tu należą przedewszystkiem zole koloidów nieor-

ganicznych, jak np. koloidalne metale (*Au, Ag, Pt*), siarczki np. ($As_2S_3$) wodorotlenki, np. $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ i t. p. — Doświadczenie stwierdza, że koloidalne zole takich ciał o tyle tylko utrzymują się w stanie roztworu, o ile rozpuszczalnik, np. woda, zawiera w sobie większe lub mniejsze ilości jakiegoś zwykłego elektrolitu, np. *HCl*. Przy zupełnem usunięciu z roztworu jonów elektrolitu, np. przy pomocy dializy (p. str. 66) cząstki koloidalne, tworzące z wodą układ koloidalny tracą zdolność przewodzenia prądu (elektroforezy), rozładowują się przeto, a jednocześnie powoli opadają jako żele. — Również faktem jest, że nie można wytworzyć koloidalnego roztworu złota metodą katodowego rozpylania (p. str. 75) w środowisku chemicznie czystej (dystylowanej) wody: do tego konieczna jest obecność drobnych ilości zwykłego elektrolitu w roztworze, np. $NH_4.OH$, $K_2CO_3$ i t. p. — Stwierdzamy przeto, że obecność pewnych ilości elektrolitu w roztworze jest nieodzownym warunkiem: — 1) trwałości znajdującego się z nim jednocześnie zolu i łącznie z tem — 2) obecności naboju elektrycznego na cząstkach tegoż.

Stąd wypływa wniosek: koloidalne zole metali lub wogóle zole złożone ze skupień drobin chemicznych, niezdolnych jako takie do dysocjacji elektrolitycznej, swój ładunek elektryczny zawdzięczają jedynie jonom elektrolitu, obecnego jednocześnie w roztworze. Jak się to stać może? — Najprostsze wytłumaczenie tego faktu — znajdujemy w omówionych powyżej zjawiskach adsorbcji.




Rys. 68. Schemat micelli (koloidalnego jonu) o ujemnym naboju: *A* — jądro koloidalne: *B* — zadsorbowana przezeń warstewka cieczy z przewagą ujemnych jonów elektrolitu: *C* — pierścień (sfera) jonów dodatnich w otaczającym micellę roztworze.

Skoro adsorbcja jest zjawiskiem ogólnem, występującem zawsze na granicznej powierzchni 2-fazowego i conajmniej 2-składnikowego układu, przeto musi ona mieć również miejsce na powierzchni cząstek koloidalnych, będących w roztworze, i być tem większa, im stopień ich rozdrobienia (p. str. 71) jest większy. Cząstka zolu koloidalnego, będąca w roztworze, zawierającym zwykłe jony jakiegoś elektrolitu, może więc te jony adsorbować, a więc ściągać je na swą powierzchnię. Z dwu różnoimiennych jonów, będących zawsze w równoważnej elektrycznie ilości w roztworze elektrolitu, cząstka koloidalna ściągać może jony jednego rodzaju silniej, niż drugiego. — W wyniku tego działania nastąpi na powierzchni cząstki koloidalnej nierównomierne skupienie jonów dodatnich i ujemnych, a więc jednych z nich w przewadze. — Cząstka koloidalna będzie więc temi zadsorbowanemi jonami oblepiona. Powstanie stąd utwór, złożony z pierwotnej koloidalnej cząstki wraz z zewnętrzną przywartą do niej warstewką cieczy, zawierającą w zagęszczeniu oba rodzaje jonów, lecz jeden z nich w przewadze. Całość będzie więc wykazywała pewien nabój elektryczny: dodatni albo ujemny. Jest to więc samodzielnie bytująca w roztworze cząstka koloidalna, opatrzona nabojem elektrycznym, a więc

jon koloidalny (p. Rys. 68). — Z powyższego wynika, że w porównaniu do zwykłych jonów elektrolitów, jon koloidalny wyróżnia się: — 1) niejednorodnością swej budowy; — 2) zmiennością naboju elektrycznego w stosunku do swej masy. — Tego rodzaju jony koloidalne, zwane inaczej „micellami", tworzą zole metali i wogóle wszelkie zole nietrwałych koloidów.

*Micelle* należy więc wyobrażać, jako utwór złożony: — 1) z jądra koloidalnego ciała *A*; — 2) z przywartej do niego (zadsorbowanej) warstewki cieczy *B* (wody), w której skupione są w przewadze jony jednego rodzaju (np. ujemne), pochodzące z elektrolitu obecnego w roztworze; — 3) z zewnętrznego pierścienia *C* przeciwnych jonów tegoż elektrolitu, znajdujących się tu w ilości równoważnej elektrycznie. — Całość przedstawia więc obraz, schematycznie ujęty rysunkiem 68.

**3. Teorja stabilizacji, wysalania i przeciwdziałania ochronnego.** — 1. *Stabilizacja, roztworów koloidalnych.* — Przez stabilizację roztworu koloidalnego rozumieć należy utrwalenie jego zolów w stanie tej samej wielkości cząstek, a więc pozbawianie możności przemiany ich w żele. — Układ koloidalny zawiera w sobie zawsze pewien zapas energji potencjalnej, którą jest energja granicznej powierzchni: zol / ciecz. — Energja ta, podobnie jak energja napięcia powierzchniowego, dąży zawsze do spadku, a więc do jaknajdalszego zmniejszenia wielkości tej granicznej powierzchni, czyli do łączenia się drobniejszych cząstek w coraz to większe. Działaniu temu przeciwstawia się odpychająca siła równoimiennych nabojów elektrycznych, któremi opatrzone są zazwyczaj cząstki koloidalne (np. micelle). — Zmniejszenie nabojów elektrycznych tych cząstek, pociągnąć za sobą musi zwiększenie możliwości ich skupiania się w większe agregaty. Tylko nieliczne hydrofilowe koloidy organiczne (p. str. 79), np. pewne rodzaje białek, oraz krzemionka koloidalna, są trwałemi koloidami, w bezelektrycznym stanie ich zolów. — A więc ostatecznie: trwałość (stabilizacja) roztworów koloidalnych polega na istnieniu nabojów elektrycznych ich cząstek.

2. *Wysalanie koloidów.* — Nazwą tą obejmujemy zjawisko koagulacji (p. str. 76), tj. przemiany zolów w żele pod wpływem dodanej do roztworu soli, wogóle elektrolitu. Szczególniej czułemi na wysalanie są wymienione wyżej koloidy hydrofobowe (str. 79), które strącają się (koagulują) za dodaniem do roztworu nawet drobnej ilości elektrolitu, np. zole: złota *Au*, siarczku arsenu $As_2S_3$ i t. p, dla których liczby koagulacji $\gamma$, tj. ilości *millimolów* strącającego elektrolitu, np. *NaCl*, *HCl* itp, wynoszą na 1 *l* roztworu:

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Au* zol . . | $\gamma = 51$ *m.mol. NaCl*; | 31 *m.mol. HCl*; | 0·65 *m.mol.* $CaCl_2$ |
| $As_2S_3$ zol . | $\gamma = 24$ „ *NaCl*; | 5·5 „ *HCl*; | 0·41 „ $CaCl_2$ |

Działanie wysalającego elektrolitu polega na konkurencji pomiędzy jego obu rodzajami jonów w zadsorbowanej warstewce micelli, przez co może być zmniejszona zawartość w niej jonu, znajdującego się w przewadze i określającego rodzaj naboju micelli. — Całkowity przeto nabój micelli zmniejszy się i może być nawet doprowadzony do zera. To pozbawi koloidalne cząstki sił odpychających (elektrostatycznych), pozostaną zaś w nich siły energji powierzchniowej, tj. siły przyciągające cząstki koloidalne ku sobie. Nastąpi przeto zachwianie równowagi, a więc — koagulacja, tj. zamiana zolów w żele.

Stać się jednak może, że dodany w zwiększonej ilości elektrolit, wskutek nadmiernego zadsorbowania jonów tego rodzaju, które przedtem były w mniejszości, nietylko odciąży lub zobojętni pierwotny przeciwnego rodzaju nabój micelli, lecz wytworzy w jej powłoce ciekłej — nowy przeciwny nabój. Wtedy nastąpi przemiana jej ładunku, np. z ujemnego na dodatni lub odwrotnie, co oczywiście pociągnie za sobą odwrotne działanie: przemiany żelu w zol. Będzie to „peptyzujące“ działanie elektrolitu, czyli powrotne rozpuszczenie „ściętego“ przedtem koloidu (por. str. 75).

3. *Ochronne działanie.* — Doświadczenie stwierdza, że stabilizację koloidów nietrwałych, a więc posiadających własności starzenia się (p. str. 76), jakiemi są wyżej wymienione koloidy hydrofobowe (*Au*, *Ag*, *Pt*, $As_2S_3$ i t. p.) spowodować może nietylko obecność w ich roztworach odpowiedniej ilości różnych soli, lecz również i dodanie odpowiedniej drobnej ilości innego koloidu, przedewszystkiem z rodzaju koloidów trwałych, jakiemi są np. hydrofilowe koloidy organicznego pochodzenia: białka, gumy, dekstryna i t. p. — To stabilizujące działanie tych koloidów „ochraniaczy“ tłumaczyć należy tem, że pokrywają one sobą całą micellę koloidu nietrwałego i w ten sposób zabezpieczają ją od możności zmiany jej ładunku elektrycznego pod wpływem zewnętrznych czynników. Jako koloidy ochronne nadają się w szczególności koloidy hydrofilowe, tj. te, których cząstki względem rozczynnika (wody) wykazują wielką energję powierzchniową, a więc wybitną zdolność adsorbcyjną. Cząstki koloidu hydrofilowego w porównaniu do cząstek koloidu hydrofobowego są więc pokryte daleko grubszą zadsorbowaną warstewką wody, stąd zjawiska pęcznienia i galaretowienia koloidów hydrofilowych, stąd ich niezdolność do wysalania drobnemi ilościami elektrolitów.

XVI.

# Elektrochemiczne przemiany a ich energja

*(Elektrochemja).*

## 1. Prąd elektryczny i jego energja.

**I. Siła elektrobodzcza.** — 1) Doświadczenie stwierdza, że w rurce łączącej dwa zbiorniki z cieczą, o różnych jej poziomach $h_1$ i $h_2$, a dowolnych ilościach $Q_1$ i $Q_2$, powstaje prąd cieczy, skierowany od zbiornika o wyższym poziomie $h_2$ do zbiornika o poziomie niższym $h_1$. — Siła tego prądu cieczy $J$ jest tem większa, im różnica poziomów w obu połączonych naczyniach: $\Delta h = h_2 - h_1$ jest większa, a w miarę zmniejszania się tej różnicy poziomów staje się coraz mniejsza, by wreszcie przy wyrównaniu poziomów: $\Delta h = 0$, spaść do zera: $J = 0$. — Czynnikiem, warunkującym powstanie prądu, jest więc tu różnica poziomów cieczy $\Delta h$ w połączonych ze sobą naczyniach.

2) Pomiędzy dwoma roztworami $Q_1$ i $Q_2$, np. chlorku sodu, o różnem stężeniu $c_1$ i $c_2$, gdy sprowadzimy je do zetknięcia ze sobą tak, aby roztwór bardziej rozcieńczony $c_2$, znajdował się nad roztworem bardziej stężonym $c_1$, — przez powierzchnię odgraniczającą oba roztwory, tj. powierzchnię ich zetknięcia, przechodzi prąd cząstek ciała rozpuszczonego i to tem znaczniejszy (silniejszy), im różnica stężeń $\Delta c = c_1 - c_2$ jest większa. Siła tego koncentracyjnego prądu cząstek rozpuszczonych zanika z chwilą wyrównania się stężeń $c_1 = c_2$, tj. gdy $\Delta c = 0$. Warunkiem przyczynowym istnienia prądu koncentracyjnego są więc tu również nie ilości obu roztworów $Q_1$ i $Q_2$, lecz różnica w wielkości ich stężeń $\Delta c$.

3) Zupełnie podobnie jak z prądem cieczy lub prądem cząstek rozpuszczonych, albo też prądem ciepła pomiędzy dwoma nierównomiernie ogrzanemi (o różnicy temperatur $\Delta T$) zbiornikami ciepła — przedstawia się sprawa ruchu elektryczności. By mógł zaistnieć prąd elektryczny pomiędzy dwoma naelektryzowanemi ciałami $A$ i $B$, np. dwiema izolowanemi a naładowanemi ilością elektryczności $Q_1$ i $Q_2$ kulami metalowemi, przy połączeniu ich za pomocą materjału przewodzącego elektryczność, np. drutu metalowego, — niezbędnem jest, aby stopnie naelektryzowania tych ciał $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$, czyli napięcie ich ładunków elektrycznych były różne, tj. by istniała różnica $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, nierówna $\neq 0$. — Przyjęto oznaczać napięcie $\varepsilon$ naboju elektrycznego $Q$ — jako potencjał elektryczny naboju. A więc koniecznym warunkiem powstania prądu elektrycznego w przewodniku łączącym dwa naboje elektryczności — jest wyłącznie

różnica ich potencjałów: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, a nie różnica w ilościach elektryczności $Q_1$ i $Q_2$, tworzących te naboje. — Wielkość tej różnicy potencjałów $\Delta\varepsilon$ stanowi o sile prądu elektrycznego $J$. Stąd różnicę elektrycznych potencjałów $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ przyjęto nazywać siłą elektrobodzczą i oznaczać w krótkości symbolem $E$, a więc: $E = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

**2. Siła elektrobodzcza a siła prądu i opór.** — 1. *Siła prądu elektrycznego* (Definicja). — Miarą siły prądu cieczy jest ilość cieczy, która przepływa przez przekrój przewodnika (np. rury, koryta) w jednostkę czasu (np. w 1 *sec*, lub 1 *minutę* i t. d.) W analogiczny sposób określamy siłę prądu elektrycznego, a mianowicie: siłę prądu elektrycznego mierzymy ilością elektryczności, która przepływa przez przekrój przewodnika (np. drutu) w jednostkę czasu (1 *sec*). — Ilości cieczy mierzymy w jednostkach objętości, np. litrach, hektolitrach, lub w jednostkach masy (gramach, kilogramach); ilości elektryczności — w jednostkach elektrycznych.

Jednostkę elektryczności — w myśl elektrostatycznego prawa Coulomba — określamy jako taką jej ilość, która z oddalenia 1 *cm* odpycha równoimienną i równowielką jej ilość elektryczności z siłą równą 1 *dynie*. W odróżnieniu od innej jednostki, wynikającej z elektromagnetycznych praw, nosi ona nazwę jednostki elektrostatycznej i oznacza się symbolem: 1 *(E. S)*. Jest to jednak jednostka zbyt mała w praktycznem użyciu. Przyjęto przeto powiększyć ją do wielkości: $3 \times 10^9$ *(E. S)* i tej to wielkości nadano nazwę „Coulomb". — Jednostką więc elektryczności jest: 1 *Coulomb* $= 3 \times 10^9$ *(E. S)*.

Doświadczalne oznaczenie ilości elektryczności najłatwiej daje się wykonać przez zmierzenie ciężaru strąconego przez prąd elektryczny jonu (I Prawo Faraday'a), np. *Ag*, wydzielonego podczas elektrolizy roztworu soli srebrowej. — Najbardziej dokładnemi pomiarami stwierdzono, że *1 Coulomb strąca 1·118 mg Ag*, albo odpowiadającą tej ilości srebra równoważną jej ilość każdego innego jonu (II Prawo Faraday'a), np. 0·329 *mg Cu* ; 0·104 *mg H* i t. d. — Ilość elektryczności, którą strąca się 1 gramorównoważnik jakiegokolwiek jonu, jest równa 96500 *Coul*. — Jest to właśnie: 1 *Farad* = *96500 Coul*.

Jednostka siły prądu określa się przeto jako prąd, którym przepływa *1 Coul* w *1 sec*. — Jednostka ta nosi nazwę „Ampera". — A więc jednostką siły prądu jest:

$$1\ Amp = \frac{1\ Coul}{1\ sec} \quad \ldots\ldots\ (1)$$

Jeśli np. przez dowolny przewodnik przeszło 450 *Coul* w ciągu 150 *sec*, to siła tego prądu jest: $J = 450\ Coul : 150\ sec = 3\ Amp$.

2. *Opór a przewodnictwo* (Definicje). — Pomiędzy siłą elektrobodzczą $E$, a siłą wytworzonego przez nią prądu $J$ w myśl poprzednich wywodów istnieć musi prosta proporcjonalność: $J \backsim E$. Nadto w grę tu wchodzić będzie jeszcze jeden czynnik, a mianowicie opór $W$, jaki stawia przepływowi elektryczności przewodnik, np. drut metalowy, lub roztwór elektrolityczny. Opór ten, jak stwierdza doświadczenie, zależy nie tylko od rodzaju ciała przewodzącego prąd (rodzaju metali albo elektrolitu) lecz i od jego kształtów (wymiarów). Jako materjał porównawczy wybrano rtęć *Hg*, definjując jednostkę oporu elektrycznego jako opór słupka rtęciowego o długości $106 \cdot 3\ cm$ i $1\ mm^2$ powierzchni przekroju. A więc:

Jednostką oporu elektrycznego jest opór, jaki w $t = 0^0$ stawia przewodzeniu elektryczności słup rtęci *Hg* długości $l = 106 \cdot 3\ cm$, i przekroju $q = 1\ mm^2$. — Jest to właśnie: 1 *Ohm* ($\Omega$).

Oporem właściwym $\varrho$ — nazywamy zaś opór, jaki stawia przepływowi elektryczności materjał przewodnika (np. *Cu*, *Hg*, *Ag*, *Fe* i t. d. lub roztwór *NaCl*, *HCl*, $CuSO_4$ i t. d.), posiadający wymiary: $l = 1\ cm$ — długości, $q = 1\ cm^2$ — przekroju, czyli gdy ma on np. kształt kostki o krawędzi $1\ cm$.

W myśl tej definicji oporu właściwego i w uwzględnieniu, że opór $W$ dowolnego przewodnika będzie: — 1) tem większy, im jego opór właściwy $\varrho$ jest większy; — 2) i tem większy, im on jest dłuższy $l$; — 3) a tem mniejszy, im przekrój jego $q$ jest większy, — mamy dla obliczenia oporu $W$ wyrażenie ogólne:

$$W = \varrho \times \frac{l\ cm}{q\ cm}\ (\Omega) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Wielkość odwrotną oporowi nazywamy przewodnictwem. Innemi słowy: przewodnictwo jest liczbową odwrotnością oporu: $1/W$. Stąd wynika zatem:

Przewodnictwo właściwe $\varkappa$ równe jest odwrotności oporu właściwego $\varrho$ wyrażonego w Ohmach ($\Omega$), tj.

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho}\ (1/\Omega) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

3. *Prawo Ohma.* — Z powyższych rozważań widoczna, że pomiędzy wielkościami: $E$ — siły elektrobodzczej, $J$ — siły prądu. i $W$ — oporu przewodnika — istnieje związek, który matematycznie wyrazić możemy wzorem:

$$J = \frac{E}{W} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Jest to właśnie prawo Ohma; stwierdza ono: — *siła prądu elektrycznego $J$ jest wprost proporcjonalna do siły elektrobodzczej $E$, a odwrotnie proporcjonalna do oporu $W$*, lub *wprost proporcjonalna do przewodnictwa* ($1/W$).

Jeśli $J$ wyrażone jest w amperach *Amp*, tj. *Coul* na 1 *sec*, a $W$ — w omach *Ohm*, to wartość liczbowa elektrobodzczej siły $E$ wylicza się jako: $J$ *Amp* × $W$ *Ohm*. — A zatem dla warunków: $J = 1$ *Amp* i $W = 1$ *Ohm*, mamy: $E = 1$.

Jednostką elektrobodzczej siły jest więc różnica potencjałów $E$, która w przewodniku o oporze 1 *Ohm* wytwarza prąd 1 *Amp*. — Tak określoną jednostkę siły elektrobodzczej nazwano: „Volt.“ Stąd widoczna:

$$1\ Volt = 1\ Amp \times 1\ Ohm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Gdy więc np. w przewodniku o oporze $W = 100\ \Omega$, przebiega prąd o sile $J = 0{\cdot}05$ *Amp*, to siła elektrobodzcza $E$ działająca na ten opór wyniesie: $E = 0{\cdot}05 \times 100 = 5$ *Volt*.

**3. Energja prądu elektrycznego.** — Prąd cieczy przepływający przez dowolny przewód (np. rurę) pod działaniem siły $P$, jaka wytwarza się wskutek różnicy poziomów cieczy $\Delta h$ w obu połączonych tym przewodem zbiornikach, jest w stanie wykonać pewną ilość użytecznej pracy, tj. pokonać opór np. koła młyńskiego, turbiny etc. — Wielkość tej pracy $A$ obliczamy jak wiadomo: — 1) z wielkości działającej siły $P$, proporcjonalnej do różnicy poziomów $\Delta h$, — 2) z długości drogi $u$, którą przebyła przesunięta masa cieczy $m$, a mianowicie: $A = P.u$, lub co liczbowo na jedno wychodzi: $A = m.\Delta h$, czyli równej: iloczynowi z masy $m$ i różnicy poziomów $\Delta h$.

Analogicznie prąd elektryczny $J$, pokonywując opory przewodu, wykonywa w nim pracę $A$, której liczbowym wyrazem jest iloczyn: 1) — z ilości przewiedzionej elektryczności $J$, oraz — 2) z wielkości działającej siły elektrobodzczej: $E = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, czyli różnicy potencjałów:

$$A = J\ Coul \times E\ Volt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Z wyrażenia tego wynika odrazu definicja jednostki energji elektrycznej a mianowicie dla warunków: $J = 1$ *Coul* i $E = 1$ *Volt*, mamy: $A = 1$.

Jednostką energji elektrycznej jest ta jej ilość, która siłą 1 *Volt*, wytwarza przesunięcie 1 *Coul* elektryczności przeciw działającemu oporowi przewodu. Tak określoną jednostkę energji elektrycznej nazwano: „Volt-Coulomb“, albo też „Joule“. Stąd wynika:

$$1\ Joule = 1\ Volt \times 1\ Coul \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Gdy ilość elektryczności $J$ wyrażona jest nie w kulombach, lecz w amperach, to w myśl definicji (p. str. 205): 1 *Amp* = 1 *Coul*/1 *sec*, będziemy mieli również:

$$1\ Joule = 1\ Volt \times 1\ Amp \times 1\ sec \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Gdy więc np. przez lampkę elektryczną przepłynie w ciągu 30 *min*, prąd $J = 0{\cdot}25$ *Amp*, przy napięciu sieci $E = 110$ *Volt*, to wydana przezeń energja wyniesie: $A = 110 \times 0{\cdot}25 \times 30 \times 60 = 49500$ *Volt-Amp-sec* $= 13{\cdot}75$ *Volt-Amp-godz.*

Energja prądu elektrycznego jest energją wolną (p. str. 95), albowiem może być przetworzona w całości w energję mechaniczną (motory elektryczne) i odwrotnie (dynamomaszyny), albo też całkowicie zamieniona na ciepło (piecyki elektryczne).

Dzielność energji. — Energję równą 1 *Joulowi*, lecz oddaną w ciągu 1 *sec*, przyjęto oznaczać nazwą „Watt“, jako jednostkę dzielności energji. — A więc:

$$1\ Wat = 1\ Joule / 1\ sec = 1\ Volt\text{-}Amp \quad . \ . \ . \quad (9)$$

1000 *Wat* oznacza się mianem 1 *Kilo-wat* = 1000 *Volt-Amp.* — W myśl tych oznaczeń dla przytoczonego przykładu zużycia energji w żarówce świecącej przez 30 *min*, będziemy mieli: $A = 13{\cdot}75$ *Volt. Amp-godz* $= 13{\cdot}75$ *Wat-godz* $= 0{\cdot}01375$ *Kilo-wat-godz.*

**Tab. XIV. — Równoważniki energetyczne.**

| *Erg* | *Joule (Watt.sec)* | *Kalorja* | *Kilogramometer* | *Kilowatt-godzina* | *Litro-atmosfera* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1.10^{-7}$ | $2{\cdot}389.10^{-8}$ | $1{\cdot}02.10^{-8}$ | $2{\cdot}78.10^{-14}$ | $9{\cdot}87.10^{-10}$ |
| $1.10^{7}$ | 1 | 0·2389 | 0·102 | $2{\cdot}78.10^{-7}$ | $9{\cdot}87.10^{-3}$ |
| $4{\cdot}18.10^{7}$ | 4·18 | 1 | 0·427 | $1{\cdot}16.10^{-6}$ | $4{\cdot}13.10^{-2}$ |
| $9{\cdot}81.10^{7}$ | 9·81 | 2·343 | 1 | $2{\cdot}72.10^{-6}$ | $9{\cdot}68.10^{-2}$ |
| $3{\cdot}60.10^{13}$ | $3{\cdot}6.10^{6}$ | $8{\cdot}6.10^{5}$ | $3{\cdot}67\ 10^{5}$ | 1 | $3{\cdot}55.10^{4}$ |
| $1{\cdot}01.10^{9}$ | 101·3 | 24·18 | 10 33 | $2{\cdot}81.10^{-5}$ | 1 |

## 2. Przewodnictwo elektryczne.

**I. Przewodnictwo metali.** — 1. *Cechy charakterystyczne,* wyróżniające przewodnictwo w metalach. — Wszystkie metale, a także niektóre metaloidy np. węgiel (grafit), przewodzą gorzej lub lepiej prąd elektryczny, nie ulegając przytem żadnej zmianie chemicznej. Energja przewodzonego prądu w tych przewodnikach zużywa się wyłącznie: — 1) na wytwarzanie pola magnetycznego, oraz — 2) na ciepło. — Transport więc elektryczności w przewodnikach metalowych nie pociąga za sobą żadnych zmian trwałych, np. w stanie skupienia ich materjału. Drut metaliczny po przerwaniu prądu i ostygnięciu wraca całkowicie do dawnego stanu.

Przewodnictwo właściwe $\varkappa$ metali w porównaniu do przewodnictwa roztworów, czyli przewodnictwa elektrolitycznego jest ogromne, a mianowicie $10^{4}$ — $10^{6}$ razy większe od przewodnictwa

właściwego nawet najsilniejszych elektrolitów. — Z wzrotem temperatury opór elektryczny w metalach wzrasta, a więc przewodnictwo maleje. Natomiast węgiel w postaci grafitu zachowuje się przeciwnie. W pobliżu temp. absolutnego zera opór elektryczny metali prawie zanika, tj. spada do zera, a więc przewodnictwo właściwe staje się tu nieskończenie wielkie. — Załączona Tab. XV podaje wartości oporu właściwego $\varrho$ i jego odwrotności, a więc wartości przewodnictwa właściwego: $\varkappa = 1/\varrho$. Z liczb tych z łatwością wyliczamy opór $W$ wymienionych metali dla dowolnego ich kształtu i wymiarów według wzoru (1) na str. 206. A więc np. drut *Cu* o długości $l = 1\ m$, a grubości 1 $mm_2$, posiada opór: $W = 0{\cdot}017 \times 10^{-4} \times 10^2 \times 10^2 = 0{\cdot}017\ \Omega$.

**Tab. XV. — Przewodnictwo właściwe metali**

w temp. ok. 20°.

| Materjał | | Opór właściwy $\varrho$ w *Ohm* $\Omega$ | Przewod. właś: $\varkappa = 1/\varrho$ $(1/\Omega)$ |
|---|---|---|---|
| Glin . . . . . | *Al* | $0{\cdot}029 \times 10^{-4}$ | $34{\cdot}5 \times 10^4$ |
| Ołów . . . . . | *Pb* | 0·210 „ | 4·76 „ |
| Miedź . . . . . | *Cu* | 0 017 „ | 58·90 „ |
| Żelazo . . . . . | *Fe* | 0 100 „ | 10·00 „ |
| Rtęć . . . . . | *Hg* | 0 958 „ | 1·044 „ |
| Srebro . . . . . | *Ag* | 0·016 „ | 62·50 „ |
| Mosiądz | (90% *Cu*, 10% *Zn*) | 0·036 „ | 27·80 „ |
| Bronz . . | (83% *Cu*, 12% *Sn*) | 0·180 „ | 5·56 „ |
| Konstantan | (60% *Cu*, 40% *Ni*) | 0·490 „ | 2·04 „ |
| Stal glinowa | (90% *Fe*, 10% *Al*) | 1·000 „ | 1·00 „ |

2. *Teorja elektronowa przewodnictwa metali.* — Ponieważ na zasadzie skądinąd wysnutej hipotezy elektryczność podobnie jak materja ma budowę atomową, a więc składa się z elektrycznych atomów zwanych elektronami, zdolnych do samodzielnej egzystencji, przeto należy przyjąć, że prąd elektryczny w metalach jest niczem innem, jak ruchem wolnych elektronów. — Stwierdza się nadto — również na zasadzie skądinąd wynikających wniosków (p. radjopierwiastki) — że temi elektrycznemi, wolnemi elektronami są wyłącznie atomy ujemnej elektryczności, czyli elektrony ujemne ⊖, poruszane siłą elektrobodzczą pomiędzy atomami przewodzącego prąd metalu. Stanowią one nierozłączny składnik wszelkich atomów materjalnych, przyjąć jednak należy, że w stanie metalicznym pierwiastków (lecz nie w gazowym!) elektrony te są niezmiernie luźno związane z masą atomu metalu. — Tak rozumiany prąd w metalach jest więc ruchem elektronów ujemnych, poruszających się w kierunku przeciwnym do tego, który uważa się w praktyce za dodatni kierunek prądu, tj. kierunek ruchu elektryczności dodatniej. — Ruchem elektro-

nów, wywołanym siłą elektrobodźczą w metalach, tłumaczy się też łatwo przyczyna ogrzewania się przewodników, przewodzących prąd, a mianowicie: oderwane od atomów metalu elektrony ujemne, pędząc pomiędzy atomami, potrącają je, przez co podnoszą ich średnią energję kinetyczną: $^1/_2 mv^2$, a więc — temperaturą całości (p. kin. teorja str. 40).

**2. Przewodnictwo elektrolityczne.** — 1. *Cechy wyróżniające przewodnictwo w elektrolitach.* — Poznaliśmy je już poprzednio z opisu zjawisk elektrolizy (p. str. 180 i n.) i podstaw teorji dysocjacji elektrolitycznej, tu więc jedynie streszczamy, co następuje:

1) W przewodzeniu prądu przez elektrolit energja elektryczna nie zużywa się na jego rozkład chemiczny, lecz wykonuje pracę przesunięcia i wydzielenie produktów przedtem już zdysocjowanych, tj. jonów, przyczem przesunięcia te odbywają się w dwu przeciwnych kierunkach: anjonów ku anodzie, katjonów ku katodzie.

2) Ilości przewiedzionej w ten sposób elektryczności są zawsze związane ze ściśle określoną ilością materjału jonów, wydzielonych prądem, a mianowicie: 1 *Farad* = 96500 *Coul.* przewodzi zawsze przez elektrolit 1 gramorównoważnik każdego z obu jonów.

Cechą więc zasadniczą wyróżniającą przewodnictwo elektrolityczne od przewodnictwa w metalach jest: r u c h e l e k t r y c z n o ś c i n i e r o z d z i e l n i e z ł ą c z o n y z t r a n s p o r t e m m a t e r j i, która stanowi masę pojedynczych jonów.

2. *Przewodnictwo właściwe a równoważnikowe elektrolitów.* (D e f i n i c j e). — Już poprzednio, omawiając prawo Ohma, podaliśmy ogólną definicję przewodnictwa właściwego bez względu na rodzaj przewodnictwa (p. str. 206 wzór 3). — Oznaczamy więc jako:

1) *Przewodnictwo właściwe* $\alpha$ — przewodnictwo, które wykazuje dowolny przewodnik długości 1 *cm*, pomiędzy 2 równoległemi przekrojami o 1 $cm^2$ powierzchni, czyli w objętości 1 $cm^3$. — Lecz w elektrolitach, jak wiemy przewodnikami prądu są drobiny elektrolitu, w postaci zdysocjowanej na jony (p. w. str. 287), a nie drobiny rozpuszczalnika (wody), ani też wolne elektrony (ujemne) jak w metalach (p. str. 209). A więc od ilości elektrolitu, czyli od jego stężenia w 1 $cm^3$ roztworu zależeć będzie wielkość tego przewodnictwa.

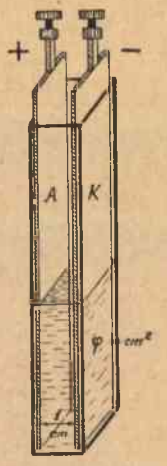
2) *Przewodnictwo równoważnikowe* $\Lambda$. — Niech zawartość elektrolitu w 1 $cm^3$ roztworu, czyli jego stężenie, liczone w gramodrobinach (molach) lub lepiej w gramorównoważnikach (p. str. 176) wynosi np. $\eta$ *gr.-równ*, a zmierzone w odwrotnościach Ohma ($1/\Omega$), przewodnictwo właściwe jest $= \varkappa$, to oczywista na 1 *gr.-równ.* przypadnie $1/\eta$ część z $\varkappa$, czyli $\frac{\varkappa}{\eta}$. — Jest to właśnie przewodnictwo r ó w n o w a ż n i k o w e $\Lambda$, — albo gramodrobinowe, jeśli 1 *mol* i 1 *gr.-równ.* są jednoznaczne, jak np. dla *KCl*, lub *NaOH*. A więc:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} (1/\Omega) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Przewodnictwo równoważnikowe $\Lambda$ stanowi więc tę część przewodnictwa właściwego $\varkappa$, która przypada na 1 *gr.-równ.* elektrolitu w 1 $cm^3$ roztworu. — Lecz ułamek $1/\eta$ wyraża również ilość $cm^3$, tj. objętość która przypada na 1 *gr.-równ.* elektrolitu, innemi słowy podaje w $cm^3$ objętość $\varphi$ roztworu o zawartości $\eta = 1$ *gr.-równ*, czyli wielkość rozcieńczenia elektrolitu: $\varphi = 1/\eta\ cm^3$. A więc innemi słowy:

$$\Lambda = \varkappa (1/\Omega) \times \varphi\ (cm^3) \quad . \ . \ . \quad (5)$$

Przewodnictwo równoważnikowe $\Lambda$ jest więc przewodnictwem 1 *gr.-równoważnika* elektrolitu w rozcieńczeniu $\varphi\ cm^3$.




Rys. 69. Przewodnictwo gramorównoważnikowe wykaże roztwór o stężeniu $\eta = 1$ *równ.* użyty w rozcieńczeniu $\varphi\ cm^3$, jeśli zmierzymy je w naczyniu prostopadłościennym pomiędzy elektrodami $A$ i $K$ w odstępie 1 *cm*.

Różnica pomiędzy w ten sposób zdefinjowanem przewodnictwem równoważnikowem $\Lambda$, a przewodnictwem właściwem $\varkappa$ roztworów, staje się najłatwiej zrozumiała, gdy wielkości w grę tu wchodzące wyobrazimy sobie tak, jak je możemy zrealizować bezpośrednio. W tym celu użyjmy do pomiaru naczynia elektrolitycznego, wyobrażonego schematycznie na Rys. 69. w postaci otwartego prostopadłościanu (ze szkła), szerokiego na 1 $cm^3$ o dostatecznej wysokości np. 100 *cm*, opatrzonego dwiema przylegającemi do ścian elektrodami metalowemi $A$ i $K$ — oddalonemi od siebie dokładnie o 1 *cm*. Wprowadźmy do naczynia tego badany elektrolit, np. $KOH.aq$, dokładnie w ilości: 1 *gr.-równ.* w 100 $cm^3$ roztworu, tj. w rozcieńczeniu $\varphi = 100\ cm^3$. Roztwór ten wypełni naczynie powyższe do pewnej wysokości, odpowiadającej powierzchni elektrod $f\ (cm^2)$, liczbowo równej objętości $\varphi\ (cm^3)$, gdyż w danych warunkach: $\varphi\ cm^3 = 1\ cm \times f\ cm^2$. Zmierzony opór $W$, jaki posiada całość roztworu, daje nam odrazu w tych warunkach wartość przewodnictwa równoważnikowego tego roztworu: $\Lambda_\varphi = 1/W$ w odstępie 1 *cm*, w użytem rozcieńczeniu $\varphi = 100\ cm^3$, albowiem cały roztwór zawiera w sobie 1 *gr.-równ.* elektrolitu.

Gdybyśmy zamiast całości tego roztworu tj. 100 $cm^3$ wprowadzili do naczynia tylko 1 $cm^3$ tegoż, zmierzone przewodnictwo odpowiadałoby wtedy wprost jego przewodnictwu właściwemu $\varkappa$, albowiem byłoby to przewodnictwo 1 $cm^3$ roztworu, zawartego pomiędzy 2 elektronami o powierzchni 1 $cm^2$ w odstępie 1 *cm* od siebie i pochodziło od 0·01 *gr.-równ*, tj. od $\eta = 0 \cdot 01$.

*Uwaga.* — Pomiędzy stężeniem równoważnikowem $\eta$ obliczanem w $cm^3$ roztworu, a tegoż rodzaju stężeniem $n$ rachowanem w *litrach* istnieje oczywisty związek: $n = 1000\ \eta$. Analogicznie dla oznaczenia rozcieńczenia w $V$ *litrach* i w $\varphi\ cm^3$ zachodzi stosunek: $V = {}^1/_{1000}\ \varphi$. A więc, mając zmierzone jak zwykle rozcieńczenie w litrach $V$, lub

*

stężenie w ilościach molów $n$ w 1 *ltr*, dla obrachowania $\Lambda$ zamiast wzorów (4) i (5) użyć należy:

$$\Lambda = \varkappa \times \frac{1000}{n} = \varkappa . 1000\, V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Załączona Tab. XVI podaje wartości przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda$ dla elektrolitów typu: kwasów, zasad i soli w zależności od rozcieńczenia, albo stężenia.

**Tab. XVI. — Przewodnictwo równoważnikowe $\Lambda$ elektrolitów** w roztworach wodnych w $t = 18^0$.

| Stężenie $n = 1000\eta$ | $HCl$ | $CH_3CO_2H$ | $NaOH$ | $NH_4OH$ | $NaCl$ | Rozcieńcz. $V = 0{\cdot}001\,\varphi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·0001 | — | [107] | — | [66] | 108 | 10000 |
| 0·0005 | — | 57 | — | 38 | 107 | 2000 |
| 0·001 | 377 | 41 | 208 | 28 | 106 | 1000 |
| 0·005 | 373 | 20 | 203 | 13·2 | 104 | 200 |
| 0·01 | 370 | 14·3 | 200 | 9·6 | 102 | 100 |
| 0·05 | 360 | 6·5 | 190 | 4·6 | 96 | 20 |
| 0·1 | 351 | 4·6 | 183 | 3·3 | 92 | 10 |
| 0·5 | 327 | 2·0 | 172 | 1·35 | 81 | 2 |
| 1 | 301 | 1·32 | 160 | 0·89 | 74 | 1 |
| 5 | 152 | 0·28 | 69 | 0·20 | 43 | 0·2 |

3. *Przewodnictwo równoważnikowe a rozcieńczenie i temperatura.* — 1) Przewodnictwo równoważnikowe roztworów rośnie z rozcieńczeniem. Jest to fakt stwierdzony doświadczalnie na najrozmaitszych elektrolitach. Wyrazem tego są liczby zawarte w Tab. XVI. Doświadczenie z roztworem amonjaku $NH_4 . OH$ opisane na str. 191 jest przykładem, jak można zjawisko to unaocznić. Gdybyśmy z liczb przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda$ obliczyli na podstawie wzorów (4), (5) lub (6) przewodnictwo właściwe $\varkappa$, stwierdzilibyśmy, że przewodnictwo właściwe roztworów $\varkappa$ odwrotnie — ze wzrostem rozcieńczenia maleje. A więc np. dla roztworu: $HCl . aq$, jako przedstawiciela najsilniejszych elektrolitów, i roztworu $NH_4 . OH . aq$ — jako słabego elektrolitu, otrzymujemy dla rozcieńczeń $V = 0{\cdot}5 - 1000\,l$, następujące wartości $\varkappa$:

$$\varkappa_{HCl} = 0{\cdot}75 \quad — \quad 0{\cdot}000377\ (1/\Omega)$$
$$\varkappa_{NH_4OH} = 0{\cdot}001 \quad — \quad 0{\cdot}000028\ (1/\Omega)$$

Porównywując liczby te z wartościami przewodnictwa właściwego metalów (Tab. XV), stwierdzamy, że przewodnictwo właśc. elektrolitów — nawet dla najsilniejszych — jest $10^5 - 10^6$ razy mniejsze, niż takież przewodnictwo metalów.

Wzrost przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda_\varphi$ w pewnem stosonkowo bardzo znacznem rozcieńczeniu $\varphi = \infty$ ustaje. Zaaczy to, że wartość jego dochodzi tylko do pewnej maksymalnej granicy. Jest to graniczne przewodnictwo, które oznaczamy zwykle symbolem $\Lambda_\infty$. Wzrost wartości $\Lambda_\varphi$ do granicznej wartości $\Lambda_\infty$ wyjaśnia teorja dysocjacji *Arrheniusa* tem, że wraz z rozcieńczeniem rośnie stopień dysocjacji drobin elektrolitu, a więc zwiększa się bezwzględna ilość jonów w całej objętości $\varphi$ przewodzącego prąd roztworu (por. Rys. 69). — Gdy wszystkie drobiny elektrolitu zostaną ostatecznie zdysocjowane na jony — przewodnictwo całego roztworu osiągnie swą graniczną maksymalną wartość $\Lambda_\infty$, wtedy bowiem za dodaniem rozczynnika (wody) zwiększa się wprawdzie dalej objętość roztworu, nie może się jednak powiększać zawarta w nim ilość jonów.

Ze zmierzonego w rozcieńczeniu $\varphi$ przewodnictwa $\Lambda_\varphi$, oraz z wartości przewodnictwa granicznego $\Lambda_\infty$ dla tegoż samego elektrolitu wynika podstawa do obliczenia stopnia dysocjacji: $\alpha = \Lambda_\varphi : \Lambda_\infty$ dla danego rozcieńczenia (p. w. str. 192 i dalej str. 218). A więc np. dla *NaCl.aq* w roztworze $^1/_{10}$-$n$ z danych Tab. XVI obliczamy odrazu: $\alpha = 92 : 108 = 0\ 85$. Znaczy to, że na 100 drobin *NaCl*, rozpuszczonych w tym roztworze, 85% rozpadło się na jony $Na^\cdot$ i $Cl'$, a tylko 15% pozostała w postaci niezdysocjowanych obojętnych drobin *NaCl*.

2) Przewodnictwo roztworów rośnie z temperaturą a mianowicie: ok. 2% na $1^0$ podwyższenia temperatury, a więc odwrotnie jak przewodnictwo w metalach, które z temperaturą maleje (p. str. 209). Nic w tem niema dziwnego, jeśli się zważy, że przewodnictwo metali jest przewodnictwem elektronowem, a przewodnictwo elektrolitów jest przewodnictwem jonowem. — Ponieważ jony są częściami drobiny elektrolitu, a więc cząstkami meterjalnemi, przeto ich „ruchliwość“ pomiędzy drobinami rozpuszczalnika (np. wody) będzie tem większa, im opór środowiska (tarcia) będzie mniejszy. A więc ruchliwość jonów musi zależeć: — 1) od natury rozpuszczalnika, w szczególności od jego lepkości, która jak wiadomo maleje z temperaturą; — 2) nadto od natury (rodzaju) samego jonu.

4. *Względna szybkość wędrowania jonów.* — 1) *Liczby Hittorfa.* — Doświadczenie stwierdza, że prąd przechodzący przez roztwór elektrolitu, jak np. w urządzeniu na Rys. 62 (str. 182) wytwarza w nim z biegiem czasu lokalne zmiany w stężeniu, obejmujące nie całość roztworu, lecz tylko te jego części, które stykają się z elektrodami. Całkowita ilość wydzielonego przez prąd elektrolitu $m$, jest oczywiście zgodnie z I prawem Faraday'a proporcjonalna do ilości przewiedzionej elektryczności, do ilości kulombów. Na tę ilość $m$ składać się oczywista musi: — 1) ubytek elektrolitu $m_1$ w przestrzeni roztworu, graniczącej z anodą, oraz — 2) ubytek analogiczny $m_2$ — w przestrzeni katodowej. Mamy przeto: $m = m_1 + m_2$. —

*Hittorf*, który pierwszy doświadczalnie sprawę tę dokładnie zbadał (1853—1859 r.) stwierdził, że ilości $m_1$ i $m_2$ w przeważającej ilości przypadków nie są sobie równe. Stąd wysnuł następujące faktu tego tłumaczenie. — Ubytek elektrolitu u katody $m_k$ pochodzi wskutek odpływu od niej anjonów ku anodzie, a ubytek stężenia u anody $m_a$ jest wynikiem przesuwania się katjonów od anody ku katodzie. Gdyby oba rodzaje jonów wędrowały z tą samą szybkością, straty w stężeniu roztworu u obu elektrod $m_a$ i $m_k$ musiałyby być sobie równe. Ponieważ są one różne, jest to wynikiem nierówności we względnej szybkości ruchu obu jonów.

Te względne szybkości wędrowania jonów określa Hittorf liczbowo, a liczbom tym nadają nazwę liczb przewodzenia. W myśl powyższego rozumowania doświadczalne oznaczenie tych liczb przewodzenia przedstawia się następująco:

Liczba przewodzenia anjonu: $$n_a = \frac{\text{ubytek u katody}}{\text{ubytek całkowity}} = \frac{m_k}{m_a + m_k} \quad .. \quad (1)$$

Liczba przewodzenia katjonu: $$n_k = \frac{\text{ubytek u anody}}{\text{ubytek całkowity}} = \frac{m_a}{m_a + m_k} \quad . \quad (2)$$

Wartości $n_a$ i $n_k$ reprezentują więc ułamki z całości przewodzenia, które przypadają na anjon i katjon oddzielnie. Ponieważ oczywiście: $n_a + n_k = 1$, przeto $n_k = 1 - n_a$. Pomiar więc jednej z tych liczb, np. $n_a$, wyznacza również wartość drugiej $n_k$.

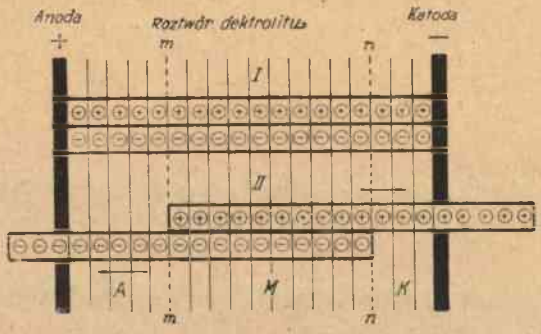
*Przykład.* — Niech z roztworu $AgNO_3$, dowolnego lecz znanego stężenia, wydzielona prądem w ciągu pewnego czasu na katodzie ilość srebra wynosi: $m = 0{\cdot}3208\ g$. Ubytek w zawartości jonu $Ag^{\cdot}$ w roztworze, otaczającym anodę, wynosi wtedy $m = 0{\cdot}1517$. Stąd liczba przewodzenia katjonu srebra $Ag^{\cdot}$ oblicza jako: $n_{Ag} = 0{\cdot}1517 : 0{\cdot}328 = 0{\cdot}473$, a zatem liczba przewodzenia anjonu $NO_3'$ soli: $n_{NO_3'} = 1 - 0{\cdot}473 = 0{\cdot}527$. — Katjon azotanu srebra $Ag^{\cdot}$ wędruje więc powolniej, niż jego anjon $NO_3'$.

2) *Mechanizm przewodzenia prądu w elektrolitach* — w myśl powyższego rozważania przedstawia się przeto następująco. Porównajmy ze sobą stan wewnętrzny elektrolitu przed i po częściowo odbytej elektrolizie. Niech wyobraża go schematycznie Rys. 70.

Załóżmy, że elektrolitem tym jest n. p. octan potasu $CH_3CO_2.K$ o katjonie $K^{\cdot}$ i anjonie $CH_3CO_2' = R'$, których liczby przewodzenia wynoszą: $n_k = 5$, $n_a = 3$. — Względna więc szybkość ruchu tych jonów wyrazi się stosunkiem: $n_a : n_k = 3 : 5$.

Znaczy to, że w czasie, gdy 3 anjony $R'$ odwędrują od katody ku anodzie, to od anody ku katodzie odsunie się 5 katjonów $K^{\cdot}$. — W tymże czasie ilość wydzielonych na każdej z elektrod jonów wyniesie: 8 anjonów na anodzie i 8 katjonów na katodzie, a to dla tego, że:

(1) Na katodzie nastąpiło usunięcie się 3 anjonów $R'$ ku anodzie, co pociągnęło za sobą zwolnienie 3 katjonów $K^{\cdot}$; nadto z wnętrza elektrolitu przywędrowało do katody 5 wolnych katjonów $K^{\cdot}$, razem więc $3 + 5 = 8$ katjonów mogło być rozbrojone (wydzielone) na katodzie. — Ubytek drobin elektrolitu wynosi tu jednak tylko 3 drob. $CH_3CO_2.K$.




Rys. 70. Schemat ruchu jonów pomiędzy elektrodami: I. — Stan przed elektrolizą. II. — Stan podczas przewodzenia prądu po upływie pewnego czasu; ⟶ kierunek wędrowania katjonów; ⟵ kierunek ruchu anjonów; $A$ — przestrzeń anodowa z ubytkiem 5 katjonów, a dopływem 3 anjonów; $K$ — przestrzeń katodowa z ubytkiem 3 anjonów, a dopływem 5 katjonów; $M$ — przestrzeń środkowa niedotknięta zmianą stężenia.

(2) Na anodzie analogicznie widzimy po upływie tegoż samego czasu: odwędrowanie 5 katjonów $K^{\cdot}$ ku katodzie, czyli zwolnienie 5 anjonów $R'$, a nadto przywędrowanie ku anodzie z wnętrza elektrolitu 3 dalszych anjonów $R'$, razem: $5 + 3 = 8$ anjonów, które zostały rozbrojone na anodzie. — Ubytek zaś w ilości drobin elektrolitu wynosi jednak tu tylko 5 drobin $CH_3CO_2.K$.

Ostatecznie więc stosunek w stracie elektrolitu u katody $m_k = 3$ do straty tegoż u anody $m_a = 5$, jest równy stosunkowi względnych szybkości przewodzenia anjonu $n_a = 3$ i katjonu $n_k = 5$. Czyli ogólnie:

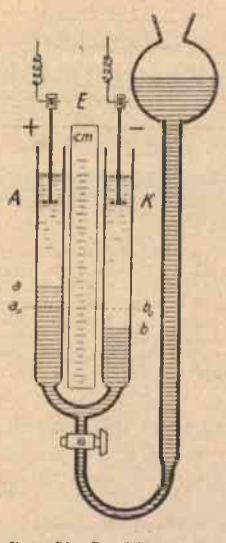
$$\frac{m_k}{m_a} = \frac{n_a}{n_k} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Wyrażenie to, uzyskane na drodze kinetycznego rozważania procesu przewodzenia prądu, jest więc niczem innem, jak rezultatem z podzielenia powyższych wyrażeń (1) i (2), któremi Hittorf definjuje liczby przewodzenia obu jonów.

5. *Bezwzględna szybkość ruchu jonów.* — Oznaczone doświadczalnie liczby przewodzenia katjonów $n_k$ i anjonów $n_a$, jak wynika z powyższego, są również liczbami, wyrażającemi szybkość przesuwania się względem siebie obu rodzajów jonów, powstałych z dysocjacji danego elektrolitu. Są to więc liczby, wyrażające jedynie względną szybkość ruchu, lecz nie mówią nam, jaka jest rzeczywista, bezwzględna jego wielkość, mierzona np. w *cm/sec*, lub w *m/min*.

1) *Zasada pomiaru.* — Rzeczywista szybkość ruchu jonów zależeć musi oczywiście: — 1) nie tylko od natury samego jonu, lecz nadto — 2) od wielkości działającej tu siły elektrobodzczej, a także — 3) od oporu środowiska (np. od lepkości tegoż). — Dla

porównania rzeczywistej szybkości ruchu różnych jonów w tym samym środowisku (rozpuszczalniku, np. w wodzie), wystarczy uwzględnić wyłącznie wielkość siły elektrobodźczej. Jeśli $E$ oznacza różnicę potencjałów na całej długości $s$ *(cm)* drogi jonów pomiędzy elektrodami te $E/s$ — stanowi spadek potencjału $\Delta E$ na 1 *cm* tej drogi. Ten spadek potencjału $\Delta E = E/s$ jest tu siłą poruszającą jony. — W środowisku, które stawia znaczny opór ruchowi ciał materjalnych, a więc np. w cieczach szczególnej o wielkiej lepkości, działająca siła jest proporcjonalna nie do przyśpieszenia, — jak to wynika z zasad dynamiki dla ruchu bez tarcia, — lecz do szybkości ruchu. A więc dla ruchu jonów w roztworach: szybkość ich ruchu musi być proporcjonalna do działającej siły, tj. do $E/s$. Jako porównawczą szybkość ruchu jonów przyjęto uważać: szybkość, rachowaną na jednostkę spadku potencjału, tj. $E/s = 1$.




Rys. 71. Szybkość ruchu jonów: prąd przepuszczany przez elektrolit o barwnym jonie, np. anjonie $MnO_4'$, powoduje przesunięcie tegoż w kierunku anody z szybkością mierzoną wielkością przesunięcia meniska $a_0$ do $a$, lub $b_0$ do $b$.

2) *Bezpośredni pomiar szybkości ruchu jonów* daje się szczególniej łatwo wykonać wtedy, gdy jeden z 2 jonów elektrolitu jest barwny, jak to ma miejsce u wielu barwnych elektrolitów, np. u alkalicznych soli kwasów chromowego $Na_2CrO_4$, nadmanganowego $KMnO_4$ o barwnych anjonach, lub dla soli $Cu^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ i t. p. o barwnych katjonach. — Aparat, służący do tego celu, wyobraża Rys. 71. Jest to U-kształtna wąska rurka $AK$, złączona na swem zgięciu z włoskowatą rurką opatrzoną kurkiem, której pionowe przedłużenie zakończone jest zbiorniczkiem. W otwartych ramionach rurki $AK$ mieszczą się małe platynowe elektrody. Taka konstrukcja aparatu służy do tego, by do elektrolitycznej rurki można było od dołu wprowadzać kolejno bez zmieszania: najpierw roztwór elektrolitu bezbarwnego, np. $KCl\,aq$, poczem — roztwór o barwnym jonie, i w ten sposób otrzymać wyraźną granicę, rozdzielającą oba roztwory.

Jako przykład pomiaru weźmijmy nadmanganian potasu $K^{\cdot}MnO_4'$, posiadający fioletowo zabarwiony anjon $MnO_4'$ a bezbarwny katjon $K^{\cdot}$. Jako pośredniczący elektrolit służyć tu może $K^{\cdot}NO_3'$, którego oba jony są bezbarwne. Roztwory obu elektrolitów winny być rozcieńczone i tegoż samego stężenia, np. 0·003 *n*. Najpierw wprowadzamy roztwór bezbarwny $KNO_3$, poczem powoli roztwór $KMnO_4$. Odgraniczające oba roztwory meniski $a$ i $b$, znajdują się początkowo na tym samym poziomie $a_0$ $b_0$. Przez złączenie elektrod $A$ i $K$ z odpowiednio silną baterją akumulatorów np. 40—60 Volt, przebiegający przez roztwory obu elektrolitów prąd spowoduje przesuwanie się barwnego anjonu $MnO_4'$ ku anodzie a odsuwanie się go od katody. Obserwowane na milimetrowej podziałce przesunięcie $\Delta h$

obu granicznych menisków z położenia $a_0 b_0$ do położenia $a b$, oraz zmierzony czas $\tau$ działania prądu — stanowią dane do obliczenia szybkości ruchu anjonu $MnO_4'$, mianowicie:

Niech użyta siła elektrobodzcza: $E = 40$ *Volt*, długość drogi od $A$ do $K$ wynosi $s = 11$ *cm*; czas działania prądu: $\tau = 120$ *sec*; obserwowany odstęp obu menisków: $\Delta h = 4 \cdot 5$ *mm*, a więc przesunięcia się jonu: $a_0 a = {}^1/_2 \Delta h = 2 \cdot 35$ *mm*. — Stąd spadek potencjału na 1 *cm* wyniesie: $E/s = 40 : 11 = 3 \cdot 6$ *Volt/cm*. — Ostatecznie droga przebyta jonem w 1 *sec* pod działaniem spadku potencjału $E/s = 1$, czyli szybkość jego ruchu $U$ wynosi:

$$U_{MnO_4} = 2 \cdot 35 \text{ mm} : 120 \,.\, 3 \cdot 6 = 0 \cdot 0052 \text{ mm} = 0 \cdot 00052 \text{ cm/sec.}$$

3) *Pośrednie obrachowanie szybkości ruchu jonów* — również jest możliwe, a mianowicie: — 1) z wielkości przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda_\infty$ elektrolitu oraz — 2) z doświadczalnie oznaczonych — liczb przewodzenia jego jonów: $n_a$ i $n_k$, — jak to następnie wyprowadzone zostanie (p. uwaga, str. 219). Służą do tego wzory:

$$U_a = \frac{1}{\psi} . n_a \Lambda_\infty \text{(cm/sec)}; \qquad U_k = \frac{1}{\psi} . n_k . \Lambda_\infty \text{(cm/sec)},$$

gdzie $\psi$ jest liczbowym współczynnikiem, odpowiadającym wartości 1 *Farada*, tj. $\psi = 96540$ *Caul/grówn.*

Otrzymane obiema metodami a b s o l u t n e s z y b k o ś c i r u c h u jonów w roztworach wodnych (rozcieńczonych silnie) w temp. $t = 18^0$ wynoszą np:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $U_{H^\cdot}$ | = 0·00342 *cm/sec* | $U_{OH'}$ | = 0·00180 *cm/sec* |
| $U_{Ag^\cdot}$ | = 0 00056 „ | $U_{Cl'}$ | = 0·00068 „ |
| $U_{Na^\cdot}$ | = 0·00045 „ | $U_{NO_3'}$ | = 0·00064 „ |
| $U_{K^\cdot}$ | = 0 00067 „ | $U_{MnO_4'}$ | = 0 00052 „ |

A więc jak widzimy, te bezwzględne szybkości ruchu jonów w roztworach wodnych podczas przewodzenia prądu, nawet w warunkach silnego rozcieńczenia — są bardzo niewielkie. Tłumaczy się to niezwykle dużą wielkością oporu, jakie ruchowi pojedynczych jonów stawia środowisko rozpuszczalnika (np. wody).

**3. Teorja przewodnictwa elektrolitycznego.** — 1. *Prawo Kohlrauscha.* — Powyżej opisany mechanizm ruchu jonów w przewodzącym prąd elektrolicie nie wymaga wcale założenia, że anjon i katjon nie oddziaływują wzajemnie na swe szybkości ruchu. Wynika to natomiast z rozważania następującego:

Liczby wyrażające graniczne przewodnictwo równoważnikowe $\Lambda_\infty$ są bardzo rozmaite (p. Tab. XVI), lecz gdy z liczb tych utworzymy różnice $\Lambda_1 - \Lambda_2$ dla 2 elektrolitów o jednym wspólnym jonie, np. $\Lambda_{HCl} - \Lambda_{NaCl} = 337 - 108 = 269$, to z porównania tych różnic dla rozmaitych par elektrolitów okaże się:

$$\Lambda_{KOH} - \Lambda_{NaOH} = 23 \qquad \Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl} = 247$$
$$\Lambda_{KCl} - \Lambda_{NaCl} = 21 \qquad \Lambda_{HNO_3} - \Lambda_{KNO_3} = 249{\cdot}5$$
$$\Lambda_{KNO_3} - \Lambda_{NaNO_3} = 23 \qquad \Lambda_{HClO_3} - \Lambda_{KClO_3} = 248{\cdot}4$$

czyli że różnice te są jednakowo wielkie. Znaczy to, że w tych parach elektrolitów (np: $KOH - NaOH$ i $KNO_3 - NaNO_3$, albo: $HCl - KCl$, $HNO - KNO_3$) różnice pomiędzy udziałem w przewodnictwie katjonów $K^{\cdot}$ i $Na^{\cdot}$, albo $H^{\cdot}$ i $K^{\cdot}$ — bez względu na towarzyszący im anjon $OH'$, $Cl'$, $NO_3'$, $ClO_3'$ i t. p. — są zawsze te same. Stąd widoczna, że katjony niezależnie od towarzyszący im anjonów biorą samodzielnie udział w całości przewodzenia. — Innemi słowy:

*Całość przewodnictwa $\Lambda_\infty$ elektrolitu składa się z cząstkowych przewodnictw $l_k$ i $l_a$ obu jego jonów.* — Jest to treść prawa *Kohlrauscha* (1885 r.), znanego w nauce pod nazwą prawa o niezależności ruchu jonów od siebie.

Matematycznie prawo Kolrauscha wyraża się więc wzorem:

$$\Lambda_\infty = l_a + l_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie $\Lambda_\infty$ — jest wartością graniczną, teoretycznie dla nieskończenie wielkiego, praktycznie tylko dla bardzo wielkiego rozcieńczenia $\varphi = \infty$ elektrolitów, albo inaczej dla warunku całkowitej dysocjacji jego drobin, zaś $l_a$ i $l_k$ — określają cząstkowe przewodnictwa, przypadające na anjon i katjon tegoż elektrolitu.

Gdy nie wszystkie drobiny elektrolitu są zdysocjowane na jony, jak to ma miejsce w stężonych roztworach, wtedy oczywista tylko część $\alpha$ z całej gramodrobiny, rozpuszczonej w roztworze, bierze udział w przewodzeniu prądu, a reszta tj. $(1 - \alpha)$ pozostaje nieczynna. Wtedy też, w rozcieńczeniu $\varphi$, gramodrobinowe wzgl. gramorównoważnikowe przewodnictwo $\Lambda_\varphi$ stanowić będzie $\alpha$-tą część przewodnictwa granicznego, tj:

$$\Lambda_\varphi = \alpha\,(l_a + l_k) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Z podzielenia (1) i (2) wynika odrazu podany poprzednio (str. 192) wzór stanowiący podstawę dla doświadczalnego oznaczenia *stopnia dysocjacji* $\alpha$:

$$\alpha = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

2. *Oznaczenie przewodnictw cząstkowych $l_a$ i $l_k$.* — Doświadczalne oznaczenie przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda_\infty$ dla jednego tylko elektrolitu, np. dla $KCl$, gdzie $\Lambda_\infty = 129{\cdot}1$, nie daje oczywiście możności wyrachowania ze wzoru (1) cząstkowych przewodnictw $l_a$ i $l_k$ jego jonów. — Gdybyśmy zmierzyli nadto $\Lambda_\infty$ dla kilku dalszych elektrolitów o wspólnym z $KCl$ jonie, np. dla $KNO_3$, $KClO_3$, również nie bylibyśmy w możności obliczyć oddzielnie wartości: $l_K$, $l_{Cl}$, $l_{NO_3}$, $l_{ClO_3}$, mielibyśmy bowiem zawsze o jedną niewiadomą więcej, niż równań. Musimy więc mieć inny pomocniczy związek

pomiędzy wartościami $l_a$ i $l_k$, a jakąś inną od $\Lambda_\infty$ doświadczalnie oznaczalną wielkością. Są nią właśnie liczby, któreśmy poprzednio nazwali liczbami przewodzenia jonów $n_a$ i $n_k$. — Wynika to z następującego rozważania.

Przewodnictwa cząstkowe jonów $l_a$ i $l_k$, przypadające na każdy z obu rodzajów jonów elektrolitu w całości jego przewodnictwa $\Lambda_\infty$, muszą być wielkościami proporcjonalnemi do względnych szybkości ruchu jonów, które z drugiej strony są proporcjonalne do ich liczb przewodzenia (p. str. 214). A więc:

$$\frac{l_a}{l_k} = \frac{n_a}{n_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nadto wiemy, że: $n_a + n_k = 1$ (p. str. 214), stąd zatem i z relacji (4):

$$\frac{l_a}{l_a + l_k} = \frac{n_a}{n_a + n_k} = \frac{n_a}{1}$$

czyli w związku z powyższem wyrażeniem (1) otrzymujemy:

$$l_a = (l_a + l_k)\, n_a = n_a . \Lambda_\infty$$

i analogicznie dla katjonu z uwzględnieniem, że: $n_k = 1 - n_a$:

$$l_k = (l_a + l_k)\, n_k = (1 - n_a)\, \Lambda_\infty$$

A więc ostatecznie:

$$\underline{l_a = n_a\ \Lambda_\infty} \qquad \underline{l_k = (1 - n_a)\, \Lambda_\infty} \quad . \quad . \quad (5)$$

Są to wzory do odrębnego oznaczenia przewodnictwa cząstkowego wszelkich jonów, a mianowicie: — 1) z ich liczb przewodzenia $n_a$ i $n_k$, wyznaczonych doświadczalnie; — 2) z przewodnictwa równoważnikowego $\Lambda_\infty$ elektrolitu, tworzącego te jony.

*Uwaga.* — Jeśli jak powyżej $l$ jest proporcjonalne do $n$, to jest również proporcjonalne i do $U$, tj. bezwzględnej szybkości jonu, a zatem: $U = \psi . l$, gdzie $\psi$ stanowi współczynnik liczbowy proporcjonalności. Stąd uzasadnienie wzorów do obrachowania $U$ (p. str. 217).

Następująca Tab. XVII podaje obrachowane tą drogą przewodnictwa cząstkowe $l_a$ i $l_k$ pospolitych jonów. Przyjęto nadawać im również nazwę: ruchliwości jonów. — Z liczb tej tablicy widzimy, że największą ruchliwość posiada jon $H^\cdot$ i anjon $OH'$, a najmniejszą katjon $Li^\cdot$. Ruchliwości innych pospolitych jonów wahają się w pobliżu 35—70. Znając te wartości dla poszczególnych jonów można odrazu wyrachować wartość $\Lambda_\infty$ dla każdego elektrolitu, złożonego z tych jonów. Np. dla $CuSO_4$ jego przewodnictwo równoważnikowe, a więc odpowiadające połowie gramodrobiny $^1/_2\ CuSO_4$ (albowiem jony $Cu^{\cdot\cdot}$ i $SO_4''$ są tu dwuwartościowe), oblicza się jako:

$$\Lambda_{^1/_2 CuSO_4} = 46 + 68 = 114.$$

Bezpośredni zaś pomiar dla $\varphi = 10000\ cm^3$ daje $\Lambda_\infty = 110$.

**Tab. XVII. — Przewodnictwa cząstkowe pospolitych jonów** $l$ w $t = 18^0$ i ich wzrost z temperaturą $\Delta l / \Delta t$.

| Rodzaj jonu | $l$ | $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ w % | Rodzaj jonu | $l$ | $\frac{\Delta l}{\Delta t}$ w % |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^{\cdot}$ | 315 | 1·54 | $OH'$ | 174 | 1·80 |
| $Li^{\cdot}$ | 33·4 | 2·65 | $Cl'$ | 65·5 | 2·16 |
| $Na^{\cdot}$ | 43·5 | 2·44 | $Br'$ | 67 | 2·15 |
| $K^{\cdot}$ | 64·6 | 2·17 | $J'$ | 66·5 | 2·16 |
| $Ag^{\cdot}$ | 54·3 | 2·29 | $NO_3'$ | 61·7 | 2·05 |
| $NH_4^{\cdot}$ | 64 | 2·22 | $ClO_3'$ | 55 | 2·15 |
| $^1/_2\ Zn^{\cdot\cdot}$ | 46 | 2·54 | $CH_3OO_2'$ | 35 | 2·38 |
| $^1/_2\ Cu^{\cdot\cdot}$ | 46 | 2·54 | $^1/_2\ SO_4''$ | 68 | 2·27 |
| $^1/_2\ Pb^{\cdot\cdot}$ | 61 | 2·40 | $^1/_2\ CrO_4''$ | 72 | — |

**4. Jonizacja elektrolitu, a stała dielektryczna rozpuszczalnika.** — Wszystkie powyższe wywody, dotyczące przewodnictwa elektrolitów, nie poruszały kwestji, jaką rolę w tem przewodnictwie odgrywa rozpuszczalnik. — Wiemy, że czysta (destylowana) woda, praktycznie biorąc, prądu nie przewodzi (p. str. 180) i nie ulega elektrolizie. Stąd słusznie wnioskowaliśmy, że sama woda nie jest zdysocjowana na jony: $H^{\cdot}$ i $OH'$, a jeśli i jest nawet, to w tak minimalnym stopniu (p. Tab. XII), że nie waży to wcale na przewodnictwie rozpuszczonego w niej elektrolitu. — Z drugiej strony doświadczenie stwierdza, że to samo ciało, np. azotan srebra $Ag.NO_3$, doskonale przewodzący prąd w wodnych roztworach, wykazuje daleko mniejsze przewodnictwo w roztworach niewodnych, np. w alkoholowych. — Stąd wynika bezpośredni wniosek, że stopień dysocjacji elektrolitu zależy nietylko od jego rodzaju, ale również i od natury rozpuszczalnika (jak np. wody, alkoholu, eteru i t. p.). — Jakaż więc własność rozpuszczalnika stoi w przyczynowym związku z jego „siłą jonizującą“, jeśli nazwą tą będziemy określali zdolność rozczynnika do rozszczepiania rozpuszczonych w nim drobin elektrolitu na jony?

Istnienie samodzielnie bytujących, naładowanych elektrycznie cząstek, czyli jonów, w roztworach wodnych wydaje się na pierwszy rzut oka sprzeczne z faktem, że różnoimienne jony, będąc przeciwnie naładowanemi cząstkami, nie ulegają w roztworze złączeniu na obojętne drobiny, a przeciwnie nawet procentowa ich ilość z rozcieńczeniem wzrasta (p. str. 191). — Dlaczego? Tłumaczy się to jedynie tem, że rozpuszczalnik, podobnie jak „dielektryk“ pemiędzy metalowemi okładkami kondensatora (np. szkło, siarka, i t. p.) zmniejsza siłę przyciągania różnoimiennych nabojów: $+e_1$ i $-e_2$ okładek tegoż, w myśl prawa *Coulomba:*

$$F = \frac{e_1 . e_2}{r_2 . D} \quad (dyn)$$

gdzie $D$ jest stałą dielektryczną środowiska, dla próżni równa $=1$, dla powietrza prawie tej samej wartości. Im więc wartość tej stałej $D$ jest większa (p. n. Tab. XVIII), tem siła $F$ przyciągania się różnoimiennych nabojów jest mniejsza.

Z powyższego wynika odrazu wniosek ogólny: — *Im większa jest stała dielektryczna środowiska, tem większą ma ono zdolność jonizowania ciał w nim rozpuszczonych.* Nic więc dziwnego, że woda, o najwyższej wartości $D = 81$, jest wyjątkowo najsilniejszym środkiem jonizującym. Stąd roztwory wodne wykazywać muszą i wykazują rzeczywiście największy stopień dysocjacji w porównaniu do stopnia dysocjacji tegoż samego elektrolitu w innych rozpuszczalnikach.

**Tab. XVIII. — Stała dielektryczna pospolitych dielektryków.**

| Materjał | Stała dielektryczna $D$ | Materjał | Stała dielektryczna $D$ |
|---|---|---|---|
| Powietrze . . . | 1·0006 | Benzol $C_6H_6$ . . | 2·29 |
| Parafina . . . | 2·0 | Dwusiarczek $CS_2$ | 2·58 |
| Siarka . . . . | 2—4 | Eter $(C_2H_5)_2O$ . | 4·25 |
| Ebonit . . . . | 2·5 | Chloroform $CHCl_3$ | 5·00 |
| Porcelana . . . | 4—7 | Alkohol $C_2H_5.OH$ | 26·10 |
| Lód (kryst. woda) | 3·1 | Woda (ciekła) . | 81·00 |

## 3. Przemiana energji chemicznej w elektryczną i odwrotnie.

**I. Definicja ogniwa galwanicznego.** — Gdy płytkę żelaza $Fe$, lub cynku $Zn$, a tak samo niektórych innych metali, np. $Sn$, $Co$, $Ni$, zanurzymy do roztworu siarczanu miedzi $CuSO_4.aq$, — wnet pokryje się ona powłoką metalicznej miedzi $Cu$, w roztworze natomiast obok $Cu^{\cdot\cdot}$ stwierdzić można pojawienie się jonów tych metali, a więc jonów $Fe^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ i t. d. — Wymienione metale wypierają więc jony miedzi z roztworu $CuSO_4aq$, same zaś przechodzą w stan jonów. Reakcja chemiczna, która tu zachodzi na granicznej powierzchni metalu i roztworu, jest więc reakcją wymiany i jako całość przedstawia się wzorem:

$$Fe + CuSO_4aq \longrightarrow ZuSO_4aq + Cu.$$

W istocie jednak reakcja ta polega jedynie na elektrochemicznej wymianie katjonów, albowiem mamy tu do czynienia z roztworami elektrolitów o tym samym anjonie $SO_4''$. Innemi słowy jej istotą jest:

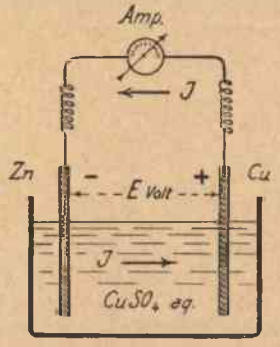
$$Fe\,(\uparrow) + Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Cu\,(\downarrow)$$

gdzie strzałkę $\uparrow$ oznaczamy rozpuszczenie się, a strzałkę $\downarrow$ wydzielanie się metalu z roztworu.

Reakcje takie, jak każda inna reakcja chemiczna, są zawsze związane z przemianą energetyczną $U$, której wyrazem i miarą jest ilość wydzielonego lub pobranego ciepła: $q = U$ (p. str. 91), którą można zawsze oznaczyć kalorymetrycznie. Odpowiednie pomiary, przerachowane na 1 gramoatom wydzielonego lub roztworzonego metalu, wykazują np. dla powyższej reakcji:

$$Fe + CuSO_4.aq \longrightarrow FeSO_4.aq + Cu + q = 37400\ gkal.$$

Sprobujmy warunki tej i podobnych jej reakcyj zmienić w następujący sposób. — Do roztworu $CuSO_4.aq$ zanurzmy obok płytki $Fe$ płytkę $Cu$ i połączmy płytki obu tych metali nazewnątrz roztworu drutem metalicznym, jak na Rys. 72, spiętym z dzwonkiem elektrycznym lub z ampermetrem. — Przekonamy się (Doświadczenie!), że po drucie tym płynie prąd elektryczny $J$ i to w kierunku od płytki $Cu$ do płytki $Fe$. — Prąd ten mógł zaistnieć tylko na skutek wytworzenia się siły elektrobodźczej $E$, jako różnicy potencjałów elektrycznych pomiędzy obu płytkami, — siły, która powoduje transport elektryczności po drucie od $Cu$ do $Fe$, a w roztworze od płytki $Fe$ do płytki $Cu$. — Nie poruszając na razie pytania, w jakim miejscu roztworu znajduje się siedlisko tej siły elektrobodźczej (p. n. str. 111) stwierdzamy, że płytka $Fe$ nie pokrywa się obecnie miedzią, natomiast przekonać się możemy, że płytka $Cu$ przybiera na swym ciężarze, a więc na niej tym razem osiada miedź, wydzielona z $CuSO_4$, podczas gdy płytka $Fe$ roztwarza się. Słowem mamy tu do czynienia z samorzutnym procesem elektrolizy roztworu $CuSO_4.aq$.




Rys. 72. Ogniwo galwaniczne: $Zn \mid CuSO_4.aq \mid Cu$, złożone z *1* elektrolitu i *2* elektrod metalowych $Fe$ i $Cu$. Siła elektrobodźcza $E$, działająca pomiędzy elektrodami, uruchamia prąd $J$ w zamkniętym obwodzie.

W ten sposób przeprowadzona powyższa reakcja wymiany jonowej: $Fe + Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Cu + q = 37400\ gkal$, staje się źródłem prądu elektrycznego. — Prąd ten niesie ze sobą pewien zapas energji wolnej $A$, którą łatwo wyliczyć można (p. str. 207) z ilości przewiedzionej elektryczności $J$ *(Amp-sec = Coul)* oraz ze zmierzonej siły elektrobodźczej $E$ *(Volt)*, jako równą: $A = E\ J$ *(Volt-Coul)*. — Jeśli $J$ obliczymy na 1 gramorównoważnik, to jak wiemy (p. str. 185): $J = 96500\ Coul = 1\ Farad$. Mamy więc:

$$A = 96500.E\ (Volt\text{-}Coul) = E\ (Volt\text{-}Far).$$

Urządzenie, które pozwala na przemianę energji chemicznej na wolną energję prądu elektrycznego, jest to ogniwo galwaniczne.

Energja prądu elektrycznego: $A = E(Volt\text{-}Far)$, wytwarzana w ogniwie galwanicznym na skutek reakcji chemicznej, pochodzi niewątpliwie z energji wewnętrznej $U = q\ kal$ tejże reakcji, którą bez powyższego urządzenia reacja ta wydziela w postaci ciepła $q$. — Zachodzi pytanie, czy w ogniwach galwanicznych energja wewnętrzna reakcji $U$ całkowicie, czy też częściowo tylko przemienia się na wolną energję prądu, tj. czy $U = A$, czy też $U \neq A$?

**2. Wolna energja ogniwa galwanicznego, a jego energja wewnętrzna.** — Doświadczenie stwierdza, że zależy to zarówno od rodzaju reakcji, zużytkowanej w ogniwie galwanicznym, jako też od urządzenia samego ogniwa, a urządzenie to może być rozmaite, odmienne od powyżej opisanego. — Rozważmy sprawę tę na typie ogniw, zwanych „odwracalnemi“, tj. na ogniwach, w których reakcja chemiczna, wytwarzająca energję prądu elektrycznego, może być odwrócona przez użycie energji elektrycznej, doprowadzonej z zewnątrz (np. z dynamomaszyny), tak że ogniwo powraca całowicie do pierwotnego stanu. — Ogniwami odwracalnemi są np. akumulatory ołowiowe, oraz ogniwa typu Daniella.

1. *Ogniwo Daniella.* — W osnowie ogniwa tego leżą przedstawione powyżej jednoczesne przemiany: metali na ich jony (np. $Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot}$) i odwrotnie przyjście jonów metalicznych w stan obojętnych atomów (np. $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$). — Urządzenie całości ogniwa polega tu jednak na zastosowaniu nie jednego, lecz 2 odrębnych roztworów, oddzielonych od siebie porowatą przegrodę $D$, uniemożliwiającą ich wymieszanie się (p. n. Rys. 73, str. 236), co w skróceniu oddaje następujący wzór schematyczny:

$$\overset{-}{Zn} \mid ZnSO_4\ aq\ -\ CuSO_4.aq \mid \overset{+}{Cu}.$$

Gdy ogniwo jest spięte zewnętrznie drutem metalicznym, wtedy wytwarza ono prąd, płynący na zewnątrz od $Cu$ do $Zn$, a wewnątrz (w roztworze) ogniwa od $Zn$ do $Cu$. — Elektroda $Zn$ jest więc ujemnym jego biegunem, a $Cu$ — dodatnim. — Reakcja, wytwarzająca prąd w tym ogniwie, jest związana z roztwarzaniem się $Zn$ z elektrody cynkowej i osadzaniem się $Cu$ na elektrodzie miedzianej, a więc przebiega samorzutnie w myśl przemiany:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu + q = 50100\ gkal$$

tj. w kierunku $\longrightarrow$. Przemiana odwrotna, w kierunku $\longleftarrow$, tj. roztwarzania się $Cu$ i wydzielania się $Zn$, samorzutnie wystąpić nie może, jako że jest to reakcja endotermiczna, lecz można ją przeprowadzić doprowadzeniem energji z zewnątrz, w postaci prądu elektrycznego, skierowanego od $Cu$ do $Zn$ w roztworze. — Przyczem ilości oddanej energji elektrycznej w kierunku $\longrightarrow$ i pobranej w odwrotnym kierunku $\longleftarrow$, są tu sobie równe. — Ogniwo Daniella jest więc, zarówno w swej przemianie materjalnej, jako i w przemianie energji wolnej ogniwem odwracalnym.

2. *Obliczenie energji wolnej ogniw odwracalnych z termochemicznych danych.* — Weźmijmy jako przykład poprzednie ogniwo Daniella, wykazujące siłę elektrobodzczą $E = 1 \cdot 068$ *Volt.* — Jego energję elektryczną $A$, rachowaną na 1 *gr.-rów.* przereagowanego metalu, a więc np. na $^1/_2$ *Zn* $= {}^1/_2 . 65 \cdot 97\,g = 32 \cdot 98\,g$ cynku, obrachowujemy w myśl wzoru: $A = E.J$ (p. str. 207), jako równą $= 1 \cdot 068 \times 96500 = 103062$ *(Volt-Coul).* — Przemieniona na ciepło ta ilość Volt-Coulombów (p. Tab. XIV) jest równa $= 0 \cdot 2389 \times 103062 = 24620$ *gkal.* — A więc energja elektryczna ogniwa Daniella. $Zn|CuSO_4 - CuSO_4|Cu$ wynosi: $A = 103062$ *(Volt-Coul)* $= 24620$ *gkal*:

Całkowita zaś przemiana energji wewnętrznej $U$ reakcji: $Zn + CuSO_4.aq \rightarrow ZnSO_4aq + Cu$, zmierzona kalorymetrycznie wynosi na 1 *gr.-równ*: $q = 25050$ *gkal.* — Skoro zaś: $q = U$, a zatem mamy:

$$A = 24620\ gkal \quad \text{i} \quad U = 25050\ gkal$$

Ponieważ ogniwo Daniella jest ogniwem pracującym odwracalnie, ponieważ nadto podczas oddawania prądu ogniwo to prawie zupełnie nie ogrzewa się ani się ziębi, przeto przemiana chemiczna w nim zachodząca odbywa się izotermicznie i odwracalnie. Wiemy już (p. II Zasada termodynamiki, str. 94—95), że w tych warunkach uzyskana ilość użytecznej energji jest ilością maksymalną, którą określiliśmy jako energję wolną $A$. — Z powyższej liczbowej tożsamości energji wolnej $A$ i energji całkowitej $U$ dla reakcji, odbywającej się w ogniwie Daniella, wysnuto *(Thomson)* pierwotnie wniosek ogólny: całkowita energja $U$ reakcji chemicznej, zmierzona kalorymetrycznie $(U = q)$, jest miarą jej energji wolnej $A$, tj. miarą powinowactwa chemicznego. Uogólnienie to jest jednak zasadniczo fałszywe, gdyż jak to wyjaśniliśmy poprzednio (str. 95 i n.) stoi ono w sprzeczności z II Zasadą termodynamiki, wyrażoną wzorem Helmholtza:

$$A = U + T.\frac{dA}{dT}.$$

Stąd wynika odrazu, iż tylko w wyjątkowych warunkach: $T = 0$, lub $dA/dT = 0$, jest $A = U$.

Jeśli ogniwo Daniella w temperaturze zwykłej (np. $20^0\,C$) istotnie wykazuje $A = U$, znaczy to, że dlań musi być $dA/dT = 0$. — Stosunek $dA/dT$, wyrażony w jednostkach energji elektrycznej: $A = E.96500$ *(Volt-Coul)* $= E$ *(Volt-Far)* jest niczem innem, jak $dE/dT$, czyli oznacza zmianę siły elektrobodźczej ogniwa na $1^0$ zmiany temperatury. — Doświadczenie stwierdza, że w ogniwie Daniella zmiany tej prawie że niema, czyli $dE/dT = 0$, tj. siła elektrobodzcza powyższego ogniwa Daniella: $E = 1 \cdot 068$ *Volt* nie zmienia się z temperaturą, a więc dlań istotnie musi być $A = U$.

W przeważającej natomiast ilości odwracalnych ogniw galwanicznych, jakimi są np. różne inne ogniwa typu Daniella, jest zwykle: $dE/dT < 0$, albo nawet $> 0$, czyli naogół $dE/dT \neq 0$. — Stąd wynika odrazu wniosek: obrachowanie energji wolnej: $A = E$ *(Volt-Far)* ogniwa galwanicznego, albo co na jedno wychodzi jego elektrobodzczej siły $E$ *(Volt)*, — wyłącznie

z termochemicznych danych jego reakcji, tj. wydzielanego przez tę reakcję ciepła $q = U\,kal$, nie jest naogół możliwe, koniecznem jest bowiem jeszcze oznaczenie wartości współczynnika temperatury $dE/dT$.

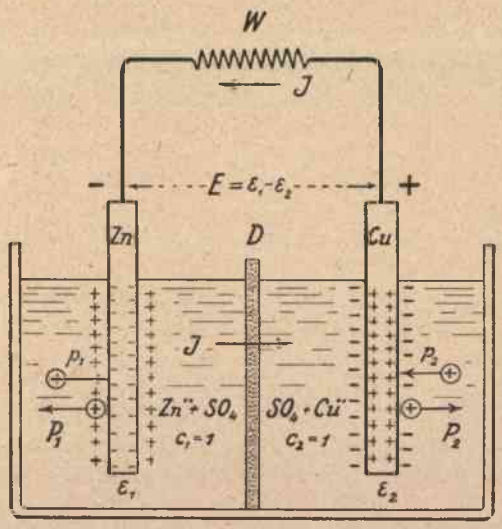
**3. Osmotyczna teorja ogniw galwanicznych Nernsta.** — Zgoła na innej drodze, niż wyż omówiona droga termochemiczna, zdołał *Nernst* (1888—89 r.) obliczyć siłę elektrobodźczą odwracalnych ogniw galwanicznych, a mianowicie swe podstawowe rozważanie oparł na wyjaśnieniu mechanizmu powstawania różnicy potencjałów pomiędzy graniczną powierzchnią jonotwórczej elektrody (np. płytki *Fe*), a roztworem, zawierającym w sobie jony wytwarzane przez elektrodę (a więc np. jony $Fe^{\cdot\cdot}$).

1. *Pochodzenie potencjału elektrolitycznego i siły elektrobodźczej ogniw galwanicznych.* — Jeśli jakieś ciało stałe, nie tworzące jonów (np. naftalina), lub wydzielające oba rodzaje jonów — dodatnie i ujemne (np. chlorek sodu *NaCl*) przechodzi do roztworu, to ten samorzutnie przebiegający proces rozpuszczania się, mający swe źródło w kinetycznej energji cieplnej cząstek $^1/_2\,mu^2$, jest skutkiem siły, która z powierzchni granicznej rozpuszczającego się ciała stałego wyrzuca cząstki i pędzi je w środowisko cieczy. — Siłę tę słusznie jest przeto określać jako „prężność roztworczą $P$“.

Cząstki ciała stałego, które przeszły do roztworu, na skutek swej kinetycznej energji wywierają w roztworze ciśnienie, które na „półprzenikliwych“ ścianach jak wiemy (p. str. 58) ujawnia się jako ciśnienie osmotyczne $p$. — Cząstki będące w roztworze uderzają też o powierzchnię, odgraniczającą rozpuszczające się ciało stałe od roztworu. Rozpuszczanie się, tj. przyrost stężenia w roztworze, ustaje, gdy prężność roztwórcza $P$ zrówna się z siłą osmotycznego ciśnienia, tj. gdy $P = p$.

Analogiczne działanie sił musi mieć miejsce również i wtedy, gdy tem ciałem stałem jest metal. Lecz w grę tu wchodzi jeszcze jedna dodatkowa, istotna różnica, mianowicie ta, że cząstki odrywające się od metalu są to nie obojętne atomy, lecz ich jony, a mianowicie jony dodatnie. Przez to płytka metalu, np. *Zn* zanurzonego w wodzie, staje się ujemnie naładowana, natomiast graniczną warstewkę cieczy wypełnią jony dodatnie $Zn^{\cdot\cdot}$. Wobec tego pomiędzy oderwanemi dodatniemi jonami $Zn^{\cdot\cdot}$, a płytką *Zn* naelektryzowaną ujemnie, wystąpić musi działanie elektrostatycznego przyciągania, która doszedłszy do mocy siły roztwórczej metalu $P$ zahamuje proces dalszego rozpuszczania się metalu. — Graniczna powierzchnia metalu i cieczy staje się więc granicą 2 przeciwnie naelektryzowanych warstewek: ujemnej na metalu, dodatniej w roztworze, jak to wyobraża Rys. na str. 226. — Na granicy tej istnieje więc skok potencjału elektrycznego $\varepsilon$, podobnie jak pomiędzy 2 okładkami kondensatora metalicznego, naelektryzowanemi odmiennie.

Pomyślmy dalej płytkę $Zn$ zanurzoną nie w wodzie, lecz w roztworze, zawierającym jony $Zn^{\cdot\cdot}$, a więc np. w roztworze $ZnSO_4 . aq$ o dowolnem stężeniu, np. $c = 0 \cdot 1\ n$. — W roztworze tym jony $Zn^{\cdot\cdot}$ wywierają pewne osmotyczne ciśnienie $p$, proporcjonalne do ich stężenia $c$ (p. str. 64). Ze strony płytki metalu działa natomiast siła prężności roztworczej $P$, z jaką jony $Zn^{\cdot\cdot}$ wyrywają się z jej powierzchni granicznej. — Jeśli $P > p$, to cynk się rozpuszcza w roztworze, a na jego powierzchni panuje pewien skok potencjału: $\varepsilon_x < 0$, tj. ujemnej wartości względem samego metalu. — Gdy $P = p$, rozpuszczanie się niema miejsca, niema też wtedy żadnej różnicy napięć: $\varepsilon_x = 0$. — Gdy natomiast $P < p$, — proces się odwraca: na płytkę metalu spadać będą jony $Zn^{\cdot\cdot}$. Skok potencjału granicznej warstewki: *metal | roztwór* — zmieni swój znak i stanie się dodatni: $\varepsilon_x > 0$.




Rys. 73. Ogniwo Daniella: schematyczny obraz powstawania potencjałów $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$ pomiędzy matalem a roztworem, zawierającym katjony tego metalu; $P_1$ i $P_2$ — prężności roztwórcze metalów (np. *Zn* i *Cu*); $p_1$ i $p_2$ — osmotyczne ciśnienie katjonów $Zn^{\cdot\cdot}$ i $Cu^{\cdot\cdot}$. Siła elektrobodźcza ogniwa $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. — Ponieważ dla stężeń $c = 1\ n$ jest $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ wytwarza się prąd od *Zn* do *Cu* wewnątrz ogniwa i odwrotny w oporze $W$ na zewnątrz. $D$ — przepuszczalna diafragma odgraniczająca oba roztwory.

Wytworzony skok potencjału elektrycznego $\varepsilon$ na granicznej powierzchni: *metal | roztwór* — nie może być źródłem prądu elektrycznego, gdy mamy jeden tylko roztwór i jedną tylko elektrodę metalową. — W kondensatorze zwykłym, złożonym z metalowych okładek, oddzielonych dielektrykiem (np. szkłem), różnoimienne naboje obu okładek $\oplus$ i $\ominus$, pomiędzy któremi istnieje analogiczny skok potencjału $\varepsilon$ — mogą być źródłem prądu elektrycznego: wystarczy połączyć je ze sobą jakimkolwiek przewodnikiem (np. drutem). Po przewodniku tym przebiegnie krótkotrwały prąd, który wnet zaniknie, bo oba naboje okładek zobojętnią się momentalnie prawie, tj. $\varepsilon$ spadnie do $\varepsilon = 0$. — Inaczej rzecz się ma ze skokiem potencjału elektrolitycznego. Tu niepodobna spiąć ze sobą nazewnątrz różnoimiennych nabojów: elektrody i roztworu — inaczej, jak za pomocą zanurzenia dodatkowej (drugiej) elektrody metalowej do tegoż samego roztworu. Wtedy jednak powstają 2 skoki potencjałów: na obu zanurzonych w ten sam roztwór końcach metalowych elektrod $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$, jak to wyobraża Rys. 73. Wtedy istotnie w zewnętrznym przewodzie metalowym $W$ wytworzyć się

może ruch elektryczności (elektronów), czyli powstać może prąd, ale źródłem prądu tego jest współdziałanie 2 skoków potencjału na obu elektrodach. — Prąd ten nie będzie jednak krótkotrwały jak z kondensatora, gdyż w miarę zobojętnienia przezeń nabojów obu elektrod, na elektrodach tych nieprzerwanie działa prężność roztworcza metalu i regeneruje pierwotny skok potencjału pomiędzy elektrodą a roztworem. — Siła elektrobodźcza $E$, działająca w całości takiego urządzenia, składa się więc z 2 skoków potencjału $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$ — na obu elektrodach, tj. $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. — Jest to właśnie siła elektrobodźcza ogniwa galwanicznego.

2. *Wywód ogólnego wzoru na siłę elektrobodźczą ogniw odwracalnych.* — W zastosowaniu do obliczenia siły elektrobodźczej odwracalnych ogniw galwanicznych powyższe jakościowe rozważanie daje się z łatwością zastosować do wyprowadzenia ogólnego wzoru. Wywód ten przeprowadzimy na konkretnym przykładzie ogniwa (najlepiej na ogniwie typu Daniella), którego schematyczny obraz wyobraża Rys. 73, a skład którego wyraża się schematem:

$$\begin{array}{c|c|c|c} Zn & Zn^{\cdot\cdot}SO_4''aq & Cu^{\cdot\cdot}SO_4''aq & Cu \\ - & c_1 \backsim p_1 & c_2 \backsim p_2 & + \end{array}$$

gdzie $c_1$ i $c_2$ — wyrażają stężenia jonów $Zn^{\cdot\cdot}$ i $Cu^{\cdot\cdot}$, a $p_1$ i $p_2$ — proporcjonalne do tych stężeń ciśnienia osmotyczne.

Obydwie przemiany jonowe, które zachodzą w tym ogniwie, tj. roztwarzanie się cynku $Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot}$ i wydzielanie się miedzi $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$, przebiegają samorzutnie, a więc są w stanie wydać pewną ilość energji wolnej, przetwarzalnej w pracę użyteczną $A$.

Praca osmotyczna $A_1$ jaką są w stanie wykonać jony $Zn^{\cdot\cdot}$, pędzone z elektrody cynkowej jej siłę roztwórczą $P_1$ przeciw mniejszej od niej osmotycznej sile $p_1$ tychże jonów, będących w roztworze $ZnSO_4$, oblicza się na 1 *mol* (w tym przypadku na 1 *gr.-atom*) roztworzonego metalu *(Zn)*, jako równa:

$$A_1 = RT.ln\frac{P_1}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Jest to wyrażenie identyczne z tem, jakie otrzymuje się przez bardzo proste rozważanie dla obrachowania pracy, związanej z rozprężaniem się gazu. We wzorze tym wyrażają: $T$ — temperaturę bezwzględną; $P_1$ i $p_1$ — prężność roztwórczą $Zn$ i ciśnienie osmotyczne jonów $Zn^{\cdot\cdot}$, a $R$ — pewną stałą liczbową, zwaną „stałą gazową“, odniesioną do 1 *mola* *). (p. str. 228), a $ln$ — logarytm naturalny.

Analogicznie praca osmotyczna $A_2$, którą jonu $Cu^{\cdot\cdot}$ o ciśnieniu osmotycznem $p_2$ wykonywują przeciw mniejszej tu od niego sile prężności roztwórczej miedzi $P_2$, wyraża się wzorem:

$$A_2 = RT.ln\frac{p_2}{P_2}$$

albo co na jedno wychodzi po przestawieniu licznika z mianownikiem:

$$A_2 = -RT\ ln\frac{P_2}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Łączna przeto praca $A$, którą oddają razem obie elektrody czyli całość ogniwa, jest oczywiście równa ich algebraicznej sumie, tj:

$$A = A_1 + A_2 = RT ln\frac{P_1}{p_1} - RT ln\frac{P_2}{p_2} \quad . \quad . \quad (3)$$

Lecz z drugiej strony praca $A$, którą ogniwo jako całość jest w stanie wykonać, dają się również z łatwością obliczyć: — 1) ze zmierzonej siły elektrobodźczej ogniwa $E$ *Volt* i — 2) z ilości elektryczności, związanej z wydzieleniem 1 *gr.-równ.*, równej 1 *Farad* = = 96500 *Coul* (p. str. 185). — Ponieważ w rozważanym przez nas przypadku 1 *gr.-atom Zn* lub *Cu* = 2 *gr.-równ.* tychże, bo oba te pierwiastki są 2-wartościowe, przeto dla wyrażenia pracy $A$ w jednostkach elektrycznych, będziemy mieli (p. str. 207) wzór:

$$A = E.2F\ (Volt\text{-}Far) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Gdy nadto we wzorze (3) stałą $R = 0{\cdot}0821$ *ltr-atm* wyrazimy również w jednostkach elektrycznych, a więc przez: $R = 8{\cdot}32$ *(Volt-Coul)*, albo $= 8{\cdot}6 \times 10^{-5}$ *(Volt-Far)*, wtedy z połączenia wzorów (3) i (4) otrzymujemy odrazu:

$$E\ (Volt).2F\ (Far) = R.T.ln\frac{P_1 \cdot p_2}{P_2 \cdot p_1},$$

---

*) **Stała gazowa „R"** określa się następujaco. — Prawo gazowe Boyle'a i Gay'-Lussaca (patrz str. 15 — 17) złączone razem wyrażają się wzorem: $p.v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, który w odniesieniu do temperatury bezwzględnej $T$ przyjmuje postać: $p.v = {}^1/_{273} . p_0 v_0 . T$, gdzie $p$ i $v$ są ciśnieniem i objętością uważanej ilości gazu w temperaturze bezw. $T$, a $p_0$ i $v_0$ odpowiedniemi wielkościami w temp. $t = 0^0$ *C*, tj. w $T = 273^0$. — Niech uważana ilość gazu, zamknięta np. w tłokowem urządzeniu jak na Rys. 10 (str. 24) wynosi dokładnie 1 *gr.-drobinę*, wtedy dla $p_0 = 1$ *atm* jest $v_0 = 22{\cdot}412$ *ltr.* (p. str. 148). Dla tej ilości, tj. dla 1 *mola* dowolnego gazu, będziemy więc mieli: $p.v = {}^1/_{273} . 1 . 22{\cdot}412 . T = 0{\cdot}0821\ T$. — Tę to stałą liczbę 0·0821 przyjęto nazywać „stałą gazową" i oznaczać literą $R = 0{\cdot}0821\ l$.

Stała $R$ wyraża więc w litrach zwiększenie objętości 1 *mola* (gr.-drobiny) gazu, pozostającego pod ciśnieniem $p = 1$ *atm*, przy zmianie temperatury $\Delta T = 1^0$.

Skoro więc $R = 1/T.p.v = 0{\cdot}0821$, co wynika z ostatniego wyrażenia to liczba 0·0821 jest też wyrazem pracy $p.v$, którą 1 *mol* gazu (= 22·4 *l*) pod ciśnieniem $p_0 = 1$ *atm* wykonuje, gdy przez ogrzanie o $\Delta t = 1^0$ rozszerza się o 0·0821 *l*. — A zatem: $R = 0{\cdot}0821$ *litro-atmosfer.*

W przerachowaniu na inne równoważne jednostki pracy (p. Tab. XIV) stała $R$ wynosi: 0·0821 *ltr-atm* = 1·984 *gkal* = 8·32 *Volt-Coul* i t. d.

a stąd ostatecznie na obliczenie $E$ w woltach:

$$E = \frac{RT}{2F} \times ln \frac{P_1 \cdot p_2}{P_2 \cdot p_1} \text{ (Volt)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Wzór ten obrachowany dla szczegółowego przypadku ogniwa o dwuwartościowych jonach $\nu = 2$, jakimi są jony $Zn^{\cdot\cdot}$ i $Cu^{\cdot\cdot}$, staje się wzorem ogólnym, dla jonów dowolnej wartościowości, jeśli w nim zamiast szczegółowej liczby 2 wstawimy ogólną liczbę $\nu$ równą np: dla katjonów $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ i t. p. $\nu = 1$, lub dla jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ i t. p. $\nu = 3$ i t. d. — A więc ogólna postać wzoru na obrachowanie siły elektrobodźczej $E$ odwracalnego ogniwa jest:

$$E = \frac{1}{\nu} \times \frac{RT}{F} \times ln \frac{P_1 \cdot p_2}{P_2 \cdot p_1} \text{ (Volt)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Po wstawieniu weń powyżej podanych wartości liczbowych stałych $R$, $F$ i $T$ dla temperatury $18^0\,C$ równej $T = 291^0$, oraz po zamianie logarytmów naturalnych $(ln_e)$ na logarytmy zwykłe $(lg_{10})$, co się uskutecznia wymnożeniem przez modul = 2·303, otrzymujemy, jako łączną wartość liczbową stałych współczynników wzoru (6), tj. wartość $RT/F = 8 \cdot 32 \times 291^0 \times 2 \cdot 303 : 96500 = 0 \cdot 0577$ *(Volt)*, okrąg. = 0·058. A zatem:

$$E = \frac{1}{\nu} \cdot 0 \cdot 058 \cdot lg \frac{P_1 \cdot p_2}{P_2 \cdot p_1} \text{ (Volt)} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Z powyższego wynika, że do obliczenia elektrobodźczej siły $E$ ogniwa galwanicznego wystarcza wyłącznie znajomość wartości: $P_1$, $P_2$ oraz $p_1$, $p_2$ lub stosunków tychże: $P_1/P_2$ i $p_2/p_1$.

Stosunek ciśnień osmotycznych $p_2/p_1$ jest oczywista równy stosunkowi stężeń gramojonów, tj. $c_2/c_1$ w roztworach, otaczających elektrody, ponieważ jak wiemy (p. str. 65) w myśl osmotycznej teorji roztworów $c$ jest proporcjonalne do $p$. — Można przeto stosunek $p_2/p_1 = c_2/c_1$ łatwo doświadczalnie oznaczyć. Niepodobna natomiast bezpośrednio oznaczyć prężności roztworczych $P_1$ i $P_2$. Wobec tego nie można też wprost wykorzystać wzoru (7) do obliczenia wartości $E$. Jesteśmy jednak w stanie ze wzoru tego przewidzieć, w jakich szczegółowych warunkach da się tę trudność ominąć. A jakie to są warunki, o tem przekonamy się z treści następnych ustępów.

3. *Potencjały elektrolityczne.* — Rozłóżmy wyrażenie (7) na jego 2 składniki $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$, w następujący sposób:

$$E = \frac{1}{\nu} \cdot 0 \cdot 058 \cdot lg \frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{\nu} \cdot 0 \cdot 058 \cdot lg \frac{P_2}{p_2} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad . \quad (8)$$

to oczywista, że składniki te $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$ reprezentować będą części całkowitej siły elektrobodźczej $E$ ogniwa, przypadające oddzielnie na każdą z 2 elektrod. Będą to więc wyrażenia na skoki potencjału

pomiędzy elektrodą a roztworem jej jonów. — Wartość liczbowa tego rodzaju potencjału elektrody zależy oczywiście: — 1) od prężności roztworczej $P$ jej materjału, — 2) od osmotycznego ciśnienia $p$, czyli od stężenia jej jonów $c$ w roztworze.

*Potencjał elektrolityczny* $\varepsilon$ przyjęto definjować, jako potencjał, który wykazuje elektroda względem „normalnego“ stężenia jej jonów w roztworze, tj. dla $c = 1\,n$ (1 *gr.-jon* w 1 *ltr.*), a znak tego potencjału dodatni (+), lub ujemny (—), określać rodzajem naboju, jaki wykazuje elektroda względem roztworu normalnego.

Wartość liczbową $\varepsilon_n$ *normalnego potencjału* elektrolitycznego określa zatem wyrażenie:

$$\varepsilon_{\text{elektroda-roztwór}} = \frac{1}{\nu} . 0{\cdot}058 . lg \frac{C}{c=1} \text{ (Volt)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

w którem zamiast stosunku $P/p$ figuruje proporcjonalny mu stosunek stężeń $C/c$.

Rodzaj potencjału wyznacza się natomiast: — 1) z jednej strony rodzajem jonów, wytwarzanych przez elektrodę, a te mogą być dodatnie albo ujemne; — 2) z drugiej strony liczbową wartością stosunku $P/p = C/c$, który może być $\gtrless 1$. — Jeśli elektroda jest elektrodą katjonotwórczą, to znaczy wydaje z siebie jony dodatnie (np: $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ i t. p.), a więc sama się ładuje ujemnie (—), wtedy wyrażenie (9) na wartość jej potencjału $\varepsilon_k$ winno być zgóry opatrzone znakiem ujemnym. Dla elektrody anjonotwórczej, tj. wydzielającej jony ujemne (np. $Cl'$, $OH'$ i t. p.), rzecz się ma odwrotnie. — Ogólnie przeto wyrazem potencjałów elektrolitycznych są wzory:

$$\text{Potencjały katjonowe: } \varepsilon_k = -\frac{1}{\nu} . 0{\cdot}058 . lg \frac{C}{c} \quad . \quad . \quad (10)$$

$$\text{Potencjały anjonowe: } \varepsilon_a = +\frac{1}{\nu} . 0{\cdot}058 . lg \frac{C}{c} \quad . \quad . \quad (11)$$

Gdy przytem $C > c$, a więc $lg \frac{C}{c} > 0$, to wyrażenia te dla obu rodzajów potencjałów, zachowują wyznaczone im znaki; natomiast gdy $C < c$, a więc $lg \frac{C}{c} < 0$ — to wyznaczony wzorem rodzaj potencjału ulegnie odwróceniu.

Bez oznaczenia wartości $P$, albo $C$, niepodobna więc wyrachować poszczególnych potencjałów elektrolitycznych $\varepsilon$, ani wyznaczyć ich rodzaju. — Niemożliwem jest też bezpośrednie zmierzenie pojedynczego potencjału, albowiem niepodobna jest stworzyć spięcia obu nabojów granicznej powierzchni: metal / roztwór, — bez użycia dodatkowej elektrody, a wtedy zamiast jednego potencjału $\varepsilon_1$, mamy odrazu obecny drugi $\varepsilon_2$, czyli razem ogniwo galwaniczne.

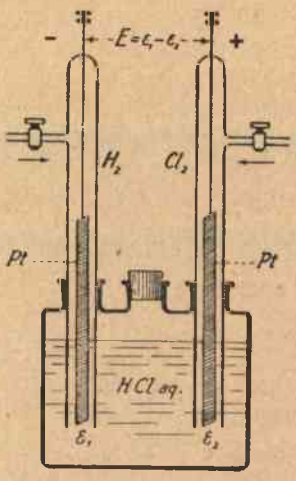
*Potencjał elektrody rtęciowej* $\varepsilon_{Hg}$. — Gdybyśmy jednak, choćby dla jednego tylko ogniwa galwanicznego mogli stworzyć takie warunki, aby jeden z jego potencjałów stał się równy zeru, np. $\varepsilon_2 = 0$, wtedy z łatwością, mierząc $E$ całego ogniwa, oznaczamy tem samem $\varepsilon_1$, gdyż wtedy: $E = \varepsilon_1 - (\varepsilon_2 = 0) = \varepsilon_1$. — Taki właśnie warunek daje się zrealizować w ogniwie rtęciowym utworzonym: — 1) z *Hg* — w otwartej rurce kapilarnej, zanurzonej w roztwór *HgCl* (o minimalnej rozpuszczalności), jako jedna elektroda $\varepsilon_2 = 0$, oraz 2) z *Hg* — o wielkiej powierzchni wolnej na dnie poprzedniego roztworu, jako druga elektroda $\varepsilon_1$. — Pomijając opis warunków pomiaru $E$ takiego ogniwa, zanotujemy tu jedynie wynik, a mianowicie: absolutny potencjał rtęci: $\varepsilon_{Hg} = +0{\cdot}56$ *Volt.* — Kombinując w odpowiedni sposób elektrodę rtęciową $\varepsilon_{Hg}$ z jakąkolwiek inną, możemy zatem dalej zmierzyć bezwzględnie elektrolityczne potencjały każdego innego jonotwórczego ciała, np: $\varepsilon_{Zn^{\cdot\cdot}}$, $\varepsilon_{Ag^{\cdot}}$ i t. p.

*Potencjał elektrody wodorowej* $\varepsilon_H = 0$. — Racjonalniej i praktyczniej jest jednak wybrać inną jeszcze drogę, a mianowicie dowolnie założyć jeden z potencjałów, np. potencjał „normalny“ elektrody wodorowej: $H|H^{\cdot}$ — gdy $c_{H^{\cdot}} = 1\ n$, a równy zeru, tj. $\varepsilon_{H^{\cdot}} = 0$ i z tą elektrodą kombinować potencjały wszelkich innych elektrod, np. $\varepsilon_{Ag^{\cdot}}$, $\varepsilon_{Cl^{\cdot}}$ i t. d. — Jak to wykonać, o tem pouczy nas opis ogniwa gazowego. Wtedy możemy wyznaczyć doświadczalnie wszelkie potencjały elektrolityczne w odniesieniu do $\varepsilon_H = 0$. — Załączona na str. 233 Tab. XIX zawiera liczbowe wartości w ten sposób oznaczonych „normalnych“ potencjałów elektrolitycznych.

4. *Ogniwa gazowe i ich potencjały.* — Powyższe ogólne rozważania opieraliśmy o potencjały, które wytwarzają metale w zetknięciu z roztworami ich jonów, tj. potencjały: $\varepsilon_{metal\text{-}roztwór}$ i chociaż zaznaczyliśmy, że mogą być też potencjały anjonowych elektrod, to jednak nie zajmowaliśmy się pytaniem, jak się one realizują. — Zdawałoby się, że dla pierwiastków w stanie gazowym własności jednotwórczej elektrody oczekiwać nie należy. — Okazuje się w rzeczywistości, że jest inaczej. Gazowe pierwiastki, np. $H_2$, $O_2$, $Cl_2$ i t. d. tak samo jak metale w zetknięciu z ciekłą fazą roztworu są w stanie wysyłać doń jony, czyli wytwarzać skok potencjału: $\varepsilon_{gaz\text{-}roztwór}$.

Należy tylko stworzyć warunek, by ten skok potencjału mógł się wytworzyć. Warunkiem tym jest użycie metalicznej powierzchni, np. w postaci blaszki, na której dany gaz może się adsorbować, wtedy zadsorbowane na metalu cząstki gazu w zetknięciu z fazą ciekłą roztworu — są istotnie jonotwórczem ciałem. Oczywista, użyty metal nie powinien być chemicznie atakowany przez gaz, nie powinien też sam wykazywać jonotwórczej zdolności, a nadto mieć możliwie wielką (rozdrobioną) powierzchnię. Tym warunkom odpowiadają szlachetne metale grupy platynowców, w szczególności sama platyna *Pt*, osobliwie w postaci czerni platynowej.

*Elektroda gazowa* składa się przeto: — 1) z platynowej blaszki *Pt*, pokrytej czernią platynową, co osiąga się przez elektrolityczne strącenie platyny, np. z roztworu $H_2PtCl_6$, na tej blaszce jako elektrodzie; — 2) z rurki szklanej, do której można wprowadzić z zewnątrz dany gaz i utrzymywać go pod żądanem ciśnieniem, np. 1 *atm*. Elektroda taka dolnym otwartym końcem rurki zanurzona jest w roztwór elektrolitu.




Rys. 74. Ogniwo gazowo-chlorowodorowe: $H_2/Pt$ — elektroda wodorowa normalna $c=1\,n$ o potencjale $\varepsilon=0$; $Cl_2/Pt$ — elektroda chlorowa normalna o potencjale $\varepsilon=+1{\cdot}35$ *Volt*. Siła elektrobodźcza ogniwa $E=0-+(1{\cdot}35)$ $E=-1{\cdot}35$ *Volt*.

Potencjał elektrody gazowej wyznacza się oczywiście rodzajem i stężeniem jonów, które elektroda wytwarza, zgodnie z wzorami (10) i (11), podanemi poprzednio ogólnie.

*Ogniwa gazowe*, złożone z 2 tego rodzaju elektrod gazowych, mogą mieć jeden tylko wspólny roztwór elektrolitu, łączący obie elektrody, jak np. ogniwo chlorowodorowe, p. rys. 74 skonstruowane z 2 etektrod gazowych: $H_2$ i $Cl_2$, schematu:

$$- \frac{H_2}{(Pt)} \Big| \underset{roztwór}{H^{\cdot}Cl' \, aq} \Big| \frac{Cl_2}{(Pt)} +.$$

Może też być złożone z 2 różnych roztworów (p. n. ogniwa koncentracyjne), zawierających osobno jony wytwarzane przez gazowe elektrody, np. ogniwo tlenowodorowe typu:

$$- \frac{H_2}{(Pt)} \Big| H_2^{\cdot}SO_4'' . aq \; - \; K^{\cdot}OH' . aq \Big| \frac{O_2}{(Pt)} +.$$

*Ogniwa metalowo-gazowe.* — Wreszcie można zestawić ogniwa złożone: — 1) z elektrody gazowej i — 2) z elektrody metalowej np:

$$- \frac{H_2}{(Pt)} \Big| H^{\cdot}SO_4'' . aq \; - \; Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' \, aq \Big| Cu \; +.$$

5. *Oznaczanie potencjałów elektrolitycznych.* — Tego rodzaju ogniwa kombinowane (gazowo-metalowe) służą właśnie do oznaczania potencjałów elektrolitycznych $\varepsilon$ jonotwórczych ciał. Jeśli bowiem założymy, jak powyżej, potencjał wodoru $\varepsilon_H$ względem 1-$n$ roztworu jego jonów $H^{\cdot}$ jako normalny wodorowy potencjał $\varepsilon_{H^{\cdot}}=0$, to pomiar elektrolitycznej siły $E$ takiego ogniwa, daje nam odrazu potencjał badanego ciała $\varepsilon_x$:

$$E = (\varepsilon_{H^{\cdot}} = 0) - \varepsilon_x.$$

Przy pomocy takiej to właśnie elektrody wodorowej oznaczone zostały liczbowe wartości normalnych potencjałów elektrolitycznych $\varepsilon_x$ zawarte w załączonej Tab. XIX.

**Tab. XIX. — Potencjały elektrolityczne normalne**

dla stężenia jonów $c = 1\ n$, względem $\varepsilon_{H^\cdot} = 0$.

| Rodzaj elektrody i jej jonów | $\varepsilon_n$ *Volt* | Rodzaj elektrody i jej jonów | $\varepsilon_n$ *Volt* |
|---|---|---|---|
| Lit \| $Li^\cdot$ . . . . | −2·96 | Antymon \| $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ . | +0·25 |
| Potas \| $K^\cdot$ . . . | −2·92 | Bizmut \| $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ . . | +0·28 |
| Bar \| $Ba^{\cdot\cdot}$ . . . | −2·96 | Arsen \| $As^{\cdot\cdot\cdot}$ . . | +0·30 |
| Sód \| $Na^\cdot$ . . . . | −2·71 | Miedź \| $Cu^{\cdot\cdot}$ . . | +0·34 |
| Stront \| $Sr^{\cdot\cdot}$ . . | −2·95 | Kobalt \| $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ . . | +0·40 |
| Wapń \| $Ca^{\cdot\cdot}$ . . | −2·90 | Miedź \| $Cu^\cdot$ . . | +0·51 |
| Magnez \| $Mg^{\cdot\cdot}$ . | −2·35 | Srebro \| $Ag^\cdot$ . . | +0·80 |
| Mangan \| $Mn^\cdot$ . | −1·04 | Rtęć \| $Hg^\cdot$ . . . | +0·75 |
| Cynk \| $Zn^{\cdot\cdot}$ . . | −0·76 | Rtęć \| $Hg^{\cdot\cdot}$ . . . | +0·86 |
| Crom \| $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ . . | −0·51 | Złoto \| $Au^\cdot$ . . . | +1·50 |
| Żelazo \| $Fe^{\cdot\cdot}$ . . | −0·43 | Siarka \| $S''$ . . | +0·55 |
| Kadm \| $Cd^{\cdot\cdot}$ . . | −0·40 | Tlen \| $O''$ . . . | +1·23 |
| Kobalt \| $Co^{\cdot\cdot}$ . . | −0·29 | Wodorotlen \| $OH'$ | +1·68 |
| Nikiel \| $Ni^{\cdot\cdot}$ . . | −0·22 | Anjon \| $SO_4''$ . . | +1·90 |
| Ołów \| $Pb^{\cdot\cdot}$ . . . | −0·12 | Jod \| $J'$ . . . . | +0·54 |
| Cyna \| $Sn^{\cdot\cdot}$ . . . | −0·10 | Brom ciecz \| $Br'$ . | +1·08 |
| Żelazo \| $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ . . | −0·04 | Chlor gaz \| $Cl'$ . | +1·35 |
| Wodór \| $H^\cdot$ . . | ±0·00 | Fluor \| $F'$ . . . | +1·90 |

Znajomość „normalnych“ elektrolitycznych potencjałów $\varepsilon_n$ jonotwórczych ciał, tj. potencjałów, jakie ciała te wykazują względem roztworu ich jonów o stężeniu normalnem ($c = 1\ n$), daje odrazu możność obliczenia elektrobodźczej siły $E$ ogniw, skombinowanych z tych ciał w ich roztworach normalnych.

A więc np. dla ogniwa Daniella o stężeniu normalnem obu roztworów, gdzie $c_{Zn^{\cdot\cdot}} = 1\ n$ i $c_{Cu^{\cdot\cdot}} = 1\ n$ obliczamy: $E = \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Cu} = -0{\cdot}76 - (+0{\cdot}34) = -1{\cdot}10$ *(Volt)*. — Albo dla powyższego ogniwa chloro-wodorowego również w stężeniu normalnem $c_{H^\cdot} = c_{Cl'} = 1\ n$, mamy: $E = \varepsilon_H - \varepsilon_{Cl} = 0 - (+1{\cdot}35) = -1{\cdot}35$ *(Volt)*.

6. *Obliczanie siły elektrobodźczej ogniw dowolnego stężenia,* z wartości potencjałów normalnych $\varepsilon_n$ i oznaczonych wielkości stężenia jego jonów $c$. — Wiemy już (p. str. 230), że skok potencjału $\varepsilon$, który wytwarza się na granicznej powierzchni: *elektroda | roztwór* — dla obu rodzajów elektrod ($\varepsilon_k$-katjonowych, $\varepsilon_a$-anjonowych) wyznaczają nam wzory:

$$\varepsilon_k = -\frac{1}{\nu} . 0\ 058 . lg \frac{C}{c_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$\varepsilon_a = +\frac{1}{\nu} . 0{\cdot}058 . lg \frac{C}{c_a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Wyrażenia te w myśl definicji potencjałów normalnych $\varepsilon_n$ (p. str. 230) dają się przedstawić w postaci 2 składników:

$$\varepsilon_k = -\frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,.\,lg\,C + \frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,.\,lg\,c_k$$

$$\varepsilon_a = +\frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,.\,lg\,C - \frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,\,lg\,c_a$$

z których pierwszy reprezentuje wartość potencjału normalnego $|\varepsilon_n|$, tj. dla $c_k = 1$ lub $c_a = 1$. — A więc ogólnie:

$$\varepsilon_k = |\varepsilon_n| + \frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,lg\,c_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\varepsilon_a = |\varepsilon_n| - \frac{1}{\nu}.0{\cdot}058\,lg\,c_a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Z wzorów tych widzimy odrazu: jeśli wartości potencjałów normalnych $\varepsilon_n$ są wyznaczone, a to — jak widzieliśmy daje się uskutecznić na drodze bezpośredniego ich pomiaru (p. Tab. XIX), — to obliczenie $\varepsilon_k$ lub $\varepsilon_a$ dla dowolnego stężenia jonów, czynnych w roztworze, wymaga jedynie znajomości tych stężeń $c_k$ albo $c_a$.

*Przykłady:* — 1) Siła elektrobodźcza $E$ ogniwa Daniella o stężeniu $Zn^{\cdot\cdot}$-jonów: $c_{Zn} = 1\,n$ i $Cu^{\cdot\cdot}$-jonów: $c_{Cu} = 10^{-7}\,n$. — Odrębne potencjały obu elektrod wynoszą tu:

$\varepsilon_{Zn^{\cdot\cdot}} = -0{\cdot}76 + 0\,\,058\,lg\,1 \quad = -0\,\,76 - 0 = -0\,\,76$
$\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot}} = +0{\cdot}34 + 0{\cdot}058\,lg\,10^{-7} = +0{\cdot}34 - 0\,\,058 \times 7 = -0{\cdot}066$

A zatem: $E = \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Cu} = -0{\cdot}76 - (-0{\cdot}066) = -0{\cdot}69$ *(Volt).*

2) Siła elektrobodźcza $E$ ogniwa chloro-wodorowego o stężeniu $H^{\cdot}$-jonów: $c_{H^{\cdot}} = 1\,n$, i $Cl'$-jonów: $c_{Cl'} = 10^{-5}\,n$. — Obliczenie odrębnych potencjałów obu elektrod daje tu:

$\varepsilon_{H^{\cdot}} = -0 \quad + 0{\cdot}058\,lg\,1 \quad = -0 + 0 = 0$
$\varepsilon_{Cl'} = +1{\cdot}35 - 0{\cdot}058\,lg\,10^{-5} = +1\,\,35 - 0{\cdot}058 \times 5 = +1{\cdot}06$

A zatem: $E = \varepsilon_H - \varepsilon_{Cl} = 0 - (+1{\cdot}06) = -1{\cdot}06$ *(Volt).*

**4. Dalsze zastosowania teorji potencjału elektrolitycznego Nernsta.** — 1. *Ogniwa koncentracyjne.* — Jeśli prężności roztwórcze obu jonotwórczych elektrod są jednakowe, tj: $P_1 = P_2$, to w myśl wzoru (6), albo (7) i t. d. (p. str. 229), siła elektrobodźcza $E$ ogniwa, złożonego z takich elektrod, zależeć będzie wyłącznie od stosunku $p_2 : p_1$, czyli od stosunku stężeń obu jonów $c_2/c_1$ w roztworach, otaczających elektrody. Gdyby nadto przytem było: $c_2 = c_1$, wtedy oczywista $lg\,\frac{P_1 . c_2}{P_2 . c_1}$ byłby $= lg\,1 = 0$, a zatem i $E = 0$. Spełnienie

tych warunków mamy w przypadku, jaki przedstawia zgięty w kabłąk jakikolwiek drut metalowy, zanurzony obu końcami do roztworu soli, złożonej z jego jonów, o jednostajnem stężeniu, np. kabłąk drutu żelaznego *Fe*, zanurzony w roztwór $FeSO_4$ o dowolnej, lecz jednostajnej koncentracji. — Po tym drucie nie płynie żaden prąd, w obwodzie całym niema więc żadnej siły elektrobodźczej.

Gdy atoli końce tego samego drutu zanurzymy do roztworów tej samej soli, lecz różnych stężeń, tj. gdy $c_2 \neq c_1$, wtedy oczywista na zanurzonych końcach drutu wystąpi działanie siły elektrobodźczej w myśl wzoru:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{1}{\nu} . 0{\cdot}058\, lg \frac{c_2}{c_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Przypadek ten realizuje się więc w ogniwie, zwanym ogniwem koncentracyjnym, którego typ (p. Rys. 75, str. 236) stanowić może np. ogniwo schematu:

$$\begin{array}{c|c|c} Ag & Ag^{\cdot}NO_3'\text{. rozc.} \text{ —— } Ag^{\cdot}NO_3'\text{. stęż.} & Ag \\ - & c_1 = [Ag^{\cdot}] \qquad\qquad c_2 = ]Ag^{\cdot}] & + \end{array}$$

W ogniwie tym oczywista jest: $P_1 = P_2$, a $c_1 < c_2$. W tych warunkach prąd wewnątrz ogniwa jest: skierowany od elektrody w roztworze rozcieńczonym ku elektrodzie w roztworze stężonym i odwrotnie w przewodzie zewnętrznym.

Znając jedynie stężenia $c_2$ i $c_1$ — możemy odrazu według wzoru (14) obliczyć siłę elektrobodźczą ogniwa koncentracyjnego.

*Przykłady.* — Niech stężenie jonów $Ag^{\cdot}$ w dwu roztworach azotanu $AgNO_3$ wynosi: $c_2 = 1\,n$, a $c_1 = 0{\cdot}1$ albo $0{\cdot}01\,n$. lub $c_1 = 0{\cdot}001\,n$. Dla roztworów tych wytworzona siła elektrobodźcza ogniwa oblicza się jako:

$$\begin{aligned} E_1 &= {}^1/_1 \times 0{\cdot}058 . lg\, {}^1/_{0{\cdot}1} = 0{\cdot}058 . lg\, 10 = 0{\cdot}058 \ (Volt) \\ E_2 &= {}^1/_1 \times 0{\cdot}058 . lg\, {}^1/_{0{\cdot}01} = 0{\cdot}058 . lg\, 10_2 = 0\ 058 \times 2\ „ \\ E_3 &= {}^1/_1 \times 0{\cdot}058 . lg\, {}^1/_{0{\cdot}001} = 0{\cdot}058 . lg\, 10_3 = 0{\cdot}058 \times 3\ „ \end{aligned}$$

*Wniosek.* — Z powyższych liczb wynika następujący oczywisty wniosek ogólny: gdy stosunek stężeń $c_2/c_1$ w ogniwie koncentracyjnym wzrasta 10-, 100-, 1000-krotnie, czyli potęgami: 10; $10_2$; $10_3$... $10^n$, to siła elektrobodźcza ogniwa $E$ wzrasta wykładnikami potęg dziesiątki, innemi słowy: $E_n = E_1 . n.$, albo $E_n = 0{\cdot}058 . n$ *(Volt)*.

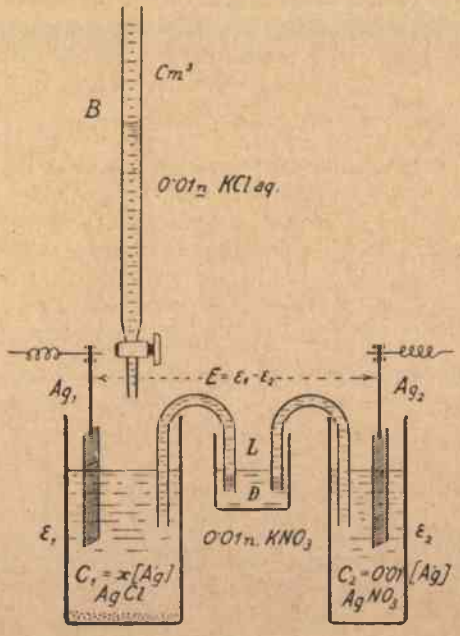
Doświadczalnie zmierzone siły elektrobodźcze dla ogniw koncentracyjnych powyższego typu potwierdzają w zupełności wyliczone ze wzoru (14) wartości $E$. — Jest to więc również bezpośredni sprawdzian teorji Nernsta.

2. *Oznaczanie rozpuszczalności mało rozpuszczalnych elektrolitów z pomiaru siły elektrobodzczej E ogniw koncentracyjnych.* — Wzór (14) w odniesieniu do ogniw koncentracyjnych o elektrodach z tego samego metalu ($P_1 = P_2$), jak przykład powyższy, daje możność: odwrotnie obliczyć $c_1$ z wartości $c_2$, skoro $E$ jest zmierzone bezpośrednio. — Ze wzoru tego mamy bowiem odrazu:

$$lg\frac{c_2}{c_1} = \frac{\nu . E}{0{\cdot}058}, \quad \text{a zatem:} \quad \frac{c_2}{c_1} = 10^{\frac{\nu . E}{0{\cdot}058}},$$

czyli ostatecznie:

$$c_1 = c_2 . 10^{-\frac{\nu . E}{0{\cdot}058}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$




Rys. 75. Oznaczenie rozpuszczalności $AgCl$ za pomocą pomiaru $E$ ogniwa koncentracyjnego: $c_2$ — stężenie jonów $Ag^{\cdot}$ w $AgNO_3 . aq$; $c_x$ — stężenie jonów w $Ag^{\cdot}$ w $AgCl . aq$. Lewarek $L$ — z łącznikowym roztworem $KNO_3 . aq$.

*Przykład.* — Oznaczenie rozpuszczalności $AgCl$. Przypuśćmy, że do roztworu $AgNO_3$ o stężeniu $c = 0{\cdot}01\,n$. zanurzone zostały 2 elektrody srebrowe $Ag_1$ i $Ag_2$. W tych warunkach między temi elektrodami niema żadnego napięcia, niema więc ogniwa, bo $P_1 = P_2$ i $c_1 = c_2$, a więc $E = 0$. (p. w. str. 234). — Rozdzielmy roztwór ten na 2 części, do 2 oddzielnych małych kubków lub probówek z zanurzonemi w nie elektrodami $Ag$ i połączmy ze sobą lewarkiem, jak na Rys. 75, wypełnionym roztworem $0{\cdot}01\,n . KNO_3$. — W jednych z tych roztworów np. $c_1$ strąćmy dokładnie $AgCl$, dodaniem z biurety $B$ roztworu $0{\cdot}01\,n$ $KCl$, a więc jonami $Cl'$ w myśl reakcji: $Ag^{\cdot} + Cl' \longrightarrow AgCl\ (\downarrow)$. Powstanie osad chlorku srebra $AgCl$, który jednak w minimalnym stopniu może być i jest rzeczywiście rozpuszczony, a więc w roztworze muszą być obecne jeszcze choć w nieznacznem stopniu jony $Ag^{\cdot}$. — Jeśli zmierzymy teraz elektrobodźczą siłę $E$ ogniwa tego, którego schematem jest

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Ag_1$ | $AgCl$ osad | $KNO_3 . aq$ | $AgNO_3 . aq .$ | $Ag_2$ |
| $-$ | $c_x = [Ag^{\cdot}]$ | $0{\cdot}01\,n$ | $c_2 = 0{\cdot}01\,n\,[Ag^{\cdot}]$ | $+$ |

to okaże się, że wynosi ona: $E = 0{\cdot}173$ *Volt*, t. j. dokładnie $E = 0{\cdot}058 \times 3$. — Znaczy to, w myśl wywodów z poprzedniego przykładu (str. 235), że stężenie $c_2$ jonów $Ag^{\cdot}$ w roztworze $AgNO_3$ jest

$10_3$ razy większa, niż w roztworze $AgCl_3$, czyli $c_2 = 10_3 . c_x$, a stąd: skoro $c_2 = 0{\cdot}01\ n$, to $c_x = 10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}\ n$.

Ten sam wynik daje nam jeszcze prościej podstawienie odpowiednich wartości na $E$ i $c_2$ we wzór (15), gdzie oczywista dla $Ag^{\cdot}$, jako jonu jednowartościowego, jest $\nu = 1$, a mianowicie:

$$c_x = 10^{-2} \times 10^{-\frac{1.0 \cdot 173}{0 \cdot 068}} = 10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}\ n.$$

Oznaczone w ten sposób stężenie jonów $[Ag^{\cdot}]$ w roztworze soli stykającym się z osadem $AgCl$, jest również stężeniem jonów $[Cl']$, o ile oczywiście roztwór $AgCl$ — nie zawiera nadmiaru tych anjonów, pochodzących skądinąd, np. z nadmiaru użytego do strącania $KCl$. Przerachowana na gramy zawartość obu jonów w $1\ l$ roztworu daje oczywista rozpuszczalność $AgCl$ wyrażoną w gramach. A więc $c_{Ag^{\cdot}} = 10^{-5} n = 108\ g\ .\ 10^{-5}$, oraz $c_{Cl'} = 10^{-5} n = 35{\cdot}45\ g\ .10^{-5}$, czyli razem: $c_{AgCl} = (108 + 35{\cdot}45).10^{-5} = 0{\cdot}00143\ g$ $AgCl$ w $1\ l$.

3. *Iloczyn rozpuszczalności.* — Powyższy obrachunek rozpuszczalności $AgCl$ z oznaczonego stężenia $[Ag^{\cdot}]$ jonów opiera się o założenie: — 1) całość znajdującego się w rozpuszczeniu $AgCl$ składa się tylko z jego jonów, tj. rozpuszczone drobiny $AgCl$ są prawie całkowicie zdysocjowane: $AgCl \longrightarrow Ag^{\cdot} + Cl'$; — 2) oba jony chlorku srebra w roztworze mają to samo stężenie: $[Ag^{\cdot}]=[Cl']$.

Założenie (1) nie ulega wątpliwości, jakoże mamy tu do czynienia z niezwykle wielkiem rozcieńczeniem (p. str. 192). — Założenie (2) jest jednak słuszne o tyle tylko, o ile pewni jesteśmy, że w otaczającym osad $AgCl$ roztworze niema obcego elektrolitu, wytwarzającego choćby jeden rodzaj jonu wspólnego chlorkowi srebra, a więc np. niema w nim nadmiaru drobin $AgNO_3$, albo nadmiaru $KCl$. — Wynika to z następującego bardzo doniosłego rozważania.

Stała równowagi dla rozpuszczonych drobin $AgCl$, ze wzoru dla reakcji: $AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$, określa się w myśl prawa Guldberga i Waage'go, wyrażeniem:

$$K = \frac{[Ag^{\cdot}] \times [Cl']}{[AgCl]} \quad \ldots\ldots\ (1)$$

w którem symbole ujęte w klamry reprezentują liczbowe wartości stężeń molarnych poszczególnych drobin (p. w. str. 123). — Lecz stężenie drobin $[AgCl]$ w roztworze wobec ogromnego rozcieńczenia, aczkolwiek jest w porównaniu do stężeń jonów $[Ag^{\cdot}]$ i $[Cl']$ znikomo małe, musi mieć jednak jakąś wielkość i to wielkość stałą, bo roztwór jest nasycony i znajduje się w równowadze z macierzystym dla drobin $AgCl$ osadem tychże. Pewnem więc jest, że stężenie drobin niezdysocjowanych jest wielkością stałą: $[AgCl] = const.$ A zatem w powyższem wyrażeniu na $K$ będzie też:

$K \times [AgCl] = const \ldots$ i oczywista: $[Ag^{\cdot}] \times [Cl'] = const.$

Innemi słowy ogólnie: *iloczyn ze stężeń jonów mało rozpuszczalnego elektrolitu jest wielkością stałą.* — Iloczyn ten przyjęto nazywać iloczynem rozpuszczalności i oznaczać literą *L*. A więc ogólnie:

$$L = [\text{stęż. kationów}] \times [\text{stęż. anionów}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

*Przykłady:* — W odniesieniu do rozpuszczalności *AgCl* z powyższych liczb pomiaru mamy przeto:

$$L_{AgCl} = [Ag^{\cdot}] \times [Cl'] = 10^{-5} \times 10^{-5} = 10^{-10}.$$

Analogiczne liczby dla *AgBr* i *AgJ* — określone powyżej opisaną metodą pomiaru ich ogniw koncentracyjnych — wynoszą:

$$L_{AgBr} = [Ag^{\cdot}] \times [Br'] = 10^{-6} \times 10^{-6} = 10^{-12}$$
$$L_{AgJ} = [Ag^{\cdot}] \times [J'] = 10^{-8} \times 10^{-8} = 10^{-16}.$$

*Wpływ dodanego z zewnątrz jonu wspólnego* z jednym z jonów, wchodzących w skład iloczynu rozpuszczalności. — Wartość liczbowa iłoczynu rozpuszczalności nie może być przekroczona, gdyż jest to wielkość stała, charakteryzująca daną równowagę. Nie znaczy to jednak, by oba czynniki tego iloczynu musiały być koniecznie równe sobie. Ta właśnie ich nierówność liczbowa wytwarza się, gdy do czystego, wodnego roztworu np. *AgCl*, *AgJ*, lub i innych mało rozpuszczalnych elektrolitów wprowadzimy drobiny obcych ciał, wytwarzających jon, wspólny z tym elektrolitem, a więc np. gdy do roztworu z osadem *AgCl* dodamy nadmiaru $K^{\cdot}Cl'$ lub $Ag^{\cdot}NO_3'$. — Rozważmy skutek dodania drobin *KCl*, a więc drobin, wytwarzających jon $Cl'$, wspólny i dla drobin *AgCl*. — Jony $Cl'$, pochodzące z dodanego *KCl*, zwiększą oczywiście w pierwotnym roztworze stężenie jonów $[Cl']$ pochodzących z *AgCl*; przypuśćmy o wartość $x$. O tę samą wartość musi się zmniejszyć stężenie jonów $[Ag^{\cdot}]$ w roztworze, razem jednak:

$$L_{AgCl} = \left([Ag^{\cdot}] - x\right) \times \left([Cl'] + x\right) = const = 10^{-10}.$$

Zmniejszyć zawartość jonów $Ag^{\cdot}$ w roztworze, znaczy to zmniejszyć rozpuszczalność *AgCl*. — I rzeczywiście strącenie *AgCl* z roztworu $AgNO_3$ za pomocą *KCl* staje się zupełniejsze przy użyciu nadmiaru strącającego roztworu *KCl*. Jeśli bowiem, jak w poprzednim przykładzie, str. 236 schemat Rys. 75, w kubku elektrody $Ag_1$ umieścimy czysty, rozbełtany w czystej wodzie *AgCl*, to zmierzona siła ogniwa tego wynosi; $E = 0{\cdot}173$ *Volt*, co odpowiada stężeniu: $[Ag^{\cdot}] = 10^{-5}\,n$. Gdy jednak z biurety, zawierającej $0{\cdot}01\,n$ *KCl* dodamy doń kroplami pewien nadmiar $x$ jonów $Cl'$, pierwotna wartość $E$ skoczy odrazu do wartości: $E = 0{\cdot}346$ *Volt*. — Obliczone stąd ze wzoru (15) str. 236 stężenie jonów $[Ag^{\cdot}]$ wyniesie teraz:

$$[Ag^{\cdot}] = 10^{-2} \times 10^{-\frac{1.0 \cdot 346}{0 \cdot 058}} = 10^{-2} \times 10^{-6} = 10^{-8}\,n.$$

Z powyższego wynika: *dodanie jonów, wspólnych z jednym z jonów elektrolitu cofa dysocjację tegoż*, a w przypadku gdy mamy do czynienia z małorozpuszczalnym ciałem — *obniża jego rozpuszczalność*.

Doświadczenie. — Obniżenie rozpuszczalności $PbCl_2$: za dodaniem do nasyconego roztworu tej soli (0·91 *g* na 100 *g* $H_2O$ w $t = 15^0$) kilku kropel nasyconego roztworu $NaCl$ powstaje odrazu obfite strącenie białego krystalicznego osadu $PbCl_2$. — Jest to skutek zmniejszenia stężenia jonów $Pb^{\cdot\cdot}$ w iloczynie rozpuszczalności: $L_{PbCl_2} = [Pb^{\cdot\cdot}] \times [Cl']_2$, wywołanego zwiększeniem stężenia jonów $[Cl']$ o pewną nadwyżkę $x$, pochodzącą z drobin $Na^{\cdot}Cl'$.

**5. Oznaczanie stężenia jonów wodorowych $[H^{\cdot}]$.** — 1. *Oznaczanie kwasowości z pomiaru potencjału elektrody wodorowej.* — Stężenie jonów $[H^{\cdot}]$ w roztworach kwaśnych zależy oczywista od rodzaju kwasu, tj. od jego stałej dysocjacji $K$ (p. str. 195) i od rozcieńczenia $\varphi$ *cm*$^3$ (albo $V$ *ltr.*), gdyż z rozcieńczeniem rośnie stopień dysocjacji (p. str. 191). — Oznaczenie stopnia dysocjacji $\alpha$ kwasów w uważanem rozcieńczeniu $V$, a więc w stężeniu: $c = 1/V$ *mol* na 1 *l*, daje nam oczywiście odrazu możność obliczenia stężenia jonów $[H^{\cdot}]$, albowiem: $c_{H^{\cdot}} = \alpha . c_{kwasu}$ (p. str. 192). — Chodzi więc o oznaczenie wartości $\alpha$, a wielkość tę, jak wiemy, można oznaczyć rozmaitemi sposobami (np. osmometrycznie, kryoskopowo, ebuljoskopowo itd.) a także, co najłatwiej, za pomocą pomiaru przewodnictwa jako: $\alpha = \lambda_\varphi : \lambda_\infty$.

Wszystkie te metody nie prowadzą jednak do celu, jeśli mamy do czynienia z roztworem nie jednego, ściśle wyróżnionego kwasu, lecz z mieszaniną kilku rozmaitych kwasów nieznanego składu. — A ten właśnie przypadek zachodzi przy oznaczaniu kwasowości rozmaitych fizjologicznych płynów, np. krwi, moczu, różnych soków roślinnych itp, lub przy oznaczaniu kwasowości gleby itp. — W takich razach kwasowość roztworu, czyli panujące w nim stężenie jonów $[H^{\cdot}] = c_{H^{\cdot}}$, może być ogólnie oznaczona z pomiaru potencjału $\varepsilon_H$, który jony $H^{\cdot}$ wytwarzają na *Pt*-elektrodzie w tym roztworze.

Teoretycznem oparciem „potencjometrycznej“ metody oznaczania stężenia jonów $[H^{\cdot}]$ jest omówiony powyżej wzór na siłę elektrobodźczą $E$ ogniwa koncentracyjnego (p. str. 235):

$$E = \frac{1}{v} . 0{\cdot}058 . lg \frac{c_2}{c_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Ogniwem tym w danym przypadku będzie oczywiście ogniwo, złożone z odwracalnych elektrod wodorowych $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$, z których jedna np. $\varepsilon_2$ jest w styczności z roztworem z góry określonego stężenia jonów $[H^{\cdot}]$ np. $c_2 = 1\text{-}n$, lub $0{\cdot}1\text{-}n$ $[H^{\cdot}]$ w roztworze $HCl$ — a roztwór elektrody $\varepsilon_1$ stanowi badany na kwasowość roztwór,

o nieznanem stężeniu jonów wodorowych $c_1 = x\,[H^{\cdot}]$. Ogniwo wodorowe tego rodzaju odpowiada więc schematowi:

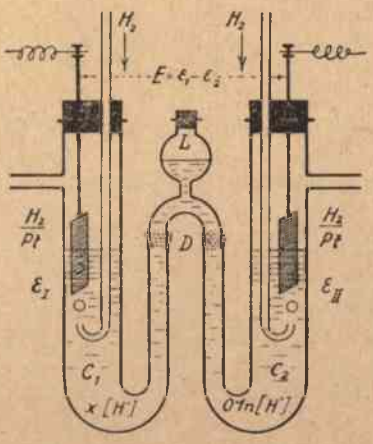
$$\frac{H_2}{(Pt)} \;\Big|\; \underset{\text{Roztwór kwasu nieznanego stężenia}}{c_1 = x\,[H^{\cdot}]} \qquad \underset{\text{Roztwór kwasu znanego stężenia}}{c_2 = 1\,n\,[H^{\cdot}]} \;\Big|\; \frac{H_2}{(Pt)}$$

w którem elektrodami są elektrody gazowo-wodorowe, w postaci platynowanych płytek *Pt*, omywanych strumieniem gazowego wodoru $H_2$, pozostającego pod atmosferycznem ciśnieniem (p. Rys. 76).

Obliczenie kwasowości $c_{H^{\cdot}}$ badanego roztworu w przypadku $c_2 = 1\text{-}n$, tj. gdy elektrodę mierniczą $\varepsilon_2$ stanowi „normalna“ elektroda wodorowa, wynika ze wzoru (14) jako:

$$c_{H^{\cdot}} = c_2 \times 10^{-\frac{1 \cdot E}{0{\cdot}058}} = 1 \times 10^{-\frac{E}{0{\cdot}058}} \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

A więc całość oznaczenia sprowadza się do zmierzenia potencjału $E$ ogniwa koncentracyjnego, złożonego z 2 wodorowych elektrod. Stąd też pochodzi i nazwa samej metody, jako metody „potencjometrycznej“. Powyżej (str. 237) widzieliśmy, że metoda ta ma również zastosowanie do oznaczenia rozpuszczalności mało rozpuszczalnych elektrolitów, n. p. *AgBr*, *AgJ* i t. p.




Rys. 76. Ogniwo gazowo-wodorowe, złożone z 2 elektrod ($H_2/Pt$) — platynowo-wodororowych: $c_2$ — stężenie jonów $H^{\cdot}$ elektrody mierniczej; $c_1 = x$ stężenie tychże jonów w roztworze badanym na kwasowość: $D$ — zatyczki porowate, odgraniczające roztwór łącznikowy $L$.

Ze wzoru (15) odczytujemy odrazu, że oznaczenie metodą potencjometryczną stężenia jonów wodorowych $c_{H^{\cdot}}$ wyraża się wykładnikiem 10-ki, wziętym z ujemnym znakiem, t. j. ujemną wartością: $-E/0{\cdot}058$, co jest oczywista jednoznaczne z określeniem:

$$-lg\,c_{H^{\cdot}} = \frac{E}{0{\cdot}058}$$

i oznacza się też symbolem $= p_H$. Przyjęto oznaczać — w myśl propozycji *Sörensena* — wykładnik $E/0{\cdot}058$ symbolem $p_H$ dlatego, że jest on również wyrazem osmotycznego ciśnienia jonów wodorowych, panującego w roztworze o stężeniu $c_{H^{\cdot}}$, jak to wynika ze wzoru (14), gdzie zamiast ciśnień osmotycznych: $p_2$ i $p_1$ wstawiane są proporcjonalne do nich wielkości stężeń drobinowych (jonowych): $c_2$ i $c_1$.

Zamiast więc wyrażać wartości $c_{H^{\cdot}}$ w ujemnych potęgach 10-ki, oznaczamy je dodatniemi wykładnikami tych potęg, a więc np:

$c_H = 10^{-1}$ odpowiada symbolowi $p_H = 1$
$c_H = 10^{-2}$ „ „ $p_H = 2$
$c_H = 10^{-5}$ „ „ $p_H = 5$ i t. d.

*Uwaga (1).* — Ten sposób wyrażania stężenia $c_H$· jonów wodorowych $p_H$ za pomocą wykładników 10-ki, wziętych z odwrotnym (dodatnim) znakiem, wymaga zapamiętania, iż wyższym liczbowym wartościom $p_H$ odpowiada niższa kwasowość $c_H$ roztworu. A więc np. roztwór $p_H = 5$ wyraża kwasowość $10^4$ razy mniejszą niż roztwór o $p_H = 1$.

*Uwaga (2).* — Gdyby zamiast normalnej elektrody gazowo-wodorowej o $c_2 = 1\,n\,[H^{\cdot}]$, użyta została jako porównawcza elektroda inna jakaś elektroda odwracalna na jony $H^{\cdot}$, np. elektroda zwana „chinhydronową“ *), w roztworze wiadomego stężenia jonów $[H^{\cdot}]$, np. w $0{\cdot}01\,n\,HCl$ — wtedy oczywista obrachowanie „kwasowości“ $c_H$· badanego roztworu, skombinowanego z roztworem tej elektrody, wymagałoby wstawienia we wzór (15) dla $c_2$ wartości $= 10^{-2}\,n\,[H^{\cdot}]$. — Zanurzony do chinhydronu, odpowiednio zakwaszonego, drut platynowy — stanowi całe urządzenie elektrody chinhydronowej. — Elektroda nie wymaga doprowadzenia gazowego $H$, przez co jest dogodna w użyciu.

**6. Oznaczenie stałej dysocjacji wody.** — 1. *Ze stężenia jonów* $[H^{\cdot}]$ i $[OH']$ *w czystej wodzie.* — Stałą równowagi, odpowiadającą przemianie chemicznej: $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, w myśl prawa działania mas (p. str. 123) określa ogólne wyrażenie:

$$K = \frac{[H^{\cdot}] \times [OH']}{[H_2O]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ponieważ jednak czysta woda jest minimalnie tylko rozszczepiona na swe jony, czego wyzazem jest znikomo małe jej przewodnictwo elektryczne, przeto liczbowe wartości stężeń jej jonów $[H^{\cdot}]$ i $[OH']$ muszą być niezmiernie małe w porównaniu do stężenia niezdysocjowanych jej drobin $[H_2O]$, których ilość w stosunku do ilości obecnych w wodzie jonów jest niezmiernie duża. Ilość drobin $[H_2O]$, znajdująca się w 1 $l$ czystej wody, jest więc ilością tak dużą, w porównaniu do ilości jej jonów, że można z całą pewnością uważać ją za wielkość niezmienną. Innemi słowy mamy: $[H_2O] = const.$ — A zatem w wyrażeniu (1) na stałe dysocjacji wody, musimy również przyjąć, że: $K \times [H_2O] = const.$ — Stąd oczywista dalej:

$$K \times [H_2O] = const = [H^{\cdot}] \times [OH'].$$

*) Chinhydron jest to mieszanina w stosunku 1 *mol* : 1 *mol* dwu krystalicznych organicznych związków: chinonu $C_6H_4O_2$ i hydrochinonu $C_6H_4[OH]_2$. Mieszanina ta nieznacznie tylko rozpuszcza się w wodzie ($c = 0{\cdot}005\,n$) i w bardzo małym stopniu ulega dysocjacji według równania: $C_6H_4[OH]_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2' + 2H^{\cdot}$.

Innemi słowy: *Iloczyn ze stężeń jonów* $[H^{\cdot}]$ *i* $[OH']$ *w wodzie jest wielkością stałą.* — Iloczyn ten przyjęto przeto oznaczać również literą $K$ i definjować jako stałą dysocjacji wody, czyli:

$$K_{aq} = [H^{\cdot}] \times [OH'] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ten sam wniosek wyprowadza się ogólnie i dla stałej dysocjacji własnej każdego innego rozpuszczalnika, który, będąc w stanie czystym, przewodzi prąd tylko w minimalnym stopniu, jak np. bezwodny alkohol, bezwodny fenol i t. p. — Jest to wniosek analogiczny do tego, który wyprowadziliśmy pod nazwą „iloczynu rozpuszczalności“ dla mało rozpuszczalnych elektrolitów (p. str. 237).

Lecz stężenia jonów $[H^{\cdot}]$ i $[OH']$ w czystej wodzie, w myśl równania: $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, muszą być równe sobie: $[H^{\cdot}] = [OH']$. Wartości te oznaczone zostały przez *Kohlrauscha* z pomiarów przewodnictwa właściwego $\varkappa$ niezwykle oczyszczonej do tego celu wody, a mianowicie na zasadzie wyrażenia, określającego $\Lambda_\infty$ z ruchliwości przewodzących prąd jonów (p. str. 218):

$$\Lambda_\infty = \varkappa . \frac{1}{\eta_0} = (l_a + l_k) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

W wyrażeniu tem mamy skądinąd oznaczone (p. str. 219): $l_a$ — ruchliwość anjonu $OH' = 174$ (p. str. 220); $l_k$ — ruchliwość katjonu $H^{\cdot} = 318$; $\varkappa$ — zmierzone przez Kohlrauscha przewodnictwo właściwe (p. str. 206) możliwie najczystszej wody $= 0{\cdot}0384 \times 10^{-6}\,(1/\Omega)$, wreszcie $\eta_0$ — nieznane stężenie gramojonów w 1 $cm^3$, a więc w 1 $l = c_0 = 1000\,\eta_0$. — A zatem $c_0$, czyli $[H^{\cdot}]$, a więc i stężenie $[OH']$ w czystej wodzie, oblicza się z powyższych danych, jako:

$$c_0 = \frac{1000\,\varkappa}{(l_a + l_k)} = \frac{10^3 \times 0{\cdot}0384 \times 10^{-6}}{(174 + 318)} = 1{\cdot}05 \times 10^{-7}.$$

Stężenia jonów $H^{\cdot}$ i $OH'$ w czystej wodzie wynoszą więc:

$$[H^{\cdot}] = 1{\cdot}05 \times 10^{-7} = [OH'].$$

Stała dysocjacji wody $K_{aq}$, czyli iloczyn jej stężeń jonowych oblicza się przeto jako równy:

$$\underline{K_{aq}} = [H^{\cdot}] \times [OH'] = 1{\cdot}05 \times 10^{-7} \times 1{\cdot}05 \times 10^{-7} = \underline{\text{ok. } 10^{-14}} \; . \quad (4)$$

2. *Ze stężenia jonów* $[H^{\cdot}]$ *i* $[OH']$ *w roztworach wodnych kwasów i zasad.* — Liczbowa wartość stałej dysocjacji wody $K_{aq} = 10^{-14}$ nie może być w żadnym razie przekroczona, gdyż jest ona wyrazem równowagi chemicznej pomiędzy drobinami: $H_2O$, $H^{\cdot}$ i $OH'$. — Lecz w wodzie, zawierającej w sobie skądinąd pochodzące jony $H^{\cdot}$ lub $OH'$, a więc np. w wodnych roztworach jakiegokolwiek kwasu, stężenie jonów $H^{\cdot}$ wielokrotnie przewyższa liczbową wartość $10^{-7}$, czyli: $[H^{\cdot}] > 10^{-7}$. — Taksamo też w roztworach zasad jest zawsze nadmiar: $[OH'] > 10^{-7}$. Wobec tego w roztworach kwaśnych musi być zawsze stężenie

$[OH']<10^{-7}$, i analogicznie w roztworach zasad stężenie $[H^{\cdot}]<10^{-7}$. — Potencjometryczna metoda pomiaru stężeń jonowych daje możność dokładnego określenia tego stężenia jonów $H^{\cdot}$ w roztworach zasad, albo stężenia $OH'$ w roztworach kwasów.

W tym celu skombinujmy ogniwo gazowo-wodorowe w wodnych roztworach zasady (np. $NaOH$) i kwasu (np. $HCl$):

$$\frac{H_2}{(Pt)} \;\Big|\; \underset{0\cdot01\,n}{NaOH.aq} \;-\; \underset{0\cdot01\,n}{NaCl.aq} \;-\; \underset{0\cdot01\,n}{HCl.aq} \;\Big|\; \frac{H_2}{(Pt)}$$
$$c_1 = x\,[H^{\cdot}] \qquad - \qquad c_2 = 0\cdot01n\,[H^{\cdot}]$$

i wykonajmy pomiar jego w urządzeniu jak na Rys. 76 str. 240. Zmierzona elektrobodźcza siła tego ogniwa wynosi dokładnie $E=0\cdot58\ Volt$. Stąd w myśl wzoru (15) str. 240 obliczamy $c_1 = c_{II}$, tj. stężenie jonów $[H^{\cdot}]$ w $0\cdot01\ n$ roztworze zasady $NaOH$, jako równe:

$$[H^{\cdot}] = c_2 \times 10^{-\frac{E}{0\cdot058}} = 10^{-2} \times 10^{-\frac{0\cdot058}{0\cdot58}} = 10^{-2} \times 10^{-10} = 10^{-12}.$$

Roztwór ten jest roztworem $0\cdot01\,n.NaOH$, a zatem silnie rozcieńczonym: $V = 100\ l$, przeto przyjąć należy, że w nim drobiny $NaOH$ są zupełnie zdysocjowane na jony $\longrightarrow Na^{\cdot} + OH'$, i jony te muszą być w roztworze w równej ilości $[Na^{\cdot}] = [OH']$. A zatem stężenie jonów $[OH']$ w $0\cdot01\,n$ roztworze zasady $NaOH$ jest: $[OH'] = 0\cdot01\,n = 10^{-2}$.

W ten sposób określiliśmy oddzielnie stężenia każdego z jonów wody, tj. $[H^{\cdot}]$ i $[OH']$ w roztworze zasady, a mianowicie w roztworze $0\cdot01\,n\ NaOH.aq$. Wynoszą one:

$$[H^{\cdot}] = 10^{-12} \quad \text{i} \quad [OH'] = 10^{-2}.$$

A zatem stała dysocjacji wody w roztworach zasad, równa iloczynowi ze stężeń obu jej jonów (w danym przykładzie w roztworze $0\cdot01\,n\ NaOH$) wynosi:

$$\underline{K_{aq}} = [H^{\cdot}] \times [OH'] = 10^{-12} \times 10^{-2} = \underline{10^{-14}}$$

czyli dokładnie tyleż, co daje nam oznaczenie z pomiaru przewodnictwa czystej wody (p. str. 242).

Wynik ten jest jednym z najbardziej doniosłych sprawdzianów teorji elektrolitycznej dysocjacji wogóle, a osmotycznej teorji ogniwa galwanicznego w szczególności.

**7. Potencjometryczna metoda miareczkowania.** — Zasada oznaczania zawartości roztworów o nieznanem stężeniu przez wywoływanie w nich reakcji z ciałem dodanem z roztworu o znanem (molarnem) stężeniu — może mieć zastosowanie jako metoda analizy objętościowej (p. w. str. 176—7) tylko wtedy, gdy: — 1) wywołana reakcja ma przebieg szybki i zupełny, — 2) gdy jej koniec daje się ostro uchwycić. — Dla spełnienia warunku drugiego używa się po-

spolicie pomocniczych reakcyj barwnych, które występują w momencie ukończenia się reakcji zasadniczej. Te pomocnicze reakcje, stosowane do miareczkowania, są to jak wiemy (str. 197), reakcje indykatorów. Ich użycie jest jednak ograniczone w szczególności, gdy mamy do czynienia z roztworami, które posiadają swe własne zabarwienie.

Dla bardzo wielu reakcyj jonowych o przebiegu zupełnym może być do celów miareczkowania zastosowana metoda potencjometrycznego pomiaru, tj. metoda oparta na oznaczeniu zmiany $\Delta\varepsilon$ potencjału elektrolitycznego, wywołanej zmianą stężenia $\Delta c$ jonów, które wysokość tego potencjału warunkują.

1. *Potencjał reakcji chemicznej.* — W zasadzie każda reakcja jonowa może wytworzyć potencjał elektrolityczny pomiędzy roztworem, w którym reakcja ta się odbywa, a obojętną elektrodą metalową, np. elektrodą platynową. — A więc np. opisana powyżej (p. str. 236) reakcja strącania jonów $Ag^{\cdot}$ za pomocą jonów $Cl'$, tj. reakcja: $Ag^{\cdot} + Cl' \longrightarrow AgCl$; lub reakcja zobojętnienia kwasów zasadami, tj. reakcja: $H^{\cdot} + OH' \longrightarrow H_2O$; albo reakcje utleniania czy też redukcji, czyli reakcje zmiany naboju elektrycznego, np. $Zn^{\cdot\cdot} - 2\ominus \longrightarrow Zn$, lub $Fe^{\cdot\cdot\cdot} - 1\ominus \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ i t. d. — Jeśli wśród czynników, warunkujących potencjał elektrolityczny $\varepsilon$, jakiemi są jak wiemy: prężność roztwórcza $P = kC$, stężenia jonów $c$, ich wartościowość $\nu$ i temperatura $T$ (p. wzory str. 229) — jedynie tylko stężenie jonów $c$ i to jednego tylko rodzaju ulega wywołanej przez reakcję zmianie, to ogólnem wyrażeniem na wartość potencjału reakcyjnego będzie wzór:

$$\varepsilon = A + \frac{0{\cdot}058}{\nu} \cdot lg\, c,$$

gdzie $A$ jest wartością stałą, która wyznacza się wartością $\varepsilon$ dla $c = 1$, czyli odpowiada „normalnemu“ potencjałowi danego układu chemicznego. — Potencjał $\varepsilon$ w stałej $T$ zmienia się przeto jedynie tylko na skutek zmiany stężenia $c$ rozważanego jonu, jak to wyznacza powyższy wzór. A zatem:

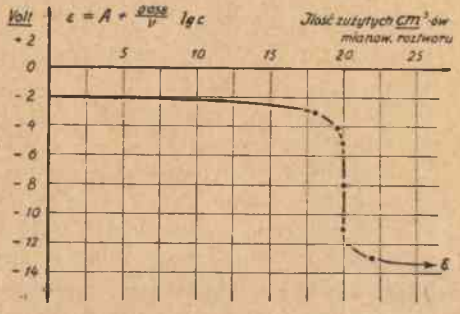
Zmiana stężenia $\Delta c$ potencjotwórczego jonu może być wyznaczona wartością zmiany $\Delta\varepsilon$ potencjału, przez ten jon wytwarzanego.

2. *Cecha potencjału elektrolitycznego, znamionująca koniec miareczkowania.* — Zastosowanie powyższej zależności potencjału $\varepsilon$ od stężenia $c$ potencjotwórczego jonu do miareczkowania jego zawartości w roztworach najłatwiej wyjaśnia się przykładowo. — W tym celu rozważmy reakcję strącania $Ag$ z roztworu $AgNO_3$ za pomocą roztworu $KJ$, tj. reakcję: $Ag^{\cdot} + J' \longrightarrow AgJ\ (\downarrow)$, która doskonale spełnia warunki, wymagane od reakcyj nadających się do miareczkowania. — Wiemy już, że czysty $AgJ$ w czystej wodzie wykazuje stężenie jonów: $[Ag^{\cdot}] = 10^{-8}$ i równowielkie stężenie jonów $[J'] = 10^{-8}$,

czyli stała równowagi tej reakcji, czyli jej „iloczyn rozpuszczalności", jest tu wielkością wyjątkowo małą: $L_{AgCl} = [Ag^{\cdot}] \times [J'] = 10^{-16}$.

Przypuśćmy, że mamy sprawdzić zawartość $Ag$ w roztworze $0 \cdot 01\ n\ AgNO_3$ przez zmiareczkowanie go roztworem mianowanym $0 \cdot 1\ n\ KJ$. — Roztwór $AgNO_3$, użyty w ilości np. 200 $cm_3$, zawiera w sobie: $0 \cdot 01\ n \times 200 : 1000 = 0 \cdot 002\ mol\ AgNO_3$. Dla zupełnego przebiegu reakcji należy doń dodać tyleż molów $KJ$. Ilość ta odpowiada dokładnie $20\ cm^3$ roztworu $0 \cdot 1\ n\ KJ$, którym miareczkujemy. — Sprawdźmy, czy metodą potencjometryczną tę teoretyczną ilość $20\ cm^3$ mianowanego roztworu $KJ$ istotnie wyznaczyć możemy.

W tym celu badany roztwór $AgNO_3$ w ilości $200\ cm^3$, umieszczony w otwartym kubku, opatrujemy elektrodą z czystego srebra i zestawiamy — za pośrednictwem odpowiedniego łącznikowego roztworu np. $KNO_3 aq$ — z pomocniczą elektrodą zgóry określonego potencjału $\varepsilon_2$ (np. z normalną elektrodą kalomelową, o sile $\varepsilon = +\ 0 \cdot 56\ Volt$). Całość stanowić będzie ogniwo galwaniczne o urządzeniu, analagicznem jak na Rys. 75 (str. 236). — Z pomiaru $E$ tego ogniwa otrzymujemy wartość poszukiwanego potencjału srebrowego: $\varepsilon_{Ag} = (E - \varepsilon_2)$. — Mianowany roztwór $0 \cdot 1\ n\ KJ$ wkraplamy z biurety, odczytując jego zużycie. Zużytą ilość $cm^3$ mianowanego roztworu notujemy na osi odciętych milimetrowego papieru, a na osi rzędnych zaznaczamy zmierzone jednocześnie wartości potencjału $\varepsilon_{Ag}$.




Rys. 77. Potencjometryczne miareczkowanie: Krzywe potencjału $\varepsilon$ w reakcji miareczkowania $AgNO_3$ roztworem $0 \cdot 1\ n\ KJ$; skok potencjału występuje w momencie, gdy ilość wkroplonego roztworu mianowanego $KJ$ dokładnie zrównoważy zawartość roztworu miareczkowanego $AgNO_3$.

W ten sposób otrzymujemy krzywą $\varepsilon_{Ag}$ jak na Rys. 77, która wyraża nam graficznie przebieg miareczkowania. Każdy punkt tej krzywej ma swój odpowiednik w stężeniu $c_{Ag^{\cdot}}$, które z powyższego wzoru na potencjał $\varepsilon$ (str. 244) łatwo obliczyć można. — Ta zależność $c_{Ag^{\cdot}}$ od ilości użytego roztworu $0 \cdot 1\ n\ KJ$ wyrazi się liczbami:

| $(0 \cdot 1\ n\ KJ)$ . | 0 | 18 | 19·8 | 19·98 | 20·00 | 20·02 | 20·2 | $22\ cm^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c_{Ag^{\cdot}} =$ . . . | $10^{-2}$ | $10^{-3}$ | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $10^{-8}$ | $10^{-11}$ | $10^{-12}$ | $10^{-13}$ |

Porównanie otrzymanych liczb z przebiegiem krzywej $\varepsilon_{Ag^{\cdot}}$ wykazuje odrazu, że największa zmiana $\Delta\varepsilon$ występuje tu dokładnie przy wkropleniu $20\ cm^3$ strącającego roztworu: zaznacza się to nagłym skokiem wartości $\varepsilon_{Ag^{\cdot}}$. — Skok ten odpowiada właśnie temu stężeniu. $[Ag^{\cdot}]$, jakie winien wykazywać czysty $AgJ$ w czystej wodzie (p. w.). Jest to właśnie punkt końcowy miareczkowania, który uchwycić na-

leżało, jako punkt, gdzie użyta ilość molów $KJ$ zawartych w mianowanym roztworze, dokładnie równoważy ilości molów $AgNO_3$, które się znajdują w roztworze miareczkowanym, czyli w danym przypadku w stosunku 1 *mol* $KJ$ na 1 *mol* $AgNO_3$, jak tego wymaga równanie:

$$AgNO_3 + KJ \longrightarrow AgJ(\downarrow) + KNO_3.$$

A więc raptowny skok (załom) w przebiegu krzywej potencjału $\varepsilon$, zależny od ilości doprowadzonych $cm^3$ mianowanego roztworu, wyznacza punkt końcowy miareczkowania, tj. tę ilość $cm^3$ mianowanego roztworu (jak powyżej $0{\cdot}1\,n\,KJ$) która dokładnie równoważy zawartość roztworu miareczkowanego (a więc w danym przypadku roztworu $AgNO_3$).

Każda reakcja, która odpowiada zasadniczym warunkom (p. w.) reakcyj miareczkowych, może być przeto miareczkowana „potencjometrycznie“, albowiem jej punkt końcowy wyznacza się graficznie załomem w przebiegu jej potencjału. — Załom ten jest tem ostrzejszy, im wartość stałej równowagi $K$ produktu reakcji jonowej jest mniejsza, tj. im przebieg tej reakcji jest zupełniejszy. — Takiemi właśnie reakcjami są: reakcje strącania, których produkt strącony, wykazuje bardzo małą wartość iloczynu rozpuszczalności $L$, jak np. $AgCl$ ($L = 10^{-12}$); $AgBr$ ($L = 10^{-14}$); $AgJ$ ($L = 10^{-16}$); dalej — reakcja zobojętnienia: $H^{\cdot} + OH' \longrightarrow H_2O$, w których produkt reakcji $H_2O$ ma wartość stałej dysocjacji również bardzo małą, a mianowicie $K_{aq} = 10^{-14}$; oraz liczne inne reakcje tegoż rodzaju.

**8. Pomiar siły elektrobodźczej ogniw galwanicznych.** — Metody pomiaru siły elektrobodźczej $E$ są liczne i rozmaite. Do celów pomiaru rożnicy potencjałów $E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ w ogniwach galwanicznych, najodpowiedniejszą i najprostszą jest metoda *Poggendorffa*, zwana metodą kompensacyjną.

Zasada tej metody polega na zrównoważeniu 2 przeciw sobie działających sił elektrobodźczych $E_1$ i $E_2$, skutkiem czego w obwodzie ich wzajemnego działania następuje zanik prądu: $J = 0$. — Stać się to może oczywiście tylko wtedy, gdy $E_1 = E_2$. — Jeśli jedna z tych sił elektrobodźczych, np. $E_1$ jest znanej wartości, to tem samem wyznacza ona wartość drugiej $E_2$.

1. *Ogniwa normalne.* — Nazwą tą oznaczamy ogniwa, których siła elektrobodźcza $E_n$ jest stała i dokładnie skądinąd wyznaczona. — Ogniwa normalne spełniają więc w pomiarach sił elektrobodźczych rolę przyrządu mierniczego. — Jako normalne ogniwa miernicze używane są najczęściej:

*Ogniwo Westona*, czyli normalne ogniwo kadmowe, składu:

$$-\ \underset{\text{amalgamat}}{Cd(Hg)}\ \Big|\ \underset{\text{nasycony}}{CdSO_4.aq}\ \text{——}\ \underset{\text{krystaliczny}}{Hg_2SO_4.aq}\ \Big|\ \underset{\text{czysta}}{Hg}\ +$$

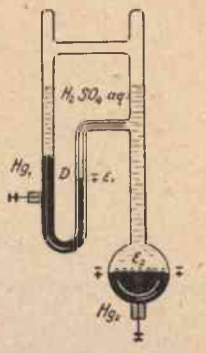
o stałej niezależnej prawie od temperatury sile $E_n = 1{\cdot}0188$ *Volt*.

*Ogniwo Helmholtza*, czyli ogniwo kalomelowe, składu:

$$-\ Zn\ \underset{\text{metal}}{|}\ ZnCl_2.aq\ \underset{(s = 1{\cdot}409\ g)}{|}\ \text{——}\ HgCl.aq\ \underset{\text{kalomel}}{|}\ Hg\ +\ \underset{\text{czysta}}{}$$

o stałej, również niezależnej prawie od temperatury sile elektrobodźczej równej dokładnie: $E_n = 1{\cdot}000$ *Volt*.

2. ***Elektrometr kapilarny Lippmanna.*** — Oprócz ogniwa normalnego o znanej sile $E_n$ do pomiaru sił elektrobodźczych — niezbędny jest czuły wskaźnik prądu, czyli galwanometr, tj. przyrząd, którym można zmierzyć siłę prądu $J$, wytworzonego w obwodzie działania siły elektrobodźczej, choćby to był prąd bardzo słabego natężenia. Do pomiarów metodą kompensacyjną wystarcza nawet, by taki galwanometr był jedynie tylko wskaźnikiem obecności prądu, ale wskaźnikiem dostatecznie czułym. — Najodpowiedniejszym do tego celu jest przyrząd, zwany kapilarnym elektrometrem, wyobrażony na Rys. 78. — Jest to przyrząd niezmiernie prosty, który można sporządzić samemu. Stanowią go 2 elektrody $Hg$, z których jedna $Hg_1$ kończy się w rurce włoskowatej $D$, a druga $Hg_2$ przedstawia większą powierzchnię wolną rtęci, elektrolitem zaś jest roztwór $2n.H_2SO_4$.

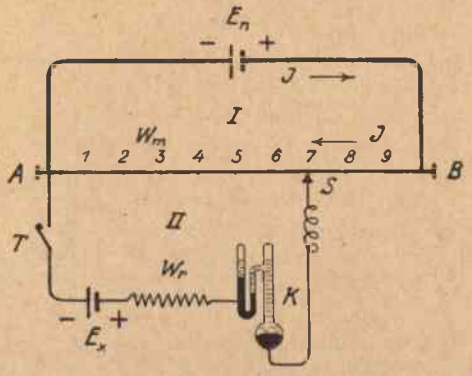



Rys. 78. Elektrometr kapilarny: $Hg_1$ i $Hg_2$ — elektrody rtęciowe: $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$ ich potencjały w normalnych warunkach równe sobie; $D$ — menisk rtęciowy, przesuwający się pod wpływem prądu polaryzującego; $H_2SO_4.aq$ — elektrolit ($2n$ kwas).

Działanie tak skonstruowanego elektrometru elektrolitycznego polega na przesuwaniu się menisku $D$ rtęci we włoskowatej rurce elektrody, gdy przez przyrząd ten przechodzi nawet bardzo słaby prąd elektryczny. — W zasadzie swej elektrometr włoskowaty złożony jest z 2 elektrod: $Hg\ |\ Hg^{\cdot}$ — *roztwór* na powierzchni których panują te same potencjały elektrolityczne rtęci: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. — Przepuszczony z zewnątrz przez elektrometr prąd powoduje w częściach roztworu, stykających się z elektrodami — zmianę w stężeniu jonów $Hg^{\cdot}$, przez co zmieniają się wartości obu potencjałów $\varepsilon_1$ i $\varepsilon_2$, i to w wprost przeciwnym kierunku. Jest to zjawisko, które ogólnie nosi nazwę polaryzacji. — Lecz drobne zmiany w stężeniu jonów $[Hg^{\cdot}]$, wywołane krótkotrwałym i bardzo słabym nawet prądem „polaryzującym“ nie są na obu elektrodach równe: daleko szybciej i w wyższym stopniu dotknąć one muszą elektrodę włoskowatą, gdzie wskutek bardzo małej objętości roztworu, stykającego się bezpośrednio z powierzchnią rtęci, przesunięcia jonów $Hg^{\cdot}$ z roztworu na elektrodę lub odwrotnie — w zależności od kierunku prądu polaryzującego — prawie momentalnie spowodować muszą głęboką zmianę ich stężenia w tej części roztworu. — Wskutek tego potencjał elektrody włoskowatej $\varepsilon_1$ ulegnie gwałtownej zmianie, podczas gdy potencjał elektrody o wielkiej powierzchni $\varepsilon_2$ dozna tylko nieznacznego przesunięcia. — Zmiana

potencjału na powierzchni rtęci pociąga za robą zmianę jej powierzchniowego napięcia (p. str. 43). Skutkiem tego następuje opadanie lub podnoszenie się jej poziomu we włoskowatej rurce elektrody. — A zatem obecność prądu polaryzującego elektrody elektrometru kapilarnego — zdradza się przesunięciem meniska $D$ jego włoskowatej elektrody. — Czułość elektrometru kapilarnego sięga $0{\cdot}001 - 0{\cdot}0001$ *Volt*, znaczy to, że polaryzująca go siła elektrobodźcza tej wielkości jest jeszcze w stanie wytworzyć dostrzegalny w nim prąd.

3. *Metoda kompensacyjna i jej zastosowanie do pomiaru siły elektrobodźczej.* — Schemat połączeń wyobraża Rys. 79. — Znana elektrobodźcza siła $E_n$, np. elementu Westona $= 1{\cdot}0188$ *Volt* wytwarza w obwodzie $E_n BAE_n$, prąd $J$. Gdy na łącznikowe części tego I obwodu $E_n A$ i $E_n B$ użyte są tak grube druty, że ich opór zanika wobec oporu drutu mierniczego $AB$, wtedy opór $W_m$ tego drutu stanowi całość oporu obwodu I. Tym mierniczym oporem $AB$ — może być cienki drut prosty, lub spiralnie zwinięty, albo też szereg cewek złączonych w opornicy skrzynkowej. Niech np. całkowity opór drutu mierniczego $W_m$ wynosi $= 50\ \Omega$, jego długość $1000\ mm$; niech to będzie rozpięty drut, jednostajnej grubości, opatrzony suwakiem kontaktowym $S$. — Suwak ten złączony jest z obwodem bocznym II, w którym działa element $E_x$ — o nieznanej sile elektrobodźczej, która ma być właśnie zmierzona. W ten II obwód wstawiony jest elektrometr kapilarny $K$ i zabezpieczający go opór dodatkowy $W_r$, nadto spinacz sprężynowy $T$.




Rys. 79. Schemat metody kompensacyjnej do pomiaru sił elektrobodźczych: $E_n$ — ogniwo normalne, $E_x$ — elektrobodźcza siła nieznana: $W_m$ — opór mierniczy w głównym obwodzie; $W_r$ — opór zabezpieczający w obwodzie bocznym; $S$ — kontakt suwakowy; $T$ — spinacz sprężynowy; $K$ — elektrometr kapilarny.

Gdy spinacz $T$ jest rozpięty, prąd $J$ wytwarzany ogniwem mierniczem $E_n$ przebiega wyłącznie obwód $E_n BAE_n$. — Pomiędzy końcowymi punktami $A$ i $B$ oporu $W_m$ panuje więc spadek potencjału $E_n$ na długości $l\ mm$. Na $1\ mm$ długości drutu wynosi on: $E_n/l$, a zatem na długości $AS$ tegoż samego przewodu różnica potencjałów punktów $A$ i $S$ stanowić będzie:

$$\Delta E_n = \frac{E_n}{l} \times AS\ (Volt) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Gdybyśmy pomiędzy punktami $S$ i $A$ założyli dodatkowo drugi $W_r$ boczny przewód II, wytworzony ogniwem $E_n$, prąd $J$ w punkcie kontaktowym $S$ doznałby rozgałęzienia na dwie części: — 1) na $i_1$ po przewodzie I od $S$ do $A$ i — 2) na $i_2$ po przewodzie bocznym II od $S$ przez $W_r$ do $A$. — Gdy atoli w ten boczny przewód wstawione jest nadto drugie ogniwo $E_x$, tj. nowa elektrobodźcza siła, nieznanej na razie wartości, przytem tak, aby jej bieguny przeciwdziałały biegunom ogniwa $E_n$ (+ *contra* +), wtedy — regulując suwak $S$ — możemy natrafić na takie jego położenie na oporze $AB$, że różnica potencjału $\Delta E_n$ zrównoważy w punktach $A$ i $S$ w zupełności działanie siły $E_x$. — Spowoduje to zupełny zanik prądu $i_2$ w bocznym odgałęzieniu $SW_rA$, czyli $i_2 = 0$. — W tym stanie będziemy więc mieli:

$$E_x = \Delta E_n = \frac{E_n}{l} \times SA \; (Volt) \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Innemi słowy: siła elektrobodźcza $E_x$ została „skompensowana“ działaniem siły $\Delta E_n$.

Znając zgóry wartości $E_x$ i $l$ i zmierzywszy $AS$ w stanie $i_2 = 0$, — co wykazuje nam kapilarny elektrometr $K$ zanikiem ruchu menisku przy krótkotrwałem zamknięciu spinacza $T$ — obliczamy ze wzoru (2) wartość $E_x$, którą mieliśmy właśnie oznaczyć. — Niech np: $E_n = 1{\cdot}018$ *Volt* (ogniwo Westona); $l = 1000$ *mm*, a oznaczona położeniem kontaktu $S$ długość oporu $AS = 700$ *mm*, to siła elektrobodźcza mierzonego ogniwa wyniesie:

$$E_x = \frac{1{\cdot}018 \times 700}{1000} = 0{\cdot}713 \; Volt.$$

---

*Uwaga.* — Powyższy opis podaje stosowanie kompensacyjnej metody do pomiaru sił elektrobodźczych w najprostszej jej postaci. W praktycznem wykonaniu zasada tej metody pozwala na rozmaite zmiany urządzenia. A więc np: zamiast oporu kontaktowego można użyć opornicy „kołkowej“ systemu dekadowego, szczególniej przydatnej w potencjometrycznem miareczkowaniu; elektrometr kapilarny zastąpić można również jakimkolwiek innym, byle tylko dostatecznie czułym, galwanometrem, który spełniać ma tu jedynie rolę instrumentu „zerowego“ i t. d.

Szczegółowy opis wykonania pomiaru sił elektrobodźczych, a tak samo przewodnictwa elektrycznego — nie może być przedmiotem niniejszej książki. Znaleźć go można w podręcznikach do ćwiczeń z chemji fizycznej, np. w podręczniku: *Centnerszwer-Świętosławski* (Warszawa 1921 r.).

XVII.

# Brom. — Jod. — Fluor.

## 1. Brom. — Bromowodór.

**Brom** (*Bromum Br* = 79·96) w stanie wolnym nie znajduje się w przyrodzie, połączenia zaś bromu z metalami lekkiemi (potasem, sodem, magnezem) są bardzo rozpowszechnione, aczkolwiek nigdzie nie występują w większych ilościach. Woda oceanów zawiera zaledwie 0·008% chemicznie związanego bromu w postaci jonu *Br'*. Materjałem do otrzymania bromu są pokrystaliczne ługi z wody morskiej, albo z solanek (Rabka, Iwonicz w Polsce, Stassfurt w Niemczech), z których wykrystalizowane zostały wpierw chlorki mniej od bromków rozpuszczalne.

*Otrzymywanie.* — Wolny brom otrzymać można: 1) albo przez elektrolizę roztworów *KBr*, 2) albo przez utlenienie roztworów *HBr* środkami analogicznemi do opisanych przy chlorze, 3) albo też wreszcie działaniem wolnego chloru na bromki metali. (Doświadczenie!).

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

*Fizyczne własności.* — Brom, odkryty w 1826 r. przez *Balarda*, jest w zwykłych warunkach cieczą barwy ciemno-brunatno-czerwonej. Tej samej barwy jest jego para. Ma bardzo ostry, odrażający odór, (stąd greck. *βρῶμος*). Działa niszcząco na błony śluzowe, silniej jeszcze niż chlor.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęstość pary wzgl. *(H)* | $\delta = 79 \cdot 96$ | Temp. wrz. | $= + 63^0$ |
| Ciężar włas. cieczy | $s = 3 \cdot 18$ | Temp. top. | $= - 7 \cdot 3^0$ |
| Rozpuszczalność | $c = 3 : 100\ (H_2O)$ | Temp. kryt. | $= 302\ 2^0$ |

Z wartości $\delta = 79 \cdot 96$ oblicza się ciężar drobinowy bromu $M = 159 \cdot 92$. Z powodu że drobinę bromu przyjąć należy jako dwuatomową $Br_2$, wynika ciężar atomowy bromu $Br = 79 \cdot 96$.

*Chemiczne własności.* — Brom rozpuszcza się w wodzie w ilości około 3% (woda bromowa). Woda bromowa ma zastosowanie w laboratorjum i w przemyśle, jako środek utleniający i odbarwiający, gdyż brom niszczy (rozkłada) barwiki roślinne i zwierzęce. Znaczniej niż w wodzie brom rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, w eterze. (Doświadczenie!). Rozczynniki te wyciągają brom z roztworu wodnego. Roztwór bromu w dwusiarczku węgla jest zabarwiony na kolor ciemno-pomarańczowy.

Pod względem chemicznym brom zupełnie zbliża się do chloru. Reakcje z bromem są jednak mniej gwałtowne niż z chlorem. Z metalami brom łączy się również bezpośrednio, niekiedy nawet w zwykłej temperaturze, tworząc odpowiednie bromki np:

$$K + Br = KBr \qquad Zn + 2\,Br = ZnBr_2$$
$$Fe + 3\,Br = FeBr_3 \qquad Al + 3\,Br = AlBr_3.$$

Doświadczenie. — Do małej miseczki porcelanowej, ustawionej na łaźni piaskowej w większym kubku szklanym, wlać pipetą 1—2 $cm^3$ *Br*, poczem ostrożnie wsypać nieco opiłek *Al* i zlekka ogrzać. Przebieg reakcji jest gwałtowny. Ze względu na duszące działanie par bromu doświadczenie to wykonać należy pod dygestorjum.

Tak samo bezpośrednio daje brom połączenia i z metaloidami, np. z arsenem, fosforem:

$$P + 3\,Br = PBr_3 \qquad P + 5\,Br = PBr_5.$$

Bromki metali, podobnie jak chlorki są związkami trwałemi, przeważnie obficie rozpuszczalnemi w wodzie. Do wyjątków należy *AgBr* o rozpuszczalności minimalnej ($c = 0{\cdot}00001\,g : 100\,g\ H_2O$, p. str. 238). Z bromków chlor wypiera brom:

$$2\,KBr + Cl_2 = 2\,KCl + Br_2,$$

albowiem ciepło tworzenia się chlorku jest zawsze większe, niż odpowiedniego bromku (p. n. przegląd chlorowców, str. 270).

**Bromowodór HBr.** — Brom łączy się z wodorem mniej energicznie, aniżeli chlor. Nawet przy bezpośredniem działaniu promieni słonecznych lub przepuszczaniu iskier elektrycznych, mieszanina wodoru i par bromu reaguje powolnie i tylko częściowo. Przez bezpośrednie działanie wodoru na brom można jednak otrzymać bromowodór, lecz tylko w obecności ciał katalizujących, np. platyny.

Doświadczenie. — Wodór, wywiązany w przyrządzie Kippa i osuszony w płóczkach, przechodząc dalej przez płóczkę z bromem, porywa pary bromu i wraz z niemi przepływa przez rurkę szklaną, w której znajduje się zwinięty w spiralę drucik platynowy. Za ogrzaniem rurki pod drucikiem wytwarza się gazowy bromowodór, który dymi u wylotu rurki.

*Otrzymywanie.* — Dla otrzymywania *HBr* w laboratorjach używa się jednej z następujących reakcyj:

1) Z wody bromowej działaniem siarkowodoru $H_2S$:

$$Br_2.aq + H_2S \longrightarrow 2\,HBr + S(\downarrow).$$

2) Z bromków metali działaniem kwasów nieutleniających, a więc np. fosforowego $H_3PO_4$, lecz nie $HNO_3$ lub $H_2SO_4$:

$$KBr + H_3PO_4 = K.H_2PO_4 + HBr.$$

3) Z bromków metaloidów działaniem wody. Reakcja przeprowadza się w kolbie dystylacyjnej, w której umieszcza się *P* (biały) w wodzie, a *Br* z małego rozdzielacza wkrapla się powoli. Wtedy w pierwszej fazie reakcji tworzy się bromek fosforu, który natychmiast rozkłada się wodą:

$$2P + 3Br_2, = 2PBr_3. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$PBr_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + HBr \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

*Fizyczne własności.* — Bromowodór *HBr* jest gazem bezbarwnym o duszącej woni:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęstość wzgl. *(H)* | $\delta =$ | 40·48 | Temp. wrz. $= -65^0$ |
| Rozpusz. w $H_2O$ | $c =$ | ok. 80% | Temp. kryt. $= +91{\cdot}3^0$. |

Gazowy *HBr* jest więc ok. 2·8 razy cięższy od powietrza. Wskutek swej bardzo znacznej rozpuszczalności w $H_2O$ odciąga z powietrza parę, przez co wywołuje jej kondensację i wskutek tego „dymi". Przy dystylacji roztworu zachowuje się analogicznie jak *HCl.aq*, dając w 126° dystylat o minimalnej prężności pary przy składzie 48% *HBr*. W niskiej temperaturze nasycony roztwór *HBr* tworzy krystaliczny hydrat $HBr.2H_2O$.

*Chemiczne własności.* — Pod względem chemicznym *HBr* jest analogiem *HCl*. W wolnym, zupełnie suchym stanie ani jako ciecz, ani jako gaz nie przewodzi elektryczności, natomiast w roztworach wodnych *HBr.aq* jest jednym z najmocniejszych kwasów, albowiem nawet w dużem stężeniu wykazuje znaczny stopień dysocjacji elektrolitycznej, równy kwasowi chlorowodorowemu (p. w. str. 193).

## 2. Jod. — Jodowodór.

**Jod** (*Jodum J* = 126·9). — Podobnie jak brom, jod w stanie wolnym nie występuje w przyrodzie, połączenia jodowe natomiast są bardzo rozpowszechnione, aczkolwiek procentowo w bardzo małej ilości.

Sól kuchenna kopalna zawsze wykazuje ślady jodu, ponieważ woda morska zawiera stale pewne, aczkolwiek bardzo drobne ilości połączeń jodowych. Wodorosty morskie rodzaju *Fucus* i pewne rodzaje gąbek posiadają zdolność asymilowania jodu w dość znacznym stopniu. Stąd popiół tych organizmów, zawierający *J* niekiedy po-

wyżej 2%, jest głównym materjałem do otrzymywania jodu. Kopalna saletra chilijska zawiera także znaczny procent połączeń jodowych. Nadto niektóre wody mineralne, np. z Ciechocinka i Rabki, zawierają połączenia jodowe w nieznacznej ilości.

*Otrzymywanie.* — Z jodku *NaJ*, otrzymanego np. przez wyługowanie popiołu wodorostów, otrzymuje się wolny jod reakcjami analogicznemi jak przy bromie, najodpowiedniej reakcją:

$$NaJ + Cl = NaCl + J.$$

Doświadczenie. — Roztwór *NaJ.aq* w probówce zadać małą ilością wody chlorowej $Cl_2.aq$ i skłócić z chloroformem lub dwusiarczkiem węgla. Wydzielony wolny *J* przejdzie do tych rozczynników i da piękne fioletowe roztwory. Należy przytem unikać nadmiaru *Cl*, gdyż wtedy mogą zajść wtórne reakcje (połączenie *J* z *Cl*, lub wytworzenie się *HJO*) i wynik próby pozornie może być ujemny.

*Fizyczne własności.* — Jod, odkryty przez *Courtois* w 1811 r., jest w zwykłych warunkach ciałem stałem, barwy stalowo-szarej, połysku nieco metalicznego.

| | |
|---|---|
| Gęst. pary wzgl. $(H)\ \delta = 126{\cdot}85\ g$ | Temp. top. = 114°. |
| Cięż. włas. stałego $s = 4{\cdot}94$ | Temp. wrz. = 184° |

Mimo swej wysokiej temp. wrzenia, jod już poniżej temp. topliwości wykazuje stosunkowo wielką prężność pary, wskutek czego łatwo daje się sublimować. Para jodu jest ciemno-fioletowa, skąd nazwa tego pierwiastka (greckie „ἰώδης“ — fioletowy). Gęstość pary jodowej $\Delta$ wynosi w stosunku do powietrza 8·82, a więc wzgl. $(H)\ \delta = 8{\cdot}82 \times 14{\cdot}38 = 126{\cdot}85$. Stąd ciężar drobin $M = 126{\cdot}85 \times 2 = 253{\cdot}7$. Z izomorfizmu połączeń bromu i chloru wynika, że drobina jodu jest dwuatomowa, a więc jego ciężar atomowy $J = 126{\cdot}85$.

Jod bardzo mało rozpuszcza się w wodzie (1 : 600). W alkoholu i eterze jod rozpuszcza się obficie, dając rozczyny brunatne (jodyna); w niektórych innych rozczynnikach — w benzolu, w dwusiarczku węgla — daje rozczyny fioletowe. (Doświadczenie!). Jod zabarwia rozczyny skrobi (krochmalu) na ciemno-niebiesko, tworząc ze skrobią niezbadane bliżej połączenie. Jest to reakcja bardzo czuła i służy do wykrywania jodu. Niebieskie zabarwienie skrobi jodem jest trwałe tylko na zimno; za ogrzaniem rozpada się. (Doświadczenie!). Znamienna jest znaczna rozpuszczalność jodu w roztworach jodków, np. w *KJ.aq* lub *NaJ.aq*. Tłumaczy się to reakcją:

$$KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3, \text{ czyli: } J' + J_2 \rightleftarrows J_3'.$$

Taki roztwór jodu reaguje jednak jak wolny jod, albowiem w miarę zużycia drobin $J_2$ powstają z $KJ_3$ nowe drobiny $J_2$, jak tego wymaga zasada równowagi chemicznej. Po całkowitem zużyciu drobin $KJ_3$ roztwór odbarwia się, albowiem zostaną w nim tylko drobiny $KJ$.

*Chemiczne własności.* — Pod względem chemicznym własności $J$ są podobne do $Cl$ i $Br$, tylko energja reakcyj przyłączeń jest o wiele słabsza. Tak np. powinowactwo jodu względem $H$ jest bardzo małe (p. n. $HJ$). Z metalami jodki tworzą trwałe połączenia, rozpuszczalne przeważnie w wodzie, tylko $AgJ$ jest jeszcze mniej rozpuszczalny, niż $AgBr$ (p. str. 238 i 251), praktycznie biorąc zupełnie nierozpuszczalny.

Doświadczenie. — Do wąskiej rurki szklanej, z kulistemi rozszerzeniami obok siebie, ustawionej poziomo, wprowadzamy w jedno rozszerzenie nieco $J$, w drugie nieco $Hg$. Gdy ogrzejemy rurkę — para $J$ dostaje się do rtęci i w rezultacie powstają ładne, czerwone kryształki jodku rtęci $HgJ_2$ (p. w. str. 4).

Tak samo bezpośrednio reaguje jod z niektóremi metaloidami, a z fosforem nawet bez ogrzania.

Wskutek mniejszego ciepła tworzenia się jodków, niż bromków i chlorków (p. n. przegląd chlorowców), zarówno $Cl$, jak i $Br$, wypierają z nich jod. (Doświadczenie!):

$$2\,NaJ + Br_2 \longrightarrow 2\,NaBr + J_2.$$

W roztworach wodnych jod (np. $J$ w $KJ.aq$), podobnie jak $Cl$, działa utleniająco, aczkolwiek znacznie słabiej. Dzieje się to wskutek reakcji:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HJ + O.$$

Przemiana ta posuwa się na prawo jedynie wtedy tylko, gdy obecne jest ciało pobierające tlen, np. kwas siarkawy $H_2SO_3$. Przeciwnie, działaniem środków utleniających, np. $MnO_2$, $KMnO_4$, $H_2CrO_4$, a nawet stęż. $H_2SO_4$, z roztworów $HJ$ wydziela się wolny $J$.

**Dysocjacja drobin w stanie gazowym.** — W wyższych temperaturach około 500° ciężar właściwy pary jodowej szybko maleje, a w temperaturze około 1500° wynosi już prawie połowę poprzedniej wartości. Dalsze ogrzewanie żadnej zmiany gęstości już nie sprowadza:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t^0 =$ | 600° | 878° | 1030° | 1250° | 1500° |
| $\Delta =$ | 8·72 | 8·11 | 6·83 | 5·65 | 4·5 |

Wytłumaczenie tego faktu znajdujemy w tem, że około 500° drobiny dwuatomowe jodu $J_2$ rozpadają się częściowo na wolne drobiny jednoatomowe $J_1$, powyżej zaś 1500° para jodowa składa się z samych

tylko wolnych atomów jodu. Jeżeli hipoteza Avogadry i tutaj jest słuszna, to w temperaturze 1500°, tak samo jak w 500°, pewna objętość pary jodu zawierać musi tyleż drobin, co taż sama objętość wodoru w tych samych temperaturach. Tylko, gdy drobina wodoru w każdej z tych temperatur składa się z dwu atomów $H_2$, drobina jodu w temperaturze 500° ma wzór $J_2$, a w 1500° — wzór $J_1$, czyli jest dwa razy lżejsza, a więc i cała masa gazu gatunkowo dwakroć lżejszą stawać się musi. Powyżej 1500° drobiny $J_2$ są więc całkowicie zdysocjowane, a stopień dysocjacji $\alpha = 1$, natomiast w temperaturach od 500° do 1500° mamy mieszaninę drobin $J_2$ i $J_1$ i $\alpha < 1$:

$$J_2 \rightleftarrows J_1 + J_1.$$

Przez ogrzanie reakcja przesuwa się na prawo, przez oziębienie zaś w stronę przeciwną.

Podobnie rozkładają się w wyższych temperaturach dwuatomowe drobiny: $Br_2 \rightleftarrows 2\,Br_1$, aczkolwiek w mniejszym stopniu aniżeli jodu. W temperaturze powyżej 1000° stopień dysocjacji par $Br_2$ wynosi jednak $\alpha = 0{\cdot}4$, tj. ok. 40%.

Rozkład (dysocjacja) pary jodowej w wysokich temperaturach jest ważnem poparciem hipotezy atomistycznej i hipotezy Avogadry, gdyż inaczej byłoby niewytłumaczone, dlaczego zmniejszenie się gęstości pary jodu ustaje, gdy wzór drobiny jodowej staje się równy $J$.

**Jodowodór HJ.** — Para jodowa, ogrzana z wodorem, łączy się tylko częściowo na jodowodór. Odwrotnie jodowodór przez ogrzanie rozkłada się częściowo na jod i wodór, ponieważ jodowodór jest związkiem znacznie mniej egzotermicznym niż $HCl$ i $HBr$. Mamy tu więc również do czynienia z reakcją odwracalną.

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2.$$

W $t = 375°$ stopień tej dysocjacji wynosi $\alpha = 0{\cdot}19$, a w $t = 440°$ jest $\alpha = 0{\cdot}22$, a więc, w porównaniu np. do dysocjacji drobin $J_2$, $Br_2$, lub drobin $H_2O$, dysocjacja jodowodoru $HJ$ jest już w temperaturze kilkuset stopni dość znaczna.

Stąd wynika, że przez ogrzewanie nie można osiągnąć bezpośrednio połączenia zupełnego $J_2$ i $H_2$ na $HJ$. Możliwe byłoby to w niskich temperaturach, lecz tam prędkość reakcji jest znikomo mała (analogicznie jak $H_2$ z $O_2$ lub z $Cl_2$, albo $Br_2$). Do otrzymywania $HJ$ trzeba więc użyć reakcyj pośrednich.

*Otrzymywanie HJ.* — Stosują się tu te same metody, co i przy otrzymywaniu bromowodoru, a więc np. reakcje:

$$\begin{aligned} J_2.aq + H_2S &= S\,(\downarrow) + 2\,HJ \\ NaJ + H_3PO_4 &= NaH_2PO_4 + HJ \\ PJ_3 + 3\,H_2O &= P(OH)_3 + 3\,HJ. \end{aligned}$$

Doświadczenie. — Przez sproszkowany *J*, zadany wodą w małej kolbce, przepuszczamy strumień gazowego $H_2S$. Wskutek tworzenia się *HJ* coraz to nowe ilości *J* przechodzą do roztworu, gdyż tylko rozpuszczony jod reaguje z $H_2S$. Wydzielona siarka może być odsączona.

*Fizyczne własności.* — Jodowodór *HJ* podobnie jak chloro- i bromowodór jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęstość wzgl. *(H)* | $\delta = 63{\cdot}9$ | Temp. wrz. | $= -\ 34^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ | $c =$ ok. 90% | Temp. kryt. | $= +\ 151^0$ |

*HJ* jest więc 4·45 razy cięższy od powietrza. — Roztwory wodne w zależności od stężenia oddystylowują się analogicznie jak *HCl.aq*, *HBr.aq* (p. w. str. 172 i 252). — W 127° przechodzi dystylat o stałym składzie 57% *HJ*.

*Chemiczne własności.* — 1) Gazowy *HJ*, jak wyjaśniono powyżej, w temperaturze kilkuset stopni jest częściowo zdysocjowany na $H_2$ i $J_2$. Stąd wynikać musi, że swemi odszczepionemi drobinami $H_2$ działać musi redukująco, jak wolny wodór. W miarę zużywania się drobin $H_2$ dysocjacja posuwać się będzie coraz dalej.

2) Roztwory *HJ.aq* — posiadają analogiczne własności co i *HCl.aq* i *HBr.aq*. Jodowodór rozpuszczony w wodzie jest więc mocnym kwasem, tj. w wysokim stopniu nawet w stężonych roztworach jest zdysocjowany na jony:

$$HJ \rightleftarrows H' + J'$$

Nadto w znaczniejszym jeszcze stopniu niż *HBr.aq* ulega utlenieniu (o czem była już mowa przy opisie własności jodu), a więc *HJ.aq* działa również redukująco. Tem się tłumaczy niemożność otrzymywania *HJ* z *NaJ* działaniem np. $H_2SO_4$.

## 3. Fluor. — Fluorowodór.

**Fluor** (*Fluorum* $F = 19\ 0$). — Połączenia fluoru, tak samo jak i reszty chlorowców, są rozpowszechnione w przyrodzie, lecz w niewielkich ilościach. Jedynie minerały fluoryt (fluorek wapnia $CaF_2$) i kryolit (fluoroglinian sodowy $Na_3AlF_6$) jako połączenia fluoru występują dość pospolicie.

*Otrzymywanie.* — Aczkolwiek połączenia fluoru znane są oddawna, dopiero w 1886 r. udało się otrzymać fluor w stanie wolnym *(Moissan)*. Stała bowiem temu na przeszkodzie niezwykła dzielność chemiczna tego pierwiastka. — Fluor otrzymuje się przez elektrolizę

roztworu fluorku potasu $K_2F_2$ w skroplonym bezwodnym fluorowodorze w niskiej temperaturze około — 50°, sam bowiem *HF* skroplony, podobnie jak *HCl, HBr, HJ,* prądu nie przewodzi. — Do wykonania elektrolizy użyć należy przyrządu, wykonanego z platyny albo z miedzi, w postaci rurki U kształtu, jak na Rys. 62. — Na te metale fluor w niskich temperaturach prawie nie działa. Do uszczelnienia elektrod służą zatyczki z fluorytu $CaF_2$, również nieulegającego działaniu fluoru.

*Własności.* — Fluor jest gazem barwy słabo zielonożółtej, podobnej do barwy chloru. Jego gęstość wzgl. *(H)* $\delta = 19$, przeto ciężar drobinowy $M = 38$. Skrapla się pod zwykłem ciśnieniem, skroplony wrze w $t = -187°$.

Fluor posiada największe z chlorowców powinowactwo względem metali i *H,* natomiast z tlenem wcale się nie łączy. Z wodą i z wszelkiego rodzaju połączeniami wodorowemi reaguje gwałtownie, odbierając od nich wodór:

$$2F_2 + 2H_2O = 2H_2F_2 + O_2.$$

Z połączeń wypiera tak samo łatwo *Cl*, jak *Cl* wypiera *Br* i *J*.

**Fluorowodór $H_2F_2$,** gaz odkryty przez *Scheelego* w 1771 r., otrzymuje się najprościej działaniem $H_2SO_4$ na fluorek wapnia:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2F_2 (\uparrow).$$

Reakcja jest zupełna, albowiem $H_2F_2$ jako gaz opuszcza środowisko reackcji.

*Własności.* — Ciekły fluorowodór jest bezbarwnym płynem wrzącym w $t = 19{\cdot}4°$. Z wodą miesza się zupełnie, przy dystylacji roztworu osiąga się w 120° roztwór o stężeniu 35%, który wrze dalej bez zmiany składu. — Gęstość gazowego fluorowodoru zmienia się z temperaturą. W temp. $t = 20° - 30°$ gęstość ta odpowiada ciężarowi drobinowemu $M = 40$, ze wzrostem temp. maleje, i w $t = 88°$ wynosi $M = 20$. Wynika stąd, że drobina fluorowodoru dla $M = 40$ musi mieć wzór podwójny $H_2F_2$, a dla $M = 20$ już tylko pojedynczy *HF*. — Fluorowodór w roztworze $H_2F_2.aq$ źle przewodzi prąd elektryczny, w przeciwieństwie więc do *HCl, HBr, HJ.aq* jest słabym kwasem, mimo to metale wydzielają zeń wodór, tworząc odpowiednie fluorki, np. $ZnF_2$, $MgF_2$.

Sole kwaśne. — Odmiennie od reszty chlorowcowodorowych kwasów fluorowodór $H_2F_2.aq$ tworzyć może z zasadami dwa typy

soli: częściowo zawierających $H$ i bezwodorowych. Reakcja zobojętnienia przebiega więc w dwu fazach:

$$H_2F_2 + KOH = K.HF_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$K.HF_2 + KOH = K_2F_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Jest to zjawisko ogólne, występujące i w innych kwasach, zawierających w drobinie więcej niż jeden atom $H$, mogący być zastąpionym przez metal. Do takich należą np. kwasy: siarkowy $H_2SO_4$, fosforowy $H_3PO_4$, z któremi różne reakcje niejednokrotnie były już powyżej okolicznościowo przedstawione (np. na str. 172, 252). Dla tych kwasów znane są np. sole:

$$K.HSO_4 \qquad K_2.SO_4$$
$$K.H_2PO_4 \qquad K_2HPO_4 \qquad K_3PO_4$$

Sole, w drobinach których obecny jest jeszcze $H$, dający się zastąpić przez metal, noszą nazwę s o l i „k w a ś n y c h“, w przeciwieństwie do soli całkowicie zobojętnionych, jak np. $K_2F_2$, $K_2SO_4$, $K_3PO_4$, zwanych „o b o j ę t n e m i“.

D z i a ł a n i e n a k r z e m. — Charakterystyczną cechą kw. $H_2F_2$ jest jego d z i a ł a n i e n a p o ł ą c z e n i e k r z e m o w e, np. na szkło. Pochodzi to z niezmiernie wielkiego powinowactwa $F$ do krzemu $Si$, rezultatem czego jest powstawanie gazowego fluorku krzemu $SiF_4$, np. w myśl równania:

$$CaSiO_3 + 3\,H_2F_2 \longrightarrow CaF_2 + SiF_4\,(\uparrow) + 3\,H_2O.$$

Wszystkie krzemiany, nawet najbardziej złożone, ulegają tej reakcji, przeto $H_2F_2$ ma zastosowanie do analizy tych pospolitych w przyrodzie związków, a także w praktyce do trawienia i nagryzania szkła (p. n. ustęp o szkle). Dla przechowywania $H_2F_2.aq$ nie można przeto używać naczyń szklanych. Ponieważ jednak $H_2F_2$ nie działa na parafinę, gutaperkę, ołów, — przeto z tych właśnie materjałów robi się dlań naczynia.

**Asocjacja drobin.** — Podobnie jak fluorowodór, którego drobiny w stanie pary przy obniżaniu temperatury przechodzą z wielkości pojedynczej $HF$ na podwójną $H_2F_2$, zachowują się też często i inne związki, np. kwas octowy o drobinach: $C_2H_4O_2$ i $C_4H_8O_4$. W przeciwieństwie więc do zjawiska dysocjacji drobiny proste łączą się tu na podwójne, potrójne i t. d. Zjawisko to zwiemy a s o c j a c j ą, lub niekiedy p o l i m e r y z a c j ą. Asocjacja drobin zwykle wzrasta z obniżeniem temperatury, z podniesieniem zaś temperatury drobiny wielokrotne rozpadają się na pojedyncze. Jest możliwe, choć niezu-

pełnie udowodnione przypuszczenie, że w wielu przypadkach drobiny ciał w stanie ciekłym są zasocjowane, a więc wielokrotnie większe, niż zmierzone w stanie pary.

---

**Rozpoznawanie chlorowców i ich połączeń.** — Chlor wolny, n. p. w wodzie chlorowej, rozpoznajemy po zapachu i odbarwieniu roztworu indyga (p. str. 168). — Brom wolny, np. w wodzie bromowej, po wykłóceniu z chloroformem lub dwusiarczkiem węgla, przechodzi do tych cieczy, barwiąc je na kolor brunatno-żółty. — Jod wolny poznajemy najłatwiej po tem, że się rozpuszcza w dwusiarczku węgla, zabarwiając roztwór fioletowo.

Roztwory chlorowcowodorów oraz roztwory chlorków, bromków, jodków, a więc jony chlorowców: $Cl'$, $Br'$, $J'$, dają z azotanem srebra osady, mianowicie: $AgCl$ — osad biały, $AgBr$ — żółtawy, $AgJ$ — żółty, np:

$$HJ + AgNO_3 = HNO_3 + AgJ\,(\downarrow).$$

Odczynnikiem na jony $Br'$ jest również i woda chlorowa, ponieważ chlor wolny wypiera brom z jego połączeń:

$$KBr + Cl = KCl + Br.$$

Wydzielony brom wolny można rozpoznać po zabarwieniu w dwusiarczku węgla. (Doświadczenie!). Analogicznie wykrywamy obecność jonów $J'$, działając na roztwory jodków wodą chlorową lub bromową,

$$NaJ + Br = NaBr + J.$$

Wtedy wolny jod z dwusiarczkiem węgla daje zabarwienie fioletowe — albo z kleikiem skrobi — zabarwienie niebieskie. (Doświadczenie!). Unikać nadmiaru $Cl_2.aq$ (p. str. 253).

---

XVIII.

# Połączenie chlorowców z tlenem. Kwasy chlorowco-tlenowe.

---

Podczas gdy ze wszystkich chlorowców najsilniejsze powinowactwo do wodoru posiada fluor, najsłabsze — jod, powinowactwo ich do tlenu zmienia się w odwrotnym kierunku. Fluor w żadnych warunkach z tlenem się nie łączy i jest jedynym pierwiastkiem (oprócz argonowców, p. n. Rozdz. XX), którego ani jeden związek tlenowy nie jest znany. Połączenia chloru z tlenem są wogóle nie-

trwałe, jodu zaś z tlenem są o wiele trwalsze. — Wszystkie chlorowce są wobec wodoru jednowartościowe; natomiast wobec tlenu mogą przybierać różną wartościowość i stają się w niektórych połączeniach nawet siedmiowartościowemi, np. w tlenkach: $Cl_2O_7$, $J_2O_7$.

## 1. Tlenowe połączenia chloru.

*Ogólna charakterystyka.* — Tu należą następujące połączenia chloru z tlenem i chloru z tlenem i wodorem:

| | |
|---|---|
| $Cl_2O$ — bezwodnik kw. podchlorawego | $HClO$ — kw. podchlorawy |
| . . . . . | $(HClO_2)$ — kw. chlorawy |
| $Cl_2O_4$ — dwutlenek chloru, czyli bezwodnik kwasów: | |
| . . . . . | $HClO_3$ — kw. chlorowy |
| $Cl_2O_7$ — bezwodnik kw. nadchlorowego | $HClO_4$ — kw. nadchlorowy. |

Są to wszystko ciała endotermiczne, tj. takie, które przy tworzeniu się z elementów pochłaniają ciepło, a przeciwnie przy rozkładzie wydzielają. Stąd pochodzi niemożność otrzymywania ich w zwykłych warunkach bezpośrednio drogą syntezy. Stąd też pochodzi i łatwość ich rozkładu w stanie wolnym, przebiegająca niekiedy eksplozyjnie. Aby otrzymać te związki, należy wyjść z soli kwasów wymienionych powyżej. Dlatego opis ciał tych najlepiej rozpocząć nie od tlenków, lecz od soli. Nadto należy zauważyć, że kwasu $HClO_2$ nie znamy w stanie wolnym, a kwasy $HClO$ i $HClO_3$ istnieją tylko w roztworach.

**Podchloryny.** — *Otrzymywanie.* — Nazwą tą obejmujemy sole kwasu podchlorawego $HClO$, ogólnego wzoru: $Me.ClO$. Powstają one przez działanie $Cl$ na roztwory zasad, np. $NaOH$, $KOH$, $Ca(OH)_2$, obok chlorków $MeCl$, o ile reakcja odbywa się w temp. niskiej. Wynik końcowy tej reakcji jest skutkiem przemian następujących:

$$Cl_2 + H.OH \rightleftarrows HCl + H.OCl \quad . \; . \; . \quad (1)$$
$$HO.Cl + K.OH \longrightarrow K.OCl + H.OH \quad . \; . \; . \quad (2)$$
$$HCl + K.OH \longrightarrow KCl + H.OH \quad . \; . \; . \quad (3)$$
$$\overline{Cl_2 + 2K.OH \longrightarrow K.OCl + KCl + H_2O.}$$

Pierwsza z tych reakcyj (1) wyraża stan równowagi, jaki wytwarza się w wodnych roztworach chloru w temperaturze zwykłej. Równowaga ta jest tylko w minimalnym stopniu przesunięta na stronę drobin $HCl$ i $HClO$. Skoro jednak do roztworu wprowadzimy jony $OH'$, przez dodanie zasady np. $KOH$, musi nastąpić zobojętnienie

drobin kwasowych (reakcje 2 i 3), i w następstwie, zgodnie z prawem działania mas, przesunięcie reakcji (1) aż do zupełnego zużycia drobin $Cl_2$. Otrzymany roztwór zawiera wtedy obok drobin podchlorynu np. $KClO$, także drobiny chlorku $KCl$. Analogicznie działają i inne zasady z tą różnicą, że przy dwuwartościowych zasadach, np. $Ca(OH)_2$, dwuwartościowy katjon $Ca^{\cdot\cdot}$ wiąże jednocześnie anjon $OCl'$ i anjon $Cl'$:

$$Cl_2 + Ca < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \longrightarrow Ca < \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} + H.OH.$$

Produkt reakcji w przypadku $KClO$ i $KCl$ lub $NaClO$ i $NaCl$ nosi nazwę ługu bielącego (woda *Javelle'a*), zaś $CaCl.(OCl)$ zowie się wapnem bielącem. To ostatnie ma wielorakie zastosowanie w technice jako środek bielący, a w praktyce laboratoryjnej do wywiązywania $O$ i $Cl$ (p. n. str. 261 i 263).

*Własności podchlorynów.* — 1) W stanie wolnym, a także i w roztworach, podchloryny na zimno powoli odszczepiają tlen, w myśl wzorów:

$$2\,KOCl \longrightarrow 2\,KCl + O_2.$$
$$2\,CaCl.(OCl) \longrightarrow 2\,CaCl_2 + O_2$$

Przebieg tej reakcji może być przyśpieszony działaniem odpowiednich katalizatorów, np. wodorotlenku kobaltu $Co(OH)_2$. (Metoda otrzymywania tlenu. Doświadczenie!).

2) Za ogrzaniem suchych podchlorynów, a także w roztworach, tworzą się chlorany $MeClO_3$, np:

$$3\,KClO \longrightarrow KClO_3 + 2\,KCl.$$

3) Wskutek łatwości odszczepiania tlenu podchloryny w roztworach działają utleniająco, np. uskuteczniają utlenienie arsenu $As$ na bezwodnik arsenawy $As_2O_3$:

$$2\,As + 3\,KClO \longrightarrow As_2O_3 + 3\,KCl.$$

4) Natomiast z wody utlenionej $H_2O_2$ wydzielają tlen:

$$H_2O_2 + CaCl(OCl) \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + O_2.$$

(Metoda otrzymywania tlenu. Doświadczenie!).

5) Z podchlorynów działaniem kwasów powstaje $HClO$. Przytem występują dalsze reakcje wtórne (p. n.), wynikające z własności samego kwasu $HClO$:

$$CaCl(OCl) + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + HClO + HCl.$$

**Kwas podchlorawy HClO.** — *Otrzymywanie.* — Najodpowiedniejszemi metodami otrzymywania tego kwasu są reakcje:

1) Z podchlorynów najodpowiedniej działaniem kwasów nielotnych, np. $H_2SO_4$, $H_3PO_4$. Powstały w roztworze $HClO$ wraz z wodą może być oddystylowany; w nieprzedystylowanej części pozostanie nadmiar użytego kwasu i odpowiednie sole, w których znajdują się też i $MeCl$, jeżeli do reakcji użyty był nie czysty $MeClO$, lecz surowy produkt działania $Cl_2$ na ług np. $NaOH$ (p. w str. 260).

2) Działaniem chloru $Cl_2$ na rozbełtany w wodzie sproszkowany węglan wapnia $CaCO_3$:

$$2\,Cl_2 + 2\,H.OH \rightleftarrows 2\,HCl + 2\,HClO \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$2\,HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2CO_3 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$
$$2\,Cl_2 + CaCO_3 + H_2O = CaCl_2 + CO_2\,(\uparrow) + 2\,HClO.$$

Taki przebieg reakcji tłumaczy się tem, że jony $Ca^{\cdot\cdot}$, pochodzące z rozpuszczonej części $CaCO_3$, idą przedewszystkiem na związanie jonów $Cl'$ z przemiany (1), przez co zużyte zostają drobiny $HCl$ w równowadze (1), przeto reakcja ta przesuwać się musi na prawo, reakcja zaś (2) nie może ustać, albowiem wskutek przemiany (3) drobiny $H_2CO_3$ wciąż uchodzą z roztworu. Ostatecznie pozostaną w nim tylko drobiny $CaCl_2$ i mniej zdysocjowany kwas $HClO$.

*Własności.* — 1) Kwas $HClO$ istnieje tylko w stanie roztworu, i to jedynie w małem stężeniu, gdyż przy zagęszczaniu rozkłada się:

$$2\,HClO.aq \longrightarrow Cl_2O + H_2O.$$

2) Pod działaniem promieni słonecznych, a także za ogrzaniem nawet rozcieńczonych roztworów, natychmiast odszczepia tlen:

$$HClO.aq \longrightarrow HCl + O.$$

Reakcją tą tłumaczą się dalsze następne przemiany:

3) Wytwarzanie się kwasu chlorowego $HClO_3$ za ogrzaniem odpowiednio stężonych roztworów:

$$3\,HClO = HClO_3 + 2\,HCl.$$

4) Wydzielanie tlenu $O$ z wody chlorowej na świetle (p. w. Doświadczenie str. 169 i Rys. 55):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$
$$HClO \longrightarrow HCl + O$$
$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HCl + O.$$

5) Utleniające działanie kwasu $HClO$ wynika z reakcji np: z $J_2$, z $HCl$ i t. d:

$$J_2 + 2\,HClO \longrightarrow 2\,HJO + Cl_2$$
$$HCl + HClO \rightleftarrows H_2O + Cl_2.$$

Ta ostatnia reakcja przebiega w kierunku wytworzenia $Cl_2$, jeżeli działa się nadmiarem produktu lewej strony równania. (Laboratoryjna metoda otrzymywania $Cl_2$ z podchlorynów działaniem nadmiaru kw. $HCl$. Doświadczenie!).

6) Bielące działanie wody chlorowej i podchlorynów, np. odbarwianie indyga (Doświadczenie!), polega również na utlenieniu:

$$\underset{\text{indygo niebieskie}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\,HClO \longrightarrow 2\,\underset{\text{izatyna.}}{C_8H_5NO_2} + 2\,HCl.$$

*Proces bielenia.* — Analogicznie, jak indygo, kwas $HClO$ działa i na wiele innych barwników. Bielące działanie wody chlorowej $Cl_2.aq$ polega właśnie na obecności w niej drobin $HClO$. Bielenie przeprowadza się w praktyce w ten sposób, że przedmiot podlegający wybielaniu zanurza się najpierw w rozczyn wapna bielącego, poczem w rozc. $H_2SO_4$ i następnie wymywa się wodą:

$$Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix} + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + \left.\begin{matrix}HCl\\HClO\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\longrightarrow\\\longleftarrow\end{matrix} \begin{matrix}H_2O\\Cl_2\end{matrix}$$

Bielenie polega na utlenianiu barwników tlenem, pochodzącym z drobin $HClO$. Metodą tą można bielić jedynie tkaniny, na które nie działa wolny $Cl_2$, obecny w roztworze. Tkaniny bawełniane i lniane, o ile działa się niestężonemi roztworami i krótko, nie ulegają działaniu chloru, natomiast wełna, jedwab, pióra, a więc materjały zwierzęcego pochodzenia, zawierające w swym składzie azot, nie nadają się do tego procesu, albowiem kw. $HClO$ oraz $Cl_2$ atakują tu nietylko barwnik, ale i sam materjał. Użycie wapna bielącego do prania polega również na utleniającem działaniu $HClO$, który, wypierany jest z podchlorynów nawet kwasem węglowym $H_2CO_3$ pochodzącym z powietrza.

**Bezwodnik podchlorawy $Cl_2O$.** — Może być w stanie wolnym otrzymany przez przepuszczanie suchego $Cl_2$ nad sproszkowanym $HgO$:

$$2\,Cl_2 + HgO \longrightarrow HgCl_2 + Cl_2O.$$

Jest to gaz barwy brunatno-żółtej; łatwo się skrapla, wrze w $t = 5^0$. Jako związek endotermiczny w stanie wolnym nadzwyczaj łatwo rozkłada się. Ciekły eksploduje za dotknięciem papierem lub nawet od kurzu; gazowy nieco trudniej, dopiero za ogrzaniem, lub przez zetknięcie z siarką, fosforem, kauczukiem. Wydziela się przytem na 1 *gdrob.* oddanego chloru ilość ciepła $q = 15100$ *gkal.*

$$Cl_2O \longrightarrow Cl_2 + O + 15100\ gkal.$$

Bezwodnik $Cl_2O$ rozpuszcza się w wodzie obficie: $k_0 = 200$, tj. w $t = 0^0$ aż 200 *obj.* w 1 *obj.* wody, przyczem następuje częściowa przemiana na kwas podchlorawy:

$$Cl_2O + H.OH \longrightarrow 2\,H.OCl.$$

Za ogrzaniem wydziela się z tego roztworu tlen (p. str. 262).

**Chlorany.** — *Otrzymywanie.* — Sole te otrzymuje się działaniem $Cl$ na zasady, np. $KOH$, za ogrzaniem, albowiem powstające przejściowo podchloryny, jak o tem była uprzednio mowa, w wyższej temperaturze przechodzą w chlorany:

$$3\,Cl_2 + 6\,K.OH \longrightarrow 3\,KOCl + 3\,KCl + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad (1)$$
$$3\,K.OCl \longrightarrow KClO_3 + 2\,KCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$3\,Cl_2 + 6\,K.OH \longrightarrow KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Jak wynika z tego równania, wydajność reakcji jest tu bardzo mała, bo na 1 *gdrob.* $KClO_3$ tworzy się 5 *gdrob.* $KCl$, przyczem zużywa się 6 *gdrob.* $KOH$, innemi słowy z 336 *g* $KOH$ otrzymuje się $122 \cdot 5$ *g* $KClO_3$ i aż $371 \cdot 5$ *g* $KCl$. — Ponieważ $KOH$ jest daleko cenniejszym materjałem niż powstały $KCl$, lepiej dla otrzymywania $KClO_3$ wytworzyć najpierw chloran wapnia $Ca(ClO_3)_2$ — działaniem $Cl_2$ na stosunkowo bardzo tani $Ca(OH)_2$ — i następnie przez zadanie go roztworem $KCl$, przeprowadzić w $KClO_3$:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2\,KCl = 2\,KClO_3\,(\downarrow) + CaCl_2.$$

Przy zagęszczaniu roztworu chloran $KClO_3$, jako sól mało rozpuszczalna, szczególniej w niskiej temperaturze ($c_0 = 3 \cdot 3\,g : 100\,g\,H_2O$), krystalizuje się, podczas gdy obficie rozpuszczalny w $t = 0^0$ chlorek $CaCl_2$ ($c_0 = 59\,g : 100\,g\,H_2O$) pozostaje w roztworze. W miarę wypadania drobin $KClO_3$ ze środowiska reakcji, przemiana chloranu wapnia na chloran potasu posuwa się coraz dalej.

*Własności.* — 1) Suche chlorany za ogrzaniem wydzielają tlen $O$, przyczem zachodzą tu reakcje:

$$t < 350^0, \quad 2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$t > 350^0, \quad KClO_4 = KCl + 2\,O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Wydzielanie tlenu postępuje więc stopniowo w zależności od temperatury. Dodanie braunsztynu $MnO_2$ obniża znacznie temperaturę rozkładu $KClO_3$. Z tego właśnie powodu do otrzymywania tlenu używa się mieszaniny chloranu $KClO_3$ z braunsztynem (p. w. str. 82).

2) Wszystkie chlorany są w $H_2O$ obficie rozpuszczalne z wyjątkiem mało rozpuszczalnego $KClO_3$. — Roztwory chloranów

nie posiadają zdolności oksydacyjnej w przeciwieństwie do podchlorynów. — W stanie suchym natomiast chlorany są niezwykle energicznie utleniającym środkiem. Tłumaczy się to tem, iż odszczepienie z nich tlenu jest reakcją wybitnie egzotermiczną:

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\,O + 11900\ gkal.$$

Właśnie dlatego chloran potasu ma wielkie zastosowanie w pirotechnice do wyrobu różnych ciał eksplozyjnych, zapałek szwedzkich (p. n.) i t. d. Następujące doświadczenia ilustrują to wymownie. Wobec gwałtowności reakcji należy je wykonać z możliwie małemi ilościami:

Doświadczenia: — 1) W większym moździerzu porcelanowym przez potarcie tłuczkiem wywołać eksplozję mieszanin chloranu $KClO_3$ z kwiatem siarki $S$, z trójtlenkiem antymonu $Sb_2O_3$, z fosforem czerwonym $P$. — To samo można wykonać, uderzając młotkiem w szczyptę odpowiedniej mieszaniny, zawiniętej w papier i umieszczonej na kowadle. Należy przy sporządzaniu mieszaniny tych proszków unikać wszelkiego rozcierania, najlepiej poprostu zsypać na kartonie nieco chloranu z odpowiednim proszkiem.

2) Mieszaniny $KClO_3$ ze sproszkowanym magnezem $Mg$, żelazem $Fe$, cynkiem $Zn$, wysypane na cegłę, zapalić rozżarzonym drutem. Dla wywołania barwnych płomieni dodać soli strontowych, barowych, np. $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$.

**Kwas chlorowy $HClO_3$.** — *Otrzymywanie.* — Kwas ten można otrzymać jako roztwór wodny $HClO_3.aq$ przez podwójną wymianę roztworu chloranu z dostatecznie silnym kwasem. Aby reakcja miała przebieg możliwie zupełny, najlepiej użyć kw. siarkowego:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\,(\downarrow) + 2\,HClO_3,$$

albowiem powstający siarczan baru $BaSO_4$, jako sól minimalnie rozpuszczalna ($c = 0{\cdot}00023 : 100\ H_2O$), wypada z roztworu i może być poprostu odsączona. W roztworze pozostaje $HClO_3$ i przez odparowanie może być zagęszczony aż do stężenia ok. 40 %.

*Własności.* — Przy odparowywaniu temperatura nie powinna przekroczyć 40°, albowiem powyżej tej temperatury kwas $HClO_3$ poczyna się rozkładać (p. n.). Dlatego odparowywanie należy prowadzić pod zmniejszonem ciśnieniem.

1) Roztwór $HClO_3.aq$ należy do silnych kwasów. Stopień dysocjacji w $^1/_2.n$ roztworze wynosi: $\alpha = 88\,\%$ (p. Tab. XII, str. 193).

$$HClO_3 \rightleftarrows H' + ClO_3'.$$

2) Rozcieńczone roztwory $HClO_3.aq$ działają utleniająco, chociaż słabiej niż $HClO.aq$, utleniają przeto z łatwością np. roztwory $HCl.aq$, $H_2SO_3.aq$, $H_2S.aq$:

$$2\,H_2SO_3 + HClO_3 = 2\,H_2SO_4 + HClO.$$
$$2\,HCl + HClO_3 = 3\,HClO.$$

Doświadczenia: — 1) Indygo nie odbarwia się samym $HClO_3$. Jeśli jednak dodamy nieco $HCl$, lub $H_2SO_3$, natenczas kwas $HClO_3$ zostanie zredukowany, jak w powyższem równaniu, na kwas podchlorawy $HClO$, a ten odbarwienie z łatwością wywoła. Jest to charakterystyczna rozpoznawcza reakcja między temi kwasami. Przy użyciu kwasu $HCl$ jako środka redukującego należy próbkę ogrzać.

2) Z brucyną występuje wiśniowe zabarwienie, z dwufeniloaminą — intensywne niebieskie.

3) W stężonych roztworach $HClO_3.aq$, lub za ogrzaniem powyżej 40°, kwas chlorowy ulega przemianie na kwas nadchlorowy $HClO_4$ i dwutlenek chloru $Cl_2O_4$:

$$3\,HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + Cl_2O_4\,(\uparrow) + H_2O.$$

Zdolność oksydacyjna tych stężonych roztworów jest bardzo wielka. Papier (celuloza) od zetknięcia z 40% roztworem $HClO_3$ zapala się. Jod przechodzi w kwas jodowy:

$$2\,HClO_3 + J_2 \longrightarrow 2\,HJO_3 + Cl_2.$$

**Bezwodnik chlorawo-chlorowy $Cl_2O_4$.** — Powstaje przez działanie stężonego $H_2SO_4$ na chlorany w stanie suchym wskutek rozkładu $HClO_3$, jak powyżej, i uchodzi jako gaz:

$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,KHSO_4 + HClO_4 + Cl_2O_4\,(\uparrow) + H_2O.$$

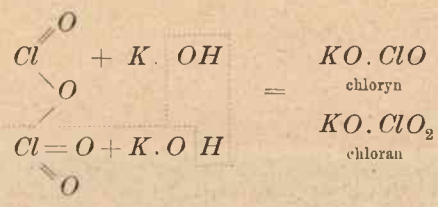
*Własności.* — Jest to gaz barwy żółtej, łatwo się skrapla, wrze w 10°. Rozpuszcza się znacznie w wodzie. — W stanie gazowym bezwodnik ten zmienia gęstość pary z temperaturą, tłumaczy się to dysocjacją drobin:

$$Cl_2O_4 \rightleftarrows 2\,ClO_2.$$

Doświadczenie. — Na małej miseczce porcelanowej umieścić 6 $g$ $KClO_3$, zadać kwasem $H_2SO_4$ (rozcieńczonym wodą: 20 $cm^3$ stęż. $H_2SO_4$ na 5 $cm^3$ $H_2O$), wstawić miseczkę na wodę w większej krystalnicy i przykryć płytą szklaną. Wywiązujący się powoli gazowy $Cl_2O_4$ rozpuszcza się w wodzie.

Na świetle powoli się rozkłada. Jako związek endotermiczny, za ogrzaniem lub zetknięciem z łatwo utleniającemi się ciałami (fosforem, związkami organicznemi) rozkłada się gwałtownie.

Tlenek $Cl_2O_4$ jest bezwodnikiem chlorawo-chlorowym, albowiem po zadaniu roztworu jego w wodzie roztworem $KOH$, powstają chloryny i chlorany. Objaśnia to najlepiej wzór budowy:



Doświadczenia: — 1) Do sproszkowanej mieszaniny cukru i chloranu $KClO_3$, umieszczonej na cegle, wpuścić pipetą ostrożnie kroplę stężonego kwasu $H_2SO_4$. Następuje gwałtowny wybuch.

2) Do kieliszka, wypełnionego do połowy wodą, wsypujemy parę gramów $KClO_3$ i parę drobnych kawałeczków białego fosforu. Następnie zapomocą pipety, wstawiwszy jej koniec pod wodę, wpuszczamy parę kropel stęż. $H_2SO_4$. Wytwarzający się $Cl_2O_4$, w myśl przemiany podanej powyżej (str. 266), zapala fosfor pod wodą.

**Nadchlorany.** — Jak już wiemy, suche chlorany za ogrzaniem albo odszczepiają tlen, albo przechodzą w nadchlorany:

$$2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$4\,KClO_3 \longrightarrow 3\,KClO_4 + KCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Przemiana pierwsza w obecności katalizatorów, np. $MnO_2$, przebiega w niskiej temperaturze, natomiast tworzenie się nadchloranu przy powolnem ogrzewaniu przeważa. Jeśli wychodzi się z czystego chloranu, mniej więcej $^1/_5$ soli odszczepia swój tlen, a $^4/_5$ zamienia się na nadchloran. — Nadchloran $KClO_4$, o rozpuszczalności 1 : 58 *cz.* $H_2O$, jest jeszcze mniej rozpuszczalny niż $KClO_3$ wykazujący stosunek 1 : 15 *cz.* $H_2O$, przeto tem łatwiej może być drogą krystalizacji oddzielony od $KCl$, tworzącego się jednocześnie w tej reakcji. Tak samo bardzo mało rozpuszczalne w $H_2O$ są nadchlorany: $NH_4$, $Rb$, $Cs$.

**Kwas nadchlorowy $HClO_4$.** — Otrzymuje się z nadchloranu reakcją wymiany ze stężonym $H_2SO_4$:

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

i może być oddystylowany, ale tylko w próżni (np. pod ciśnieniem $p = 56\ mm$ gdzie wrze w $39^0$), albowiem w temperaturze $t > 90^0$ eksplozyjnie się rozkłada:

$$HClO_4 \longrightarrow HCl + 2\,O_2.$$

Jest to jedyny z kwasów chlorowych, otrzymany w stanie wolnym. W roztworach zachowuje się jak kwas silnie zdysocjowany. — $HClO_4.aq$ oddaje tlen trudniej, niż $HClO_3.aq$, wobec tego nie posiada wybitnej zdolności oksydacyjnej, nie utlenia więc np. $HCl$, ani $H_2SO_3$, jak to czyni $HClO_3.aq$ (p. w. str. 266. Doświadczenie!).

**Bezwodnik $Cl_2O_7$.** — Otrzymać można przez odwodnienie $HClO_4$ w niskiej temperaturze ($-10^0$) zapomocą najsilniejszego ze środków odwadniających, mianowicie bezwodnika fosforowego $P_2O_5$:

$$2\,HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2\,HPO_3 + Cl_2O_7.$$

Bezwodnik $Cl_2O_7$ jest cieczą wrz. w $t = 82^0$. Na zimno nie utlenia ani siarki, ani fosforu. Za ogrzaniem jednak, jako ciało endotermiczne, rozkłada się eksplozyjnie.

---

**Porównanie tlenowych połączeń chloru.** — Z powyższego opisu wynika, że wszystkie tlenowe związki chloru są ciałami o niezmiernie urozmaiconych funkcjach chemicznych, zdolne do wielorakich reakcyj. Z tego powodu mają one ogromne zastosowanie w technice i praktyce laboratoryjnej. Bardziej szczegółowe przedstawienie ich własności było więc niezbędne. Porównanie ich między sobą daje następujący obraz ogólny:

1) Trwałość połączeń w stanie wolnym rośnie:

$$HClO < HClO_3 < HClO_4.$$

2) Stopień dysocjacji w roztworze, czyli moc kwasu maleje:

$$HClO\ aq > HClO_3\ aq > HClO_4 aq.$$

3) Zdolność oksydacyjna roztworów maleje, albowiem:

$$\begin{aligned} HClO\ .aq &\longrightarrow HCl\ aq + O + 9300\ gkal \\ HClO_3.aq &\longrightarrow HCl\ aq + 3\,O + 15300\ \text{„} \\ HClO_4.aq &\longrightarrow HCl\ aq + 4\,O + 700\ \text{„} \end{aligned}$$

Czyli na 1 *gratom* oddanego tlenu ilość wydzielonego ciepła wynosi: *(HClO)* 9300 *gkal* > *(HClO$_3$)* 5100 *gkal* > *(HClO$_4$)* 170 *gkal*. Stąd wynika, że kwasy te, a w szczególności podchloryny, muszą energiczniej utleniać, niż tlen powietrza lub czysty tlen, albowiem do ilości ciepła, wywiązywanego przy utlenianiu wolnym tlenem, przyłącza się tu ciepło, wydzielane wskutek rozkładu danego kwasu.

## 2. Tlenowe połączenia bromu i jodu.

**1. Tlenowe połączenia bromu.** — Z kwasów tlenobromowych znane są tylko: kwas podbromawy *HBrO aq* i kwas bromowy $HBrO_3$ *aq*, jako też ich sole; natomiast ich bezwodniki dotąd nie zostały otrzymane. Tworzenie się podbrominów i bromianów, jako też ich własności są zupełnie analogiczne do podobnych połączeń chloru.

**2. Tlenowe połączenia jodu.** — Z połączeń tlenowych jodu zbadane są dokładniej tylko następujące:

$J_2O_5$ — bezwodnik jodowy; $HJO_3$ — kwas jodowy,
. . . . . $H_5JO_6$ — kwas nadjodowy,

oraz sole odpowiadające tym kwasom, np: $KJO_3$, $Ba_5(JO_6)_2$, a także nadjodowemu kwasowi wzoru $HJO_4$, np. $KJO_4$. Natomiast warunki istnienia bezwodnika $(J_2O_7)$ nie są dokładnie stwierdzone.

**Kwas jodowy $HJO_3$.** — Otrzymuje się najłatwiej przez gotowanie sproszkowanego $J$ ze stężonym kwasem $HNO_3$ (o *c. wł.* = 1·5). Kwas azotowy utlenia wtedy jod na kwas jodowy:

$$J_2 + HNO_3 \text{ (stęż.)} \longrightarrow 2\,HJO_3$$

Jest to bezbarwne krystaliczne ciało, rozpuszczalne w $H_2O$, trwałe w zwykłej temperaturze.

Roztwór $HJO_3.aq$ działa utleniająco, słabiej jednak niż analogiczne kwasy $HClO_3$ i $HBrO_3$. Np. kwas siarkawy $H_2SO_3$ działaniem roztworu $HJO_3$ przechodzi w $H_2SO_4$ (p. n. str. 272), a kwas $HJ$ wydziela wolny jod:

$$3\,H_2SO_3 + HJO_3 \longrightarrow 3\,H_2SO_4 + HJ$$
$$5\,HJ + HJO_3 \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Doświadczenie. — Roztwór $HJO_3$ i $KJ$ zaprawić kleikiem skrobi. Po zakwaszeniu, np. kroplą $H_2SO_4$, występuje momentalnie niebieskie zabarwienie od wolnego jodu. Jest to bardzo ważna reakcja rozpoznawcza na obecność wolnych jonów $H^{\cdot}$ w roztworach.

**Bezwodnik jodowy $J_2O_5$.** — Za ogrzaniem wolnego $HJO_3$ powyżej $t > 170^0$ następuje rozkład:

$$2\,HJO_3 \longrightarrow 2\,H_2O + J_2O_5,$$
$$t > 170^0.$$

Woda uchodzi, pozostaje biały krystaliczny proszek $J_2O_5$, znoszący ogrzewanie dalsze aż do $300^0$. — Powyżej $t > 300^0$ rozpada się on na swe części składowe:

$$2\,J_2O_5 \longrightarrow 2\,J_2 + 5\,O_2,$$
$$t > 300^0.$$

**Kwas nadjodowy $H_5JO_6$.** — Odpowiada bezwodnikowi $J_2O_7$, który jednak jest nieznany w stanie wolnym. Sam kwas otrzymać można z nadjodanu barowego, który powstaje z jodanu przez ogrzewanie:

$$5\,Ba(JO_3)_2 \longrightarrow Ba_5(JO_6)_2 + 4\,J_2 + 9\,O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$Ba_5(JO_6)_2 + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,BaSO_4 + 2\,H_5JO_6 \quad . \quad (2)$$

Kwas $H_5JO_6$ jest kwasem pięciozasadowym, może więc tworzyć jedno-, dwu- i t. d. aż do pięcio-metalicznych soli, np. dwusodową sól kwaśną: $Na_2H_3JO_6$. — Oprócz tych soli istnieją jeszcze sole, odpowiadające kwasowi nadjodowemu wzoru $HJO_4$, np. sól $NaJO_4$, obecna w saletrze chilijskiej.

**Przegląd grupy chlorowców.** — Porównanie fizycznych własności chlorowców, podanych w niżej zamieszczonej tablicy, prowadzi bezpośrednio do następujących wniosków. — Ze wzrostem ciężaru atomowego wzrastają: gęstość w stanie ciekłym albo stałym; temperatura topnienia; temperatura wrzenia, a więc i lotność; a wreszcie i barwa staje się bardziej intensywna.

Również systematyczna prawidłowość występuje we własnościach chemicznych. — Energja łączenia się z wodorem lub z metalami słabnie od fluoru do jodu w miarę zwiększania się ciężarów atomowych, przeto ciepło tworzenia się chlorowcowodorów, jako też soli, np. sodowych, maleje od fluoru do jodu. Stąd też widoczna, że każdy poprzedzający chlorowiec musi wypierać następny z jego połączeń, w myśl zasady Berthelota (p. str. 100). A więc np. chlor wypiera brom:

$$\underset{89\,500\ gkal}{NaBr} + Cl \longrightarrow \underset{97\,300\ gkal}{NaCl} + Br + 7800 gkal,$$

albowiem przemiana ta połączona jest z wydzielaniem nadmiaru $97300 - 89500 = 7800\ gkal$ na $1\ gr.\text{-}atom$ bromu.

**Tab. XX. Stałe fizyczne chlorowców.**

| Pierwiastek | *F* | *Cl* | *Br* | *J* |
|---|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . . . | 19·0 | 35·46 | 79·92 | 126·92 |
| Gęstość wzg. $H_2O$ . . . | 1·1 | 1·57 | 3·1 | 4·9 |
| Temp. topnienia . . . . | $-223^0$ | $-101^0$ | $-7{\cdot}3^0$ | $+114^0$ |
| Temp. wrzenia . . . . . | $-187^0$ | $-34^0$ | $+59^0$ | $+184^0$ |
| Barwa . . . . . | bladożółta | żółta | brunatna | fioletowa |
| Ciepło powstawania wodorków *HX* w *gkal* . . . | 38500 | 22000 | 12000 | 400 |
| Ciepło powstawania sodowych soli *NaX* w *gkal* . . | 110000 | 97300 | 39500 | 77000 |

## 3. Szybkość reakcyj. — Stała równowagi.

1. *Definicja i wywód wzoru na szybkość reakcji.* — Niejednokrotnie mieliśmy już możność stwierdzić, jak doniosły wpływ na możność odbycia się pewnej przemiany chemicznej wywiera szybkość reakcji. Poznaliśmy też na podstawie licznych przykładów czynniki, które tu działają, mianowicie wpływ temperatury i katalizatorów (p. str. 101 i 121), nie zajmowaliśmy się jednak pytaniem, jak się definiuje szybkość reakcyj. Jest rzeczą oczywistą, że szykości reakcji nie można mierzyć,

jak w mechanice, drogą przebytą w jednostce czasu, np. ilością *cm* w 1 *sek*, lecz należy wziąć tu pod uwagę ilość materji, która ulega w pewnym określonym czasie danej przemianie. — Definjujemy więc szybkość reakcyj ilością materji, która ulega chemicznej przemianie w jednostce czasu i mierzymy w gramach na sekundę, minutę lub godzinę.

Liczne pomiary, przeprowadzone z różnemi reakcjami, wykazały, że: — *szybkość reakcji w stałej temperaturze jest w każdej chwili proporcjonalna do stężenia każdego z ciał, biorących udział w reakcji.* Jeśli reakcja polega na przemianie jednego tylko rodzaju drobin, jak np. w gazowych reakcjach typu dysocjacji:

$$H_2S \longrightarrow H_2 + S, \qquad 2\,HJ \longrightarrow H_2 + J_2,$$

wtedy szybkość tej przemiany jest proporcjonalna tylko do koncentracji drobin $H_2S$, lub $HJ$. Gdy natomiast w reakcji biorą udział dwa lub więcej rodzajów drobin, wówczas szybkość ta jest proporcjonalna do iloczynu z koncentracji wszystkich rodzajów drobin, a więc np. w reakcji:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

do iloczynu ze stężeń drobin $H_2$ i drobin $O_2$. — Jeśli dla reakcji ogólnego wzoru:

$$A + B + C\ldots \longrightarrow A_1 + B_1 + C_1\ldots$$

oznaczymy przez $[A]$, $[B]$, $[C]\ldots$ stężenie molowe (p. definicję str. 123) każdego rodzaju drobin, natenczas szybkość reakcji $u$ wyrazi się wzorem:

$$u = k.[A].[B].[C] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie $k$ oznacza współczynnik szybkości reakcji. Jest on, oczywista, dla każdej reakcji inny, a jednaki zawsze dla tej samej reakcji w stałej temperaturze i niezależny od zmiennych warunków stężenia poszczególnych drobin.

Jeżeli w równaniu chemicznem, wyrażającem daną przemianę, różne drobiny wchodzą do reakcji w ilościach nie jednej, lecz kilku drobin, jak np. w reakcji:

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3,$$

2 drobiny $SO_2$ na 1 drobinę $O_2$, natenczas w powyższem wyrażeniu na szybkość reakcji $u$ stężenia odnośnych gatunków drobin wystąpią nie jako pojedyncze, lecz podwójne, potrójne i t. d. czynniki; a więc np. dla powyższego przykładu wzór na szybkość reakcji przybierze postać:

$$u = k.[SO_2]^2.[O_2],$$

tj. stężenie drobin $[SO_2]$ wejdzie doń w kwadracie, a stężenie drobin $[O_2]$ w pierwszej potędze.

2. *Stała równowagi chemicznej.* — Z powyższego określenia szybkości reakcji łatwo wyprowadzić wyrażenie ogólne stanu równowagi (p. w. str. 123), zważywszy, że równowaga chemiczna zachodzi wtedy, gdy w odwracalnej reakcji szybkość przemiany, odbywającej się w pewnym kierunku, dojdzie do tej samej wielkości, co szybkość przemiany odwrotnej. Wynika to stąd, iż w miarę posuwania się reakcji w jednym kierunku, stężenie reagujących drobin wciąż musi maleć, a natomiast stężenie drobin powstających i reagujących w kierunku przeciwnym wciąż musi wzrastać. Jeżeli przeto dla ogólnego wzoru odwracalnej reakcji:

$$A + B + C \ldots \rightleftarrows A_1 + B_1 + C_1 \ldots$$

wyrażenie $u = k.[A].[B]\,[C]\ldots$ reprezentuje szybkość przemiany w prawo, a $u' = k'.[A_1].[B_1].[C_1]\ldots$ szybkość przemiany odwrotnej, wtedy przy nastaniu równowagi musi istnieć równość: $u = u'$, czyli:

$$k.[A].[B].[C]\ldots = k'.[A_1].[B_1].[C_1]\ldots$$

a więc:

$$\frac{k}{k'} = \frac{[A_1].[B_1].[C_1]\ldots}{[A].[B].[C]\ldots} = K \quad \ldots \quad (2)$$

Ponieważ spółczynniki szybkości $k$ i $k'$ są wielkościami stałemi, przeto i ich iloraz $k/k'$ jest wielkością stałą. Oznaczamy go zwykle literą $K$. Jest to właśnie stała równowagi chemicznej, która charakteryzuje liczbowo stan równowagi danej reakcji. Definicję jej podaliśmy poprzednio, przy omawianiu prawa działania mas (p. w. str. 123).

3. *Szybkość reakcji* — w pokazie przebiegu reakcji *Landolta.* — Sprawdzenie dokładne powyższego wzoru na szybkość reakcji $u = k.[A].[B].[C]\ldots$ wymaga ścisłych pomiarów i nastręcza nieraz wiele trudności, szczególniej dla reakcyj przebiegających zbyt szybko. W tym celu wybiera się przeto reakcje, przebiegające dostatecznie powolnie, np. pewne reakcje z ciałami organicznemi.

Dla lekcyjnego natomiast zademonstrowania słuszności twierdzenia, iż szybkość reakcji jest proporcjonalna do każdorazowego stężenia działających drobin, nadaje się nieźle reakcja między kwasem siarkawym $H_2SO_3$ a kwasem jodowym $HJO_3$. Jest to tak zwana reakcja *Landolta.* Przemiana główna, o którą tu chodzi, polega na redukcji kwasu jodowego drobinami $H_2SO_3$:

$$HJO_3 + 3\,H_2SO_3 \longrightarrow 3\,H_2SO_4 + HJ \quad \ldots \quad (1)$$

i przebiega, w zależności od użytych stężeń, mniej lub więcej powolnie. Reakcji tej towarzyszyć mogą jednak i dalsze następcze przemiany, a mianowicie:

$$HJO_3 + 2\,HJ \longrightarrow H_2O + J_2 + HJO_2 \quad \ldots \quad (2)$$
$$J_2 + H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HJ \quad \ldots \quad (3)$$

Jeśli dobierzemy ilości $HJO_3$ i $H_2SO_3$, wymagane równaniem (1), tak by w roztworze pozostał obecny nadmiar drobin $HJO_3$, natenczas przemiana (3) w braku drobin $H_2SO_3$ nie odbędzie się, a jako następcza reakcja może zajść tylko przemiana (2), która prowadzi do wydzielenia drobin $J_2$. — Jeśli przytem do roztworu dodamy nieco kleiku skrobi, z chwilą pojawienia się jodu wystąpi natychmiast intensywne niebieskie zabarwienie. Będzie to wskaźnikiem zakończenia reakcji (1) i (2), których szybkość ma być właśnie obserwowana.

Dla szybkości reakcji (1) w myśl powyższych wywodów należy przyjąć wyrażenie:

$$u_1 = k_1 . [HJO_3] . [H_2SO_3]^3.$$

Gdyby natomiast szybkość reakcji (2) była tu miarodajną szybkością, natenczas jej szybkość musiałaby odpowiadać wzorowi:

$$u_2 = k_2 [HJO_3] . [HJ]^2.$$

Innemi słowy szybkość tej przemiany byłaby proporcjonalna: — 1) do 1-ej potęgi molarnego stężenia drobin $HJO_3$ i — 2) do 2-ej potęgi stężenia drobin $HJ$.

Doświadczenie. — By dokładniej można było obserwować szybkość powyższych przemian, należy przygotować roztwory obu kwasów dostatecznie rozcieńczone, np. ok. $^1/_{50}$-normalne i zadać jeden z nich kleikiem skrobi. — Najpierw należy się przekonać jakościowo, zlewając do próbówki np. po 5 $cm^3$ każdego roztworu, że zniebieszczenie po pewnym czasie występuje, co będzie dowodem, że w mieszaninie reagującej jest potrzebny nadmiar drobin $HJO_3$. Następnie zmierzyć zegarkiem, pozwalającym odczytywać $^1/_5$ sekundy, czas od zlania obu roztworów do pojawienia się zabarwienia, przy użyciu np. 50 $cm^3$ każdego roztworu. — Reakcję najlepiej przeprowadzić w wysokich cylindrach szklanych. — Pomiar wykonać przy użyciu: (1) $^1/_{50}$-$n$ . $HJO_3$ i $^1/_{50}$-$n$ . $H_2SO_3$; (2) rozcieńczonego do połowy, tj. $^1/_{100}$-$n$ . $HJO_3$ i $^1/_{50}$-$n$ . $H_2SO_3$; (3) $^1/_{50}$-$n$ . $HJO_3$ i rozcieńczonego do połowy tj. $^1/_{100}$-$n$ . $H_2SO_3$; wreszcie (4) $^1/_{100}$-$n$ . $HJO_3$ i $^1/_{100}$-$n$ . $H_2SO_3$.

Okaże się wtedy, że najszybciej przebiegnie reakcja w przypadku (1), a najpowolniej w (4). — W przypadku (2), stosownie do wymagań wzoru $u_1$ szybkość reakcji powinnaby zmaleć 2 razy; w przypadku (3): $2^3 = 8$ razy, a w przypadku (4) aż $2 \times 2^3 = 16$ razy. — Zauważyć należy, że w rzeczywistości przebieg reakcji Landolta jest bardziej skomplikowany, gdyż właściwie jest to reakcja złożona, podlegająca nadto autokatalizie, — przez co powyższy rachunek tylko w bardzo niedokładny sposób się stwierdza i raczej odpowiada wzorowi $u_2$, tj. szybkości reakcji pomiędzy drobinami $HJ$ i $HJO_3$.

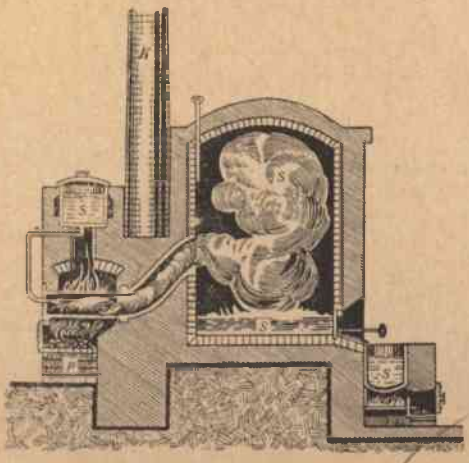
XIX.

# Siarkowce: Siarka. — Selen. — Telur.

Siarka, selen i telur stanowią grupę metaloidów o własnościach analogicznych: wobec wodoru są dwuwartościowe, np. $H_2S$, $H_2Se$, wobec innych pierwiastków występują natomiast jako cztero- i sześcio-wartościowe, np. $SCl_4$, $SO_2$, $SO_3$.

## 1. Siarka.

**1. Siarka jako pierwiastek** (*Sulfur* $S = 32{\cdot}07$). *Występowanie w przyrodzie.* — Siarka w przyrodzie znajduje się w stanie wolnym i w licznych połączeniach. Rodzima siarka może być pochodzenia wulkanicznego, albo też zawdzięczać swe istnienie działalności bakteryj na różne połączenia siarkowe. Największe złoża rodzimej siarki znajdują się w Europie na Sycylji, w Ameryce w Stanach: Luisiana, Newada, Kalifornja. Sycylijskie kopalnie dały w 1905 r. 500000 *ton.* W Polsce siarka występuje w związku z gipsem w wielu miejscowościach, np. w Czarkowej, Swoszowicach, w Truskawcu. Liczne połączenia siarki są również pospolitemi minerałami, n. p. siarczki: $FeS_2$ (piryt), $PbS$ (galenit), $ZnS$ (sfaleryt); siarczany: $BaSO_4$ (baryt), $SrSO_4$ (celestyn), $CaSO_4 . 2H_2O$ (gips) i t. d.

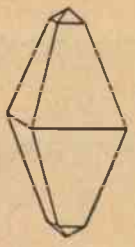


Rys. 80. Techniczna rafinacja siarki: *S* — kocioł, w którym stapia się siarkę; *A* retorta, z której siarkę poddaje się dystylacji; *C* otwór do wypuszczania przedystylowanej stopionej siarki; *K* — komin.

*Otrzymywanie.* — Otrzymywanie siarki polega przedewszystkiem na wytapianiu jej w stosunkowo niskiej temperaturze z materjału skalnego, zawierającego siarkę, poczem w razie potrzeby surową siarkę poddaje się dystylacji (rafinacji), jak na Rys. 80. Otrzymuje się przytem produkt albo w postaci ciekłej, który odlewa się w grube pręty, i tak rozchodzi się w handlu, albo w postaci kwiatu siarczanego, który zbiera się jako nalot na zimnych ścianach komory odbiorczej aparatu dystylacyjnego.

*Fizyczne własności.* — Siarka w stanie czystym, w porównaniu do ciał opisanych poprzednio, odznacza się tem, że występuje nietylko w trzech stanach skupienia (ciała stałego, cieczy i pary), jak np. woda, tlen, chlor i t. d, lecz że nadto w stanie stałym daje kilka postaci odmiennych swą budową krystaliczną, jest więc ciałem wielopostaciowem, czyli polimorficznem. Opiszemy tu dwie postaci najpospolitsze i najlepiej zbadane.

1) Siarka rodzima, rombowa $S_r$ żółta, ma cięż. wł. = 2·07 *g*, topi się w 112·8°. W wodzie prawie nierozpuszczalna, rozpuszcza się obficie w dwusiarczku węgla $CS_2$ (40 *cz.* : 400 *cz.* $CS_2$). Z roztworów tych krystalizuje się również w kryształach rombowych jak Rys. 81.



Rys. 81. Siarka rombowa.

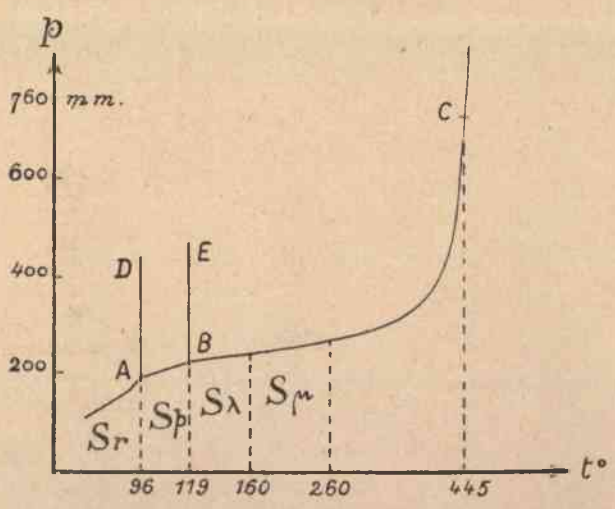
2) Siarka pryzmatyczna $S_p$. — Siarka stopiona w większej ilości, gdy zastyga powoli, np. w misce porcelanowej, wytwarza igiełkowate kryształy. Otrzymać je można, gdy skrzepniętą tylko co powierzchnię stopionej siarki przebije się, a resztę niezastygłej jeszcze cieczy odleje. Otrzymamy wtedy skorupę, usianą igiełkowatemi, przeźroczystemi kryształami. W tej postaci ma siarka barwę jasnożółtą, c. wł. = 1·96 *g*, topi się w 119°, kryształy mają formę wydłużonych pryzmatów jednoskośnych Rys. 82. Jest to odmiana, zwana siarką jednoskośną albo pryzmatyczną.

Rys. 82. Siarka pryzmatyczna.

*Polimorfizm.* — Siarka jednoskośna w temperaturze niższej od 96° powoli ulega przemianie. Przeźroczystość kryształów znika: stają się one mętne. Pochodzi to od wewnętrznej przemiany budowy krystalicznej. Struktura jednoskośna przemienia się na rombową, przytem występuje zmniejszenie objętości właściwej, gdyż gęstość siarki rombowej jest większa. Odwrotnie kryształy siarki rombowej, ogrzane powyżej 96°, nie topiąc się, przemieniają się wewnętrznie na siarkę jednoskośną. Można to obserwować, gdy przeźroczysty kryształ siarki rombowej w temperaturze wyższej nad 96° zostanie potarty kryształem siarki jednoskośnej. Wystąpi wtedy zmętnienie i powiększenie objętości. Jest to zjawisko podobne do zaszczepienia przechłodzonej cieczy lub przesyconego roztworu. — Temperatura 96° jest więc temperaturą zwrotną dla tych dwu odmian siarki. Poniżej niej trwale istnieje siarka rombowa, powyżej — jednoskośna. Mamy więc:

$$S_r \rightleftarrows S_p$$
$$t < 96^0 < t.$$

Ta temperatura, albo punkt zwrotny między 2-ma fazami stałemi jednego i tego samego ciała chemicznego, jest więc zupełną analogją do temperatury topnienia, która jest punktem zwrotnym fazy stałej i ciekłej (por. str. 32, Rys. 12). — Zjawisko przejścia jednej odmiany w drugą połączone jest nietylko ze zmianą objętości, ale także ze zmianą wielu innych cech fizycznych. Podobnie jak przy topnieniu albo krzepnięciu ciał, ciepło się tu pochłania lub wydziela, a zmiana w prężności par występuje w sposób nieciągły. Punkt zwrotny dwóch modyfikacyj na diagramacie prężności pary jest to punkt, w którym obie odmiany mają taką samą prężność, jak to ilustruje załączony schemat dla siarki.




Rys. 83. Schemat faz siarki: *A* — punkt zwrotny modyfikacji *Sr* i *Sp*; *B* — punkt topliwości modyfikacji $S_p$; *BC* — krzywa prężności pary siarki ciekłej; *AD* i *BE* — zmiany punktu zwrotnego i topliwości w zależności od ciśnienia.

Ciała, które w stanie stałym występują w 2 postaciach, stanowią kategorję ciał dwupostaciowych, a ciała o więcej niż dwu postaciach, n. p. azotan amonu — kategorję ciał wielopostaciowych. — Wielopostaciowość (polimorfizm) nie jest zjawiskiem wyjątkowem, przeciwnie jest ona cechą wielu ciał. Np. wymieniany już dwukrotnie $HgJ_2$ (str. 4 i str. 254) tworzy: kryształy czerwone tetragonalne i żółte rombowe. Punktem zwrotnym obu tych odmian jest temp. 126°, powyżej której trwale istnieje tylko odmiana żółta.

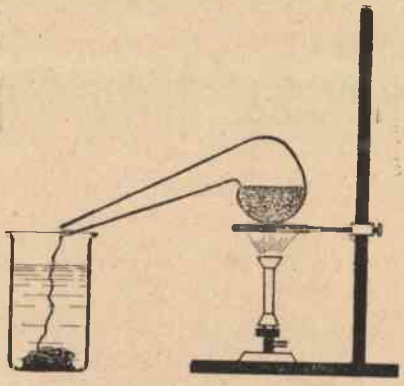
$$\underset{\text{czerwony}}{HgJ_2} \quad t < 126^0 < t \quad \underset{\text{żółty.}}{HgJ_2}$$

3) Odmiany siarki ciekłej. — Przy dalszem ogrzewaniu stopionej siarki początkowo ruchliwa bladożółta ciecz jej staje się zawiesistą, ciemnobrunatną, tak gęstą, że z naczynia, w którem jest stopiona, prawie się nie daje wylać. Stan ten rozpoczyna się od 160° i zachowuje się aż do 260°, poczem znów następuje zmiana w kierunku zmniejszenia gęstości, zawiesistości i barwy, aż do temperatury wrzenia, tj. do 445°. — W stanie ciekłym mamy więc

znów dwie odmiany siarki: — odmianę bladożółtą $S\gamma$ oraz odmianę ciemnobrunatną $S\mu$ (p. Rys. 83).

4) Siarka bezpostaciowa. — Odmiana $S\mu$ przez raptowne oziębienie, np. przy wpuszczaniu gorącego dystylatu siarki do wody, jak na Rys. 84, daje produkt podobny własnościami do kauczuku, ciągliwy i elastyczny.

Jest to siarka plastyczna. W stanie tym siarka nie rozpuszcza się w dwusiarczku węgla, nie ma budowy krystalicznej. Stan ten jednak nie utrzymuje się długo. Po pewnym czasie plastyczna siarka przybiera barwę jaśniejszą, staje się krucha. W temperaturach niskich przemiana siarki plastycznej na krystaliczną odbywa się powoli i jest niezupełna, nawet po upływie roku, natomiast w $100^0$ już po godzinie jest ukończona. W plastycznej odmianie siarki nie mamy nic innego, tylko ciecz przechłodzoną, podobnie jak w wielu innych bezpostaciowych ciałach stałych, np. w szkle.



Rys. 84. Otrzymywanie siarki plastycznej przez nagłe oziębianie siarki ciekłej.

Z powyższego widoczna, że siarka $S_\lambda$, a jej odmiana nierozpuszczalna $S\mu$, podobnie jak ozon w stosunku do tlenu, są odmianami allotropowemi.

5) Siarka koloidalna. — Odmiana nierozpuszczalnej siarki znajduje się częściowo w produkcie, zwanym kwiatem siarczanym, a także w mleku siarczanem, które powstaje przez chemiczne strącenie siarki z roztworu, np. działaniem kwasu na wielosiarczek sodowy. To strącanie siarki, np. z wodnego roztworu tiosiarczanu sodowego (p. n. str. 295) w myśl reakcji:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2SO_3 + S\ (\downarrow)$$

nie występuje nagle, albowiem początkowo siarka pozostaje w roztworze, jako koloidalny zol (p. str. 76). Działaniem nadmiaru elektrolitu (tu kw. $HCl$) zol ten ulega wysoleniu (p. str. 206) i wypada jako żel siarki koloidalnej. Powstaje on również przy naświetleniu roztworu siarki w dwusiarczku węgla, o czem przekonać się można przez wystawienie flaszki z nasyconym roztworem na bezpośrednie działanie słońca: klarowny roztwór mętnieje. (Doświadczenie!).

*Ciężar drobinowy pary siarki.* — Gęstość pary siarki zmienia się wraz z temperaturą. W temperaturach mało co wyższych nad punkt wrzenia wskazuje ona na drobinę $S_8$, około 600° gęstość pary odpowiada drobinom $S_4$, a ok. 1000° istnieją już tylko drobiny $S_2$, wreszcie w temperaturach ok. 2000° — istnieją nawet drobiny jednoatomowe $S_1$. Mamy więc tu do czynienia ze stopniową dysocjacją:

$$S_8 \rightleftarrows 2\,S_4; \qquad S_4 \rightleftarrows 2\,S_2; \qquad S_2 \rightleftarrows 2\,S_1.$$

*Chemiczne własności.* — Siarka w stanie wolnym nie należy pozornie do pierwiastków o wybitnej energji chemicznej, pochodzi to poczęści stąd, że jest ciałem stałem. Pyłek siarki z dokładnie sproszkowanemi metalami przy rozcieraniu wstępuje jednak powoli w połączenie, a za ogrzaniem, np. z *Fe, Cu, Zn,* przebieg reakcji jest nawet gwałtowny. Także z wieloma metaloidami, np. z *O, Cl,* siarka łączy się bezpośrednio; również z *H* powoli tworzy $H_2S$.

**2. Połączenia siarki z wodorem.** — Głównym i najważniejszym związkiem siarki i wodoru jest siarkowodór.

**Siarkowodór $H_2S$** — znajduje się rozpuszczony w wodach mineralnych, t. zw. siarczanych, bardzo pospolitych wogóle, a także i w Polsce (Busk, Solec, Swoszowice, Lubień). Powstaje przy gniciu ciał zwierzęcych bez dostępu powietrza. Nieprzyjemny odór zgniłych jaj jest właśnie wonią siarkowodoru.

*Otrzymywanie.* — Bezpośrednie działanie wodoru na stopioną siarkę prowadzi do wytworzenia się $H_2S$, reakcja jednak nawet w 300° przebiega bardzo powolnie, dostatecznie zaś szybko dopiero znacznie wyżej. Wtedy atoli drobina siarkowodoru ulega w coraz to znaczniejszym stopniu dysocjacji termicznej:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S$$

i wynik ostateczny jest niezupełny. Wobec tego dla otrzymywania $H_2S$ wychodzi się z siarczków metali — najodpowiedniej z *FeS,* jako produktu najtańszego — które działaniem kwasów przez reakcję wymiany wywiązują siarkowodór:

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S\ (\uparrow).$$

Nie należy tylko brać do tej reakcji kwasów utleniających, np. stęż. $H_2SO_4$ lub $HNO_3$, które niszczyłyby wytwarzający się $H_2S$. Samo wywiązywanie najodpowiedniej przeprowadza się w aparacie Kippa (p. w. str. 118). Drobiny $H_2S$ jako gaz opuszczają środowisko reakcyjne i przemiana staje się zupełna. W reakcji tej mamy przy-

kład roztwarzania nierozpuszczalnych w wodzie soli przez kwasy. Teorja zjawiska tego podana będzie później, w analogicznym przypadku z solami kwasu fosforowego.

*Fizyczne własności.* — Siarkowodór jest gazem bezbarwnym, trującym o bardzo nieprzyjemnej charakterystycznej woni.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęst. wzg. powietrza $\Delta$ | $= 1 \cdot 19$ | Temp. kr. | $= +100^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . . $k_{10}$ | $= 3 \cdot 36$ | Temp. wrz. | $= -60^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . . $k_{20}$ | $= 2 \cdot 55$ | Temp. top. | $= -83^0$ |

*Chemiczne własności.* — 1) Gazowy $H_2S$ spala się z łatwością w czystym $O$, a także w powietrzu, przy dostatecznym dopływie

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2SO_2.$$

Jeżeli natomiast dopływ powietrza jest niedostateczny, utlenianie jest niezupełne i wydziela się siarka:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + S.$$

Łatwo to sprawdzić, jeśli miseczkę metalową, napełnioną zimną wodą, zetkniemy dnem z płomieniem płonącego siarkowodoru. Otrzymamy wtedy na miseczce nalot siarki. Fakt ten udowadnia, iż we wnętrzu płomienia drobina $H_2S$ jest już zdysocjowana na $H_2$ i $S$, zanim jeszcze weszła w połączenie z tlenem powietrza. Tego rodzaju dysocjacje zachodzą przy spalaniu się większości innych połączeń gazowych. — Niezupełnem spaleniem drobiny $H_2S$ tłumaczy się też powstawanie siarki w przyrodzie, zarówno wtedy, gdy utlenia się siarkowodór gazowy, jak i rozpuszczony w wodzie. Wody siarkowodorowe naturalne, a także sztucznie przygotowane, w zetknięciu z powietrzem wydzielają osad siarki.

Nietrwałość połączenia $H_2S$ powoduje to, że siarkowodór gazowy jest środkiem redukującym, np. znamienna jest reakcja:

$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 2H_2O + 3S,$$

która jednak przebiega dostatecznie szybko dopiero w obecności pary wodnej. Ponieważ jednak woda jest produktem tej reakcji, przemiana raz rozpoczęta odbywa się z coraz większem przyśpieszeniem. — Mamy tu przykład t. zw. autokatalizy.

Doświadczenie: — Do kolby pojemności 2—3 $l$ wprowadzić mniej więcej równe objętości suchych gazów $H_2S$ i $SO_2$, poczem przez rurkę wpuścić nieco pary wodnej. Z dostaniem się pary do mieszaniny gazów rozpoczyna się reakcja, a ściany kolby pokrywają się szybko nalotem siarki.

Redukcyjne działanie gazowego $H_2S$ ujawnia się też w reakcji ze stęż. $H_2SO_4$, a nawet i z rozcieńczonym, aż do 1-$n$ stężenia tegoż, gdyż z $H_2SO_4$ powstaje $SO_2$. (Doświadczenie!).

$$H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow 2H_2O + SO_2 + S.$$

2) Roztwory $H_2S.aq$ czerwienią papierek lakmusowy, reagują przeto kwaśno. W roztworach więc drobina $H_2S$ odszczepia jon wodorowy, przyczem dysocjacja może być dwustopniowa:

$$H_2S \longrightarrow H' + HS' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$HS' \longrightarrow H' + S'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ponieważ roztwory $H_2S$ przewodzą prąd elektryczny w minimalnym tylko stopniu, $HS_2.aq$ jest więc bardzo słabym kwasem (p. Tab. XIII). Dysocjacja zatrzymuje się na pierwszym stopniu (1), a i wtedy (p. w. Tab. XII) wynosi dla $^1/_{10}$-$n$ roztworu zaledwie $0{\cdot}07\,^0/_0$. Siarkowodór jest więc jednym z najsłabszych kwasów.

Jako kwas $H_2S.aq$ siarkowodór działa na metale, które wydzielają zeń wodór i same przytem zamieniają się na siarczki, np:

$$2Cu + H_2S \longrightarrow Cu_2S + H_2,$$
$$2Ag + H_2S \longrightarrow Ag_2S + H_2.$$

Te siarczki są u większości metali czarne. Stąd przedmioty metalowe w atmosferze, zawierającej siarkowodór, czernieją.

3) Reakcje z zasadami. — Działaniem zasad na $H_2S$ powstają siarczki jednometaliczne, np:

$$NaOH + H_2S \longrightarrow H_2O + Na.HS.$$

albowiem przepuszczaniem gazowego $H_2S$ przez roztwór $NaOH$ nie można uzyskać soli $Na_2S$. Fakt ten tłumaczy się właśnie tem, że dysocjacja elektrolityczna drobin $H_2S$ polega głównie tylko na wytworzeniu jonów $H'$ i $HS'$. Chcąc otrzymać sól $Na_2S$, należy do nasyconego siarkowodorem roztworu $NaOH$ wprowadzić jeszcze drugie tyle zasady i odparować ($\uparrow$), wtedy przemiana w prawo będzie zupełna.

$$NaOH + Na.SH \rightleftarrows Na_2S + H.OH\,(\uparrow)$$

4) Hydroliza siarczków. — Gdy jednak sól $Na_2S$ rozpuścimy w wodzie, wytworzy się zeń na nowo wolna zasada $NaOH$ i drobiny $Na.HS$, a całość reagować będzie na papierek lakmusowy zasadowo. Widzimy więc tedy, że sól jednometaliczna $Na.HS$, którą należałoby uważać za sól t. zw. kwaśną, nie będzie w rozczynach reagować kwaśno, a sól dwumetaliczna $Na_2S$, którą według wzoru nazwaćby można solą obojętną, wykazuje w rozczynach reakcję

zasadową. To działanie wody na pewne rodzaje soli nazywamy hydrolizą. Wyjaśnienie ogólne zjawisk hydrolizy podane zostanie później, w analogicznym przypadku z solami kwasu fosforowego.

5) Reakcje strącania katjonów. Znamienne jest działanie $H_2S.aq$ na rozczyny różnych soli. W postaci ogólnej jest to reakcja wymiany, np:

$$NaCl + H_2S \rightleftarrows NaHS + HCl,$$
$$CuCl_2 + H_2S \rightleftarrows CuS(\downarrow) + 2\,HCl.$$

Jeżeli przytem wytworzony siarczek, np. $CuS$ jest bardzo mało albo prawie zupełnie nierozpuszczalny, jak to ma miejsce dla siarczków metali ciężkich, np. *Ag*, *Cu*, *Cd*, *Hg*, a także *Sn*, *As*, *Sb*, to przemiana ta jest zupełna. — Jeśli natomiast siarczek metalu, jest nieco rozpuszczalny, choćby w drobnym nawet stopniu, to katjon tego metalu z roztworu jego soli nie strąci się siarkowodorem, gdyż kwas wydzielający się przy reakcji udaremnia tę przemianę. Tak się dzieje np. z solami: *Fe*, *Zn*. — Wreszcie siarczki metali lekkich, np. *Na*, *K*, *Ca*, i t. d, są w wodzie rozpuszczalne, niema więc powodu, dlaczegoby reakcja według powyższego schematu musiała być w jednym lub drugim kierunku zupełna.

Ta różnorodność w zachowaniu się siarczków metali w rozczynach wodnych sprawia, że siarkowodorem można oddzielać różne katjony. Stąd ogromne znaczenie reakcji siarkowodorowej w analizie chemicznej i powszechne w laboratorjach użycie siarkowodoru, jako najogólniejszego odczynnika w analizie roztworów.

Doświadczenia: — Przepuszczając strumień siarkowodoru przez szereg kolejno połączonych z sobą naczyń, zawierających np. roztwory: $NaCl$, $MgSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$ i $SbCl_3$, spostrzeżemy: że w roztworach $NaCl$ i $MgSO_4$, nie tworzy się osad, natomiast w pozostałych powstają osady:

$$CdSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + \underset{\text{żółty osad,}}{CdS\ (\downarrow)}$$
$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + \underset{\text{czarny osad,}}{CuS\ (\downarrow)}$$
$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = 6\,HCl + \underset{\text{pomarańczowy.}}{Sb_2S_3\ (\downarrow)}$$

**3. Połączenia siarki z tlenem.** — Tu mamy jako najważniejsze bezwodniki: $SO_2$ i $SO_3$ i kwasy: $H_2SO_3$ — siarkawy i $H_2SO_4$ — siarkowy, $H_2S_2O_7$ — pirosiarkowy i $H_2S_2O_3$ — tiosiarkowy.

**Dwutlenek siarki $SO_2$.** — Przez spalenie siarki w powietrzu lub w wolnym tlenie tworzy się bezpośrednio jej dwutlenek:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 + 69\,300\ gkal.$$

Reakcja ta jest wybitnie egzotermiczna, przeto przy prażeniu siarczków powstaje również $SO_2$, np:

$$4\,FeS + 7\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2.$$

Do celów laboratoryjnych odpowiedniejsze są jednak reakcje pośrednie, mianowicie:

1) Rozkład siarczynów lub tiosiarczanów w myśl równań:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + (H_2SO_3) \begin{cases} SO_2 \\ H_2O \end{cases}$$

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + S + H_2O + SO_2.$$

2) Redukcja stęż. kwasu $H_2SO_4$ niektóremi metalami, np. miedzią *Cu*, a także metaloidami, np. *C*, *S*, według następujących kolejnych przemian:

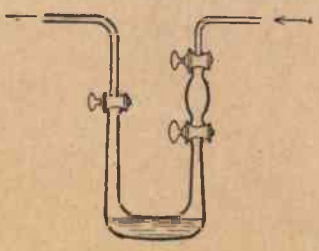
$$H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuO + H_2O + SO_2 \quad . \; . \; . \quad (1)$$

$$H_2SO_4 + CuO \longrightarrow CuSO_4 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

$$2\,H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$

*Fizyczne własności.* — Bezwodnik siarkawy $SO_2$ jest gazem bezbarwnym, o charakterystycznej przenikliwej woni. Skrapla się łatwo już przy użyciu nieznacznego ciśnienia w zwykłej temperaturze lub przez niezbyt znaczne oziębienie pod ciśnieniem zwykłem. Przechowuje się przeto w stanie ciekłym w flaszkach stalowych.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęst. wzgl. powietrza | $\Delta = 2{\cdot}23$ | Temp. kryt. | $= +157$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . | $k_0 = 80$ | Temp. wrz. | $= -10^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . | $k_{20} = 39$ | Temp. krzp. | $= -73^0$. |



Rys. 85. Rurka do skraplania łatwo skraplalnych gazów.

Doświadczenie. — Skroplenie $SO_2$ łatwo daje się wykonać w rurce przedstawionej na Rys. 85. W tym celu zanurza się rurkę w mieszaninę oziębiającą soli z lodem i przepuszcza przez nią strumień bezwodnika siarkawego.

*Chemiczne własności.* — Skroplony czysty $SO_2$ prądu elektrycznego nie przewodzi. W stanie gazowym jest związkiem trwałym, rozpada się dopiero w temperaturach bardzo wysokich. Rozpuszczony w wodzie daje monohydrat $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$. Stąd dwutlenek siarki nazywa się też bezwodnikiem kw. siarkawego albo wprost bezwodnikiem siarkawym. Na świetle łączy się z chlorem, tworząc chlorek sulfurylu $SO_2Cl_2$,

co dowodzi, że wartościowość atomu siarki w $SO_2$ nie jest zupełnie nasycona. To też w pewnych warunkach $SO_2$ łączyć się może jeszcze z 1 atomem tlenu, tworząc trójtlenek $SO_3$ (p. otrzymywanie kw. siarkowego). Ma zastosowanie jako środek bielący i odbarwiający, a także dezynfekcyjny.

**Kwas siarkawy $H_2SO_3$.** — 1) Wodne roztwory dwutlenku siarki zawierają oprócz drobin $SO_2$ także drobiny $H_2SO_3$, których jednak wyosobnić z roztworu nie można. Kwas siarkowy istnieje przeto tylko w roztworach $H_2SO_3.aq$. Elektrolityczna dysocjacja jego jest nieznaczna i przeważnie tylko jednostopniowa:

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3.aq \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_3'.$$

Należy on przeto do kwasów słabszych (p. w. Tab. XIII). Może jednak tworzyć sole (siarczyny) jedno- i dwumetaliczne, np. $NaHSO_3$, $Na_2SO_3$; jest więc kwasem dwuzasadowym. Za ogrzaniem $H_2SO_3.aq$ wydziela $SO_2$, przeto w równaniach powyższych równowaga przesuwa się na lewo. Za dodaniem zaś zasady, a więc jonów $OH'$, zużywać się muszą jony $H^{\cdot}$ i reakcja przesuwa się na prawo.

2) Wybitną cechą chemiczną roztworów kwasu $H_2SO_3$ jest jego zdolność redukcyjna, przyczem drobina $H_2SO_3$ utlenia się na kwas siarkowy $H_2SO_4$. Reakcję tę wywołują z łatwością różne środki utleniające. np. $H_2O_2$, $H_2CrO_4$, $KMnO_4$, $HJO_3$, a także, choć powoli, wolny $O_2$. Widoczna, że nie utlenia się tu drobina $SO_2$ na $SO_3$, co, jak wiadomo, odbywa się tylko w wyjątkowych warunkach, lecz utlenieniu ulegają jony kwasu siarkawego:

$$HSO_3' + O \longrightarrow HSO_4' \quad \text{albo:} \quad SO_3'' + O \longrightarrow SO_4''.$$

Nawet roztwory jodu wywołują tę przemianę, przyczem drobiny $J_2$ redukuje się w obecności wody na $HJ$ (por. str. 272):

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Zauważyć jednak należy, że reakcja ta zachodzi tylko w rozcieńczonych rozczynach, albowiem nieco więcej stężony kwas $H_2SO_4$ odwrotnie utlenia jodowodór i wydziela wolny jod (p. w. str. 256).

3) Drugą cechą kwasu siarkawego jest zdolność tworzenia połączeń addycyjnych, w szczególności z wieloma ciałami organicznemi*), a osobliwie z barwnikami, które przez to odbarwiają się. Stąd właśnie pochodzi jego zdolność bielenia, n. p. jedwabiu, wełny, słomy.

*) p. *Brunner-Tołłoczko:* Chemja Organ., wyd. V, rozdz. Aldehydy.

**Siarczyny** czyli sole kwasu siarkawego i metali jednowartościowych, jak już wzmiankowaliśmy, mogą być albo jedno-, albo dwumetaliczne, tj. typu $NaHSO_3$ i $Na_2SO_3$. Sole jednometaliczne powstają przez bezpośrednie zobojętnienie roztworów kw. $H_2SO_3$ zasadą, np. $KOH$. Koniec reakcji poznaje się zapomocą odpowiedniego wskaźnika, np. metyloranżu (p. w. str. 197):

$$H_2SO_3 + KOH \longrightarrow KHSO_3 + H_2O.$$

Ta „kwaśna“ sól $KHSO_3$ reaguje jednak w roztworze obojętnie, t. zn. że jony $HSO_3'$ prawie nie ulegają dalszej dysocjacji. — Sole dwumetaliczne, podobnie jak u kwasu $H_2S$, (por. str. 280) można otrzymać jedynie przez dodanie jeszcze raz tej samej ilości zasady, jaka była użyta dla zobojętnienia danej ilości kwasu i odparowania roztworu do suchości. (Doświadczenie!).

$$KHSO_3 + KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O\ (\uparrow).$$

Sole dwumetaliczne, które według wzoru możnaby uważać za „obojętne“, w rzeczywistości reagują w roztworach zasadowo. Dzieje się to wskutek hydrolizy (p. w. str. 280) i dowodzi, że anjon $SO_3''$ nie może istnieć w zwykłych, nie nadmiernie rozcieńczonych roztworach:

$$SO_3'' + H'OH' \longrightarrow HSO_3' + OH'.$$

Siarczyny, podobnie jak i sam kw. $H_2SO_3$, w roztworach powoli utleniają się przy dostępie powietrza i przechodzą w siarczany, czyli jon $HSO_3'$, przechodzi w jon $HSO_4'$:

$$NaHSO_3.aq + O \longrightarrow NaHSO_4.aq.$$

*Budowa kwasu siarkawego i jego bezwodnika.* — Rozkład wiązań wartościowości między atomami $S$ i $O$ w $SO_2$ mógłby być:

(1) $S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ (2) $S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

Wzór (1) odpowiada założeniu, że atom siarki jest czterowartościowy, we wzorze zaś (2) należałoby przyjąć, że jest on dwuwartościowy względem tlenu. Założenie drugie nie zgadza się jednak z rzeczywistemi własnościami tego związku.

Co się zaś tyczy kwestji budowy drobiny kwasu siarkawego $H_2SO_3$, to tu dają się ułożyć 3 wzory:

(1) $S(=O)(OH)(OH)$ (2) $S(\equiv O_2)(OH)(H)$ (3) $O(OH)-S(=O)(OH)$

z których (1) i (3) zakłada atom siarki jako czterowartościowy, (2) zaś — jako sześciowartościowy. Dokładne zbadanie połączeń kwasu tego każe wnosić, że w pewnych przypadkach budowa drobiny $H_2SO_3$ odpowiadać może wzorowi (1) np. w siarczynach organicznych, w innych zaś — wzorowi (2) np. w solach $KNaSO_3$. Natomiast wzór (3) nie stwierdza się żadnemi własnościami.

**Trójtlenek siarki $SO_3$.** — *Otrzymywanie.* — 1) Bezwodnik siarkawy $SO_2$ z tlenem $O_2$ powietrza w zwykłych warunkach nie tworzy wyżej utlenionych połączeń siarki. Można jednak reakcję między temi ciałami wywołać użyciem odpowiednich katalizatorów, któremi tu, jak i w wielu innych reakcjach gazowych, jest przedewszystkiem czerń platynowa *Pt*, następnie porowata masa grafitowa $C_{graf.}$, oraz promienie światła ultrafioletowego. Jeśli będziemy przepuszczali mieszaninę powietrza i bezwodnika siarkawego przez rozgrzane do 450° rury, w których działają owe katalizatory, to następuje reakcja według równania:

$$SO_2 + O \longrightarrow SO_3 + 22600\ gkal.$$

i powstaje trójtlenek siarki $SO_3$. — Siarka występuje tu, oczywista, jako pierwiastek sześciowartościowy.

2) Pierwotnie otrzymywano $SO_3$ jedynie przez wyprażenie siarczanu żelaza. Metodę tę podaje już alchemik *B. Valentinus* (1450 r.).

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

3) Także odwodnieniem czystego $H_2SO_4$ zapomocą bezwodnika fosforowego $P_2O_5$ można otrzymać $SO_3$ przez oddystylowanie:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2\,HPO_3 + SO_3\ (\uparrow).$$

*Fizyczne własności.* — Trójtlenek siarki $SO_3$ występuje w dwu różnych postaciach, a mianowicie: — 1) Odmiana ciekła w temperaturze pokojowej, przy oziębieniu poniżej $< 14{\cdot}8°$ krzepnąca w postaci pryzmatycznych kryształów, lotna; wrze w 46°. — 2) Odmiana t. zw. azbestowa, w postaci cieniutkich kryształów igiełkowatych, o atłasowym połysku, podobna do azbestu, krzepnie ok. 40°, powyżej 50° nietrwała. Powstaje ze zwykłej odmiany w obecności śladów wilgoci. Jest to więc reakcja polimeryzacji drobinowej czyli asocjacji drobin, (p. w. str. 258).

$$\underset{\text{odm. ciekła}}{2\,SO_3} \rightleftarrows \underset{\text{odm. azbestowa.}}{S_2O_6}$$

*Chemiczne własności.* — Trójtlenek siarki w temperaturach powyżej 450° dysocjuje częściowo na $SO_2$ i $O_2$:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2.$$

Z wodą łączy się nadzwyczaj chciwie, przyczem wydziela się bardzo znaczna ilość ciepła (p. n.). Otwarty na powietrzu dymi, a także wskutek swego wielkiego powinowactwa do wody odciąga elementy wody z innych połączeń. Jest więc energicznym środkiem odwadniającym. Wskutek tego zwęgla węglowodany, np. papier $C_6H_{10}O_5$, cukier $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Łącząc się z wodą, trójtlenek siarki wytwarza kwas siarkowy $H_2SO_4$, lub z niedostateczną ilością wody daje — kw. piro-siarkowy $H_2S_2O_7$ w myśl wzorów:

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 31200\ gkal.$$
$$2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2S_2O_7.$$

Z bezwodnikami metalów reaguje wprost, tworząc sole (siarczany), jest więc bezwodnikiem siarkowym, np:

$$SO_3 + CaO \longrightarrow CaSO_4.$$

**Kwas siarkowy $H_2SO_4$**, zwany też siarczanym, jest jednem z najważniejszych ciał, stosowanych w przemyśle chemicznym. W laboratorjach również ma obszerne zastosowanie. Jest on bowiem nietylko najważniejszym pomocniczym środkiem w wielu gałęziach produkcji chemicznej, jak np. w fabrykacji barwników chemicznych, nawozów sztucznych, w przemyśle naftowym i t. d, lecz również niezbędnem ciałem do fabrykacji dalszych, również ważnych produktów przemysłu chemicznego, jak np. kwasu azotowego, siarczanu sodowego i t. d.

*Otrzymywanie.* — Do tej fabrykacji technika rozporządza obecnie dwiema metodami. Jedna z nich, stosowana już oddawna nosi, nazwę metody komorowej, druga — obecnie coraz bardziej rozpowszechniająca się — znana jest pod nazwą metody kontaktowej.

1) Metoda kontaktowa polega na katalitycznem utlenieniu dwutlenku $SO_2$ i połączeniu otrzymanego $SO_3$ z oznaczoną ilością wody. Zasadę tej metody podaliśmy w ustępie poprzednim. Zaletą jej jest prostota oraz to, że otrzymuje się odrazu roztwór czystego kwasu znacznego stężenia. Taki stężony kwas siarkowy jest niezbędny w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, np. w fabrykacji barwników anilinowych.

2) Metoda komorowa posługuje się natomiast kwasem azotowym $HNO_3$, jako środkiem utleniającym bezwodnik $SO_2$. Reakcja odbywa się w dużych ołowianych komorach (stąd nazwa), w obecności pary wodnej i tlenu powietrza. Działanie kwasu azotowego w tej reakcji polega na tem, że jest on przenośnikiem tlenu atmosferycznego, utleniając bowiem bezwodnik siarkawy $SO_2$ na kwas siarkowy $H_2SO_4$, redukuje się sam przeważnie na tlenek azotu $NO$ (p. n.), który pod wpływem tlenu powietrza samorzutnie przemienia się znów w obecności pary wodnej głównie na kwas azotowy. Ta sama więc ilość kwasu azotowego może w zasadzie utlenić nieograniczone ilości bezwodnika siarkawego, przenosząc niejako tlen z powietrza. — Bliższe szczegóły obu tych metod fabrykacji podane są dalej, w osobnym ustępie.

*Fizyczne własności.* — Zupełnie bezwodny kwas siarkowy $H_2SO_4$ jest bezbarwną, gęstą, oleistą cieczą, *c. wł.* = 1·84 *g*. Przy oziębianiu krzepnie i krystalizuje się w $t_k$ = ok. 10·5°. Najmniejsza domieszka wody znacznie obniża tę temperaturę. Za ogrzaniem już między tmp. 150°—180° zaczyna dymić, co wskazuje na częściowy rozkład:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3.$$

Wrze w $t = 338°$ pod $p = 760\ mm\ (Hg)$, przyczem oddaje dystylat o stałym składzie 98 33% $H_2SO_4$. — W wodzie rozpuszcza się gwałtownie w każdym stosunku, tworząc roztwór $H_2SO_4.aq$, przyczem wydziela się bardzo znaczna ilość ciepła:

$$H_2SO_4 + n.H_2O \longrightarrow H_2SO_4.aq + 19\,000\ gkal.$$

Znaczy to, że na 1 *gdrob.* kwasu siarkowego, tj. na każde 98 *g* bezwodnego $H_2SO_4$ przy tworzeniu się rozcieńczonego roztworu wydziela się 19000 *gkal.*

*Uwaga.* — Ze względu na wielkie wydzielanie się ciepła, należy przy rozcieńczaniu $H_2SO_4$ zawsze dolewać kwasu do wody, a nie odwrotnie, gdyż w ten sposób dolewany kwas siarkowy, jako cięższy, opada na dno, a ilość ciepła wydzielana zużywa się jednostajnie na ogrzanie całej mieszaniny. W odwrotnym zaś przypadku lżejsza woda pozostałaby przeważnie na jego powierzchni i tu, silnie rozgrzawszy się, zamieniłby się mogła gwałtownie na parę, porywając za sobą i rozpryskując części kwasu siarkowego.

*Chemiczne własności.* — 1) Bezwodny $H_2SO_4$ nie jest połączeniem trwałem, gdyż już poniżej swego punktu wrzenia, tj. $< 338°$ częściowo rozszczepia się, jak wyżej, na $SO_3$ i $H_2O$. Ta

dysocjacja w temperaturze $t > 416^0$, a więc już w stanie gazowym, jest zupełna.

Bezwodny kwas siarkowy, odpowiadający dokładnie wzorowi $H_2SO_4$, powstaje z połączenia 1 drobiny $H_2O$ z 1 drobiną bezwodnika $SO_3$, jest więc monohydratem. Uwzględniając sześciowartościowość atomu $S$, możemy wyobrazić sobie i dalsze hydraty a więc: dwu- i trójhydrat, powstające w myśl wzorów:

$$SO_3 + H.OH \longrightarrow SO_2(OH)_2 = H_2SO_4 \qquad t_{top.} = +10{\cdot}5^0$$
$$SO_3 + 2H.OH \longrightarrow SO(OH)_4 = H_2SO_4.H_2O \qquad t_{top.} = +7{\cdot}5^0$$
$$SO_3 + 3H\,OH \longrightarrow S.(OH)_6 = H_2SO_4.2H_2O \qquad t_{top.} = -39^0$$

Istotnie hydraty takie istnieją, a otrzymać je można w stanie krystalicznym, przez oziębienie odpowiednio stężonych roztworów kwasu siarkowego. W stanie ciekłym hydraty te zachowują się chemicznie jak roztwory kwasu $H_2SO_4$.

Bezwodny $H_2SO_4$ działa jako środek utleniający, szczególniej w podwyższonej temperaturze, gdzie, jak już wiemy, drobina $H_2SO_4$ częściowo odszczepia bezwodnik $SO_3$. To utleniające działanie występuje dobitnie w reakcjach zarówno z metalami (nieszlachetnemi), np. *Cu, Zn,* jako też z metaloidami, np. *C, S,* a także i z wieloma związkami, np. *HBr* (str. 252), *HJ* (str. 256), $H_2S$ (str. 280), przyczem drobina $H_2SO_4$, a raczej $SO_3$ redukuje się na $SO_2$. Wyrazić to można najodpowiedniej następującemi wzorami, np. w reakcji z metalami, w szczególności z miedzią:

$$H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$Cu + O \longrightarrow CuO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$
$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Tak samo z metaloidami w końcowym wyniku mamy:

$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O.$$

To utleniające działanie $H_2SO_4$ występuje także nawet w roztworach wodnych, dostatecznie stężonych.

2) Stężony $H_2SO_4$ wywiera działanie odwadniające z powodu silnego pochłaniania wody, używamy go przeto do osuszania gazów, oraz do eksykatorów, tj. przyrządów, które służą do otrzymania zamkniętej przestrzeni, pozbawionej pary wodnej. W eksykatorach ciała wilgotne tracą wodę — schną.

Kwas siarkowy jest w stanie odciągnąć pierwiastki wody, tj. wodór i tlen, nawet wtedy, gdy stanowią one składową część połączeń chemicznych. Tak np. na pewne ciała organiczne zawierające węgiel *C*, wodór *H* i tlen *O*, np. na cukier, bibułę, watę, i t. d, stężony kwas siarkowy działa w ten sposób, że odciąga od nich elementy wody i wydziela z nich węgiel, czyli je zwęgla.

Stężony $H_2SO_4$ jest minimalnie zdysocjowany, np: kwas 95%-wy ma $\alpha = 0{\cdot}01$, a 1-*n* ma $\alpha = 0{\cdot}58$. Nie należy więc kw. $H_2SO_4$ do tak silnych kwasów jak *HCl*, *HBr* lub $HNO_3$. Jeżeli jednak mimo to używa go się do wypierania silniejszych od niego kwasów z ich soli, to jedynie z powodu jego stosunkowo małej lotności ($t_w = 330^0$). Stąd pochodzi zastosowanie $H_2SO_4$ do otrzymywania *HCl*, $HNO_3$ z odpowiednich soli *NaCl*, $NaNO_3$, np:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\,HCl\,(\uparrow).$$

3) Roztwory $H_2SO_4.aq$ — posiadają natomiast cechy, które są związane z jonizacją drobin. Jonizacja ta, w zależności od od stężenia, może być tu dwustopniowa:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

W myśl omówionych poprzednio ogólnych rozważań o dysocjacji elektrolitycznej, roztwory stężone powinny więc mieć inne cechy, aniżeli roztwory rozcieńczone. Tak jest istotnie.

Roztwory rozcieńczone $H_2SO_4.aq$ nie działają utleniająco, gdyż niema w nich drobin, które to czynią, a są tylko jony $H^{\cdot}$, $HSO_4'$ i $SO_4''$; natomiast wywiązują gazowy $H_2$ za działaniem metali np:

$$Zn + H_2.SO_4 \longrightarrow Zn.SO_4 + H_2.$$

Natomiast stężone roztwory, w których istnieje jeszcze znaczna ilość niezdysocjowanych drobin $H_2SO_4$, działają utleniająco, jak to ujawnia się np. w reakcji 1-*n* kw. $H_2SO_4$ z $H_2S$ (str. 230), z *HBr* (str. 252) lub *HJ* (str. 256). — A dalej np. stężone roztwory nie dają osadu z $BaCl_2$, czynią to przeciwnie roztwory rozcieńczone. Możliwe jest to tylko dlatego, że w pierwszym razie odbywa się wymiana:

$$BaCl_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Ba(HSO_4)_2 + 2\,HCl,$$

czyli reakcja jonu $HSO_4'$, według wzoru jonowego:

$$Ba'' + 2\,HSO_4' \rightleftarrows Ba(HSO_4)_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

W przypadku zaś kw. rozcieńczonego mamy reakcję jonu $SO_4''$:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4(\downarrow) + 2\,HCl,$$

czyli w myśl wzoru jonowego:

$$Ba'' + SO_4'' \rightleftarrows BaSO_4(\downarrow) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

A ponieważ ta barowa sól „obojętna“ $BaSO_4$, w przeciwieństwie do soli „kwaśnej“ $Ba(HSO_4)_2$, jest nierozpuszczalna i wypada z roztworu ($\downarrow$), przeto obecność najmniejszych ilości jonów $SO_4''$ zapomocą roztworu $BaCl_2$ odrazu wykryć się daje. Roztwór chlorku barowego $BaCl_2$ a także wszelki roztwór, zawierający jon $Ba''$ np. octan, azotan baru, jest więc odczynnikiem na obecność w roztworze jonów $SO_4''$, lecz nie jonów $HSO_4'$.

Doświadczenie. — Do stężonego $H_2SO_4$ w probówce wlać parę kropel $BaCl_2.aq$ i zakłócić: osadu nie ma. — Część zawartości probówki wlać do kieliszka z wodą: powstanie obfity biały osad. — Przekonać się, że $BaCl_2$ z roztworu jakiejkolwiek soli kwasu siarkowego, np. $Na_2SO_4$, $ZnSO_4$ i t. d. tak samo strąca biały osad; to samo czyni roztwór każdej rozpuszczalnej soli barowej.

4) Siarczany metalów jednowartościowych, czyli sole kwasu $H_2SO_4$, mogą być jednometaliczne, np. $NaHSO_4$ lub dwumetaliczne, np. $K_2SO_4$, podobnie jak dla dwuzasadowego kwasu $H_2F_2$. Kwas $H_2SO_4$ jest więc kwasem dwuzasadowym. Jego sole kwaśne (jednometaliczne) reagują w roztworach istotnie kwaśno, co tłumaczy się dalszą dysocjacją anjonu $HSO_4'$:

$$HSO_4' \rightleftarrows H' + SO_4''.$$

**Fabrykacja kwasu $H_2SO_4$.** — 1. *Metoda komorowa.* W technicznem wykonaniu fabrykacja kwasu siarkowego tą metodą rozpada się na następujący cykl reakcyj, które wykonywa się w przyrządach, zbudowanych mniej więcej według załączonego schematycznego Rys. 86.

1) Wytworzenie bezwodnika $SO_2$ przez spalenie siarki i następnie przemiana tegoż na kwas siarkawy $H_2SO_3$:

$$S + O_2 = SO_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$SO_2 + H_2O = SO_2{<}^{OH}_{H} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

2) Utlenienie kwasu siarkawego $H_2SO_3$ kwasem azotowym $HNO_3$ na kwas siarkowy $H_2SO_4$, drogą kolejnych reakcyj:

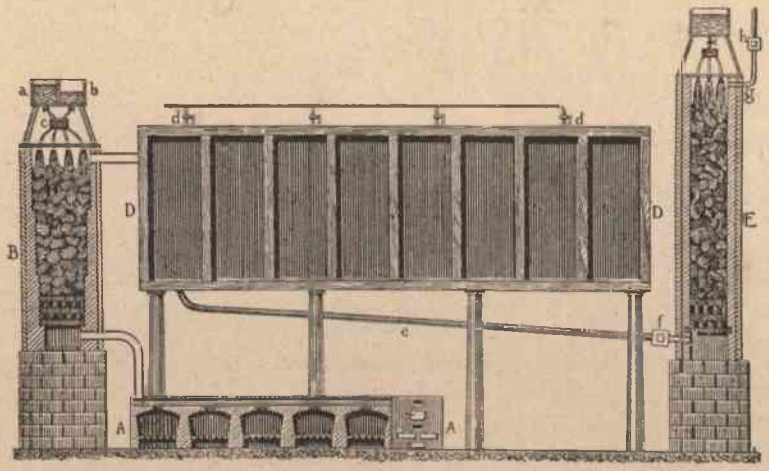
$$SO_2\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} + N{=}O{-}OH \longrightarrow SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix} + H_2O \quad . \; . \; . \quad (3)$$

$$SO_2\begin{matrix}OH\\O.NO\end{matrix} + H.OH \longrightarrow SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + N{=}O{-}OH \quad . \; . \; . \quad (4)$$

3) Regeneracja kwasu azotowego $HNO_3$ przez utlenienie kwasu azotawego tlenem powietrza:

$$2\,N{=}O{-}OH + O_2 \longrightarrow 2\,N{=}O{-}OH \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Bezwodnik siarkawy (1) wytwarza się albo przez spalanie siarki, albo przez prażenie pirytów na odpowiednio zbudowanych rusztach $AA$,




Rys. 86. Fabrykacja kw. siarkowego $H_2SO_4$ metodą komorową: $AA$ — ruszty do prażenia pirytu: $DD$ — komory ołowiane: $E$ — wieża Gay-Lussaca; $ef$ — rura doprowadzająca gazy do wieży Gay-Lussaca; $B$ — wieża Glovera, $abc$ — zbiorniki z surowym kwasem nitrozylosiarkowym, otrzymanym z wieży Gay-Lussaca; $dd$ — rura doprowadzająca parę wodną: $gh$ — rura wyprowadzająca na zewnątrz gazy pozostałe.

których zwykle bywa kilka. Bezwodnik siarkawy $SO_2$ rurą przechodzi do szeregu 3—4 połączonych komór ołowianych o pojemności łącznej 4000—5000 $m^3$, gdzie odbywa się najpierw reakcja (2), tj. związanie wody, a następnie reakcje (3), (4) i (5). — Reakcja (3) prowadzi do wytworzenia produktu pośredniego: $SO_2(OH).(ONO)$, t. zw. kwasu

*

nitrozylosiarkowego, który następnie działaniem pary wodnej (4) przemienia się na kw. siarkowy $SO_2(OH)_2$ i oddaje kw. azotawy $NO(OH)$. Ten zaś, jako ciało łatwo utleniające się, regeneruje się z powrotem na kwas azotowy $NO_2(OH)$ doprowadzanem wciąż tlenem $O_2$ z powietrza (5).

Początkowo otrzymuje się w tej reakcji t. zw. kwas komorowy, tj. roztwór kwasu siarkowego, zanieczyszczony tlenkami, powstającemi z częściowego rozkładu kwasu azotawego:

$$2\,NO(OH) \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O.$$

Pod względem ekonomicznym jest rzeczą niezmiernie ważną, aby uniknąć strat w kwasie azotowym, który jest materjałem stosunkowo najdroższym w tej producji. Straty te powstać mogą przez zbyt daleko posuniętą redukcję kwasu azotowego, np. nawet aż do wolnego azotu, który uchodzi bezpożytecznie. W tym celu przeprowadza się gazy z komór ołowianych do t. zw. wieży *Gay-Lussaca*. Jest to komora *E* w kształcie wieży, wyłożona również płytami ołowianemi i wypełniona koksem. Po warstwach koksu ścieka z góry — w kierunku przeciwnym prądowi gazów — czysty poprzednio przygotowany stężony kwas siarkowy. Kwas ten roztwarza tlenki azotu, przechodząc częściowo w kw. nitrozylosiarkowy $SO_2(OH).(O.NO)$. Tu więc odbywa się reakcja (4) w kierunku odwrotnym, w myśl prawa działania mas. Ten kwas spływa do zbiornika, umieszczonego u dołu wieży.

Zarówno kwas komorowy, jak i kwas pochodzący z wieży Gay-Lussaca (z kwasem nitrozylosiarkowym), pompami wtłacza się na szczyt *b* wieży *Glovera B*, wstawionej między pierwszą komorą a rusztami, na drodze dążącego do komór $SO_2$. W wieży Glovera, działaniem spływającej wraz z nim wody ze zbiornika *a*, kwas ten utraca tlenki azotu, w myśl reakcji (4), w kierunku na prawo, które porwane strumieniem $SO_2$ i powietrza, wracają z powrotem do komór ołowianych, podczas gdy z wieży wycieka roztwór (ok. 60 %) czystego kwasu siarkowego.

2. *Metoda kontaktowa.* — Poprzednio omówiliśmy już zasadę (str. 286) tej metody. I tu również chodzi o tę samą reakcję egzotermiczną:

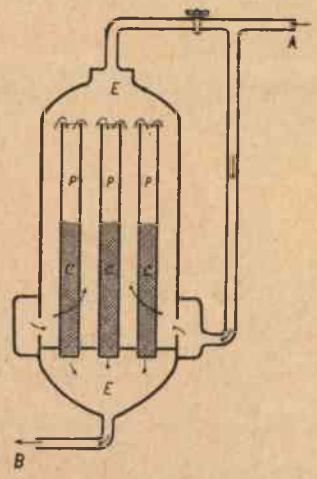
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 45200\,gkal. \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

która ma tę cechę, że w niskich temperaturach przebiega zbyt powolnie, aby mogła doprowadzić do wytworzenia $SO_3$ i ustalenia równowagi między czynnikami obu stron równania. Obecność czerni platynowej reakcję tę przyśpiesza katalitycznie. Z wytworzonego $SO_3$ przez przyłączenie wody powstaje następnie kwas $H_2SO_4$:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 31200\,gkal. \quad . \quad . \quad (2)$$

Aczkolwiek prostą wydaje się reakcja, która w obecności katalizatorów prowadzi do wytworzenia $SO_3$ z $SO_2$ i tlenu powietrza,

to jednak techniczne jej wykonanie nastręcza dużo trudności, które dopiero po długich próbach udało się pokonać. Trudności te polegały przedewszystkiem na tem, że katalityczne własności platyny rozdrobnionej (azbestu platynowanego) są nader czułe na rozmaite zanieczyszczenia i domieszki. Masa kontaktowa „zatruwa się", tj. utraca swe własności katalityczne, jeżeli gazy zawierają nawet drobne ilości niektórych związków, jak np. arsenu i rtęci. W dwutlenku siarki zaś, otrzymanym przez prażenie pirytów i siarczków, znajdują się zwykle połączenia arsenu, gdyż ciało to jest zwykle obecne w tych minerałach. Przeważnie ma się tu do czynienia z tlenkiem arsenu $As_2O_3$, t. zw. arszenikiem (p. n.), który jako ciało lotne uchodzi wraz ze strumieniem bezwodnika siarkawego. Bezwodnik siarkawy, otrzymany przez prażenie pirytów, przepuszcza się najpierw przez wodę (a to dla usunięcia mechanicznie porwanego pyłu), arsen zaś usuwa się przez wdmuchiwanie pary wodnej, która porywa i strąca związki arsenawe.




Rys. 87. Otrzymywanie trójtlenku $SO_3$ metodą kontaktową: *A* — rura doprowadzająca mieszaninę $SO_2$ i powietrze; *C* — rury kontaktowe z asbestem *Pt*; *B* — wylot.

Tak oczyszczona mieszanina bezwodnika $SO_2$ i powietrza, w stosunku 1 *obj.* bezwodnika na 15 *obj.* powietrza, wchodzi do właściwego aparatu (Rys. 87), składającego się z cylindrycznego naczynia *EE*, opatrzonego wewnątrz glinianemi rurami *ppp*. Rury te wypełnione są azbestem platynowanym i umieszczone w ten sposób, że gorąca mieszanina gazów, doprowadzona przez rurę *A*, najpierw omywa je z zewnątrz i ogrzewa do pożądanej temperatury ok. 450°, a potem przechodzi przez warstwę platynowanego azbestu, gdzie się dopiero odbywa właściwa reakcja. Metoda opracowana została do technicznego użytku przez *R. Knietscha* (1890—1900 r.).

Wybór temperatury 450° i stosunku bezwodnika $SO_2$ do powietrza 1 : 15 w mieszaninie reagującej jest podyktowany wartością stałej równowagi *K*, jaką określono doświadczalnie dla reakcji (1), (p. str. 292), w różnych temperaturach. Stała równowagi *K*, odpowiadająca temu równaniu, w myśl prawa *Guldberga* i *Waage'go* (str. 123) wyraża się zapomocą wzoru:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 . [O_2]}$$

gdzie, jak zwykle $[SO_2]$, $[O_2]$ i $[SO_3]$ reprezentują liczbowo stężenia przestrzenne składników, warunkujących tę równowagę. Doświad-

czalnie stwierdzono, że wartość stałej $K$ gwałtownie maleje tu z temperaturą, a mianowicie wynosi:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t$ = | 450° | 500° | 600° | 700° |
| $K$ = | 35344 | 5184 | 222 | 23 |

Znaczy to, iż ze wzrostem temperatury stan równowagi przesuwa się z prawej strony równania na lewą, czyli że w wyższych temperaturach ilość mogącego powstać $SO_3$ jest coraz mniejsza. Tak np. gdy w $t = 450^0$ łączy się ok. $90\%$ obu gazów na $SO_3$, a w $t = 700^0$ ok. $60\%$, to w $t = 900^0$ tworzenie się $SO_3$ całkowicie ustaje. Przeto, aby osiągnąć możliwie największą wydajność, należałoby prowadzić reakcję w temperaturze możliwie niskiej. Tu jednak staje na przeszkodzie nadzwyczaj mała szybkość przemiany. Doświadczalnie stwierdzono, że nawet przy użyciu czerni *Pt* jako katalizatora, nie powinno się schodzić poniżej temperatury ok. 450°. — Z powyższego wzoru na wartość $K$ wynika nadto, iż chcąc zwiększyć wydajność $[SO_3]$ w mieszaninie gazów, stanowiących końcowy produkt reakcji, należy możliwie zwiększyć stężenie $[O_2]$ w początkowej mieszaninie $SO_2$ i powietrza, wtedy bowiem w powyższem wyrażeniu stałej $K$ wzrośnie wartość mianownika, co pociągnie za sobą i wzrost licznika, tj. wzrost stężenia drobin $[SO_3]$. Gdyby się to nie odbyło, wartość liczbowa $K$ nie byłaby wielkością stałą, prawo działania mas, wielokrotnie stwierdzone i teoretycznie udowodnione, nie byłoby słuszne. Tak jednak nie jest. Dlatego też w praktycznem zastosowaniu metody kontaktowej stosuje się nadmiar tlenu w stosunku 3 *obj.* na 1 *obj.* $SO_2$, albo, co na jedno wychodzi, 15 *obj.* powietrza na 1 *obj.* $SO_2$.

Otrzymany w ten sposób gazowy bezwodnik siarkowy nie może być wprost pochłaniany w wodzie, gdyż nie następuje to dość szybko, a przeto część $SO_3$ mogłaby ujść nie zamieniona na kwas siarkowy. Wobec tego w technice bezwodnik siarkowy absorbuje się w stężonym ($97—90\%$) kwasie siarkowym i jako ostateczny produkt fabrykacji otrzymuje się kwas siarkowy dymiący, zawierający około $30\%$ wolnego $SO_3$.

**Kwas siarkowy dymiący.** — Bardzo stężony kwas siarkowy rozpuszcza $SO_3$ i tworzy kwas siarkowy dymiący czyli nordhauzeński (od miasta Nordhausen, gdzie go pierwotnie wyłącznie wyrabiano). Działa on jeszcze silniej od czystego bezwodnika i ma zastosawanie np. do oczyszczania cerezyny. Przez oziębienie wydzielają się z kwasu nordhauzeńskiego kryształy kw. pirosiarkowego według wzoru:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

**Kwas pirosiarkowy $H_2S_2O_7$.** — Kwas pirosiarkowy jest ciałem stałem krystalicznem o $t_{top.} = 35^0$. On sam i jego sole w obecności wody zamieniają się natychmiast na kwas siarkowy i na jego sole:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2\,H_2SO_4$$
$$Na_2S_2O_7 + H_2O = 2\,NaHSO_4.$$

**Kwas tiosiarkowy $H_2S_2O_3$ i tiosiarczany.** — Jeżeli roztwór siarczynu sodowego przez czas dłuższy gotuje się z siarką, powstaje związek według równania:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3.$$

Jest to pospolita sól, używana w fotografji, znana jako utrwalacz pod nazwą tiosiarczanu sodowego („sulfitu"). Sól ta krystalizuje się z roztworów jako hydrat $Na_2S_2O_3.5\,H_2O$, którego $t_{top.} = 48^0$ (p. w. str. 131).

Odpowiadający soli tej kwas $H_2S_2O_3$ w stanie wolnym nie istnieje, rozpada się bowiem na kwas $H_2SO_3$ i $S$. Wobec tego działaniem jakiegokolwiek kwasu na roztwory tiosiarczanu nie można otrzymać kwasu tiosiarkowego, lecz kw. $H_2SO_3$ i $S$ (p. str. 277):

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = H_2S_2O_3 + 2\,NaCl \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2SO_3 + S\,(\downarrow) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

To wydzielanie kwasu siarkawego występuje nawet od działania kwasu węglowego, dlatego też roztwory tiosiarczanów na powietrzu, które zawsze zawiera bezwodnik węglowy, powoli rozkładają się. — Nazwa „tiosiarkowy" tłumaczy sposób powstawania i pochodzi od greckiego $\vartheta\varepsilon\tilde{\iota}o\nu$ = siarka.

1) Zastosowanie tiosiarczanu sodowego, jako t. zw. utrwalacza, w praktyce fotograficznej, polega na jego zdolności roztwarzania osadów soli srebrowych, np. $AgCl$ i $AgBr$:

$$\begin{matrix} O.Na \\ SO_2 \\ S.Na \end{matrix} + AgBr = \begin{matrix} O.Na \\ SO_2 \\ S.Ag \end{matrix} + NaBr$$

i wytworzenia rozpuszczalnego tiosiarczanu sodowo-srebrowego $Na.AgS_2O_3$. Miejsca, zmienione światłem na kliszy lub na papierze fotograficznym, poddane następnie działaniu wywoływacza, nie zawierają już soli $AgCl$ lub $AgBr$, lecz wydzielone z nich przez redukcje srebro $Ag$. Miejsca te nie reagują z utrwalaczem i pozostają jako miejsca zczerniałe.

2) Redukcyjne działanie $Na_2S_2O_3$ znajduje swój wyraz w charakterystycznych reakcjach, jakie sól ta wykazuje wobec wolnych chlorowców. Tak np. z chlorem zachodzi przemiana następująca:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl + S\,(\downarrow).$$

Z tego powodu używa się tiosiarczanu tam, gdzie potrzeba usunąć wolny chlorowiec, jak to się dzieje przy bieleniu tkanin chlorem: wybieloną tkaninę dla usunięcia chloru moczy się w roztworze tiosiarczanu. Stąd pochodzi techniczna nazwa tego związku — antychlor, to znaczy środek przeciwdziałający chlorowi.

3) Znamienna jest także reakcja z wolnym jodem, który również pozostaje związany i przechodzi w stan jonowy:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \longrightarrow 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

przyczem powstaje obok $NaJ$ sól sodowa kwasu tetrationowego $Na_2S_4O_6$. Reakcja ta ma wielkie zastosowanie w analizie miarowej, a mianowicie w jodometrji, opartej na oznaczaniu wolnego jodu. Z przemianą: $J_2 \longrightarrow 2\,J'$ niebieskie zabarwienie jodu $J_2$ w obecności skrobi zanika.

**4. Połączenia siarki z chlorowcami.** — *Połączenia siarki z chlorem:* $S_2Cl_2$, $SCl_2$ i $SCl_4$. — Można je otrzymać kolejno, działając na stopioną siarkę wolnym chlorem. Są to ciecze o barwie żółtopomarańczowej, przeważnie nietrwałe. — Dwuchlorek $SCl_2$ wrzący w $t = 139^0$, jest z nich najtrwalszy. Jest to rozczynnik obficie rozpuszczający w sobie siarkę, ma techniczne zastosowanie w procesie „wulkanizowania“ kauczuku (napajania siarką). Pod wpływem wody wszystkie te chlorki siarki ulegają natychmiastowej zupełnej hydrolizie, np:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H.OH \longrightarrow 4\,HCl + SO_2 + 3\,S(\downarrow),$$

przyczem chlor częściowo albo całkowicie ustępuje miejsca tlenowi i z wodorem wody wytwarza chlorowodór $HCl$.

*Uwaga.* — W podobny sposób zachowują się również chlorki innych metaloidów: woda rozkłada je, tworząc kwas solny oraz kwasy tlenowe, odpowiadające zawartemu w tych związkach metaloidowi. Narówni więc ze związkami tlenowemi, związki z chlorem w swem zachowaniu chemicznem i fizycznem — gdyż chlorki metali mają typowe własności soli — służyć mogą do scharakteryzowania różnic między metalami i metaloidami (por. str. 84—87).

*Połączenia siarki* z $Br$ i $J$ w swych własnościach są analogiczne do połączeń z chlorem, przyczem są jeszcze bardziej nietrwałe i również ulegają hydrolizie.

## 2. Selen i Tellur.

*Własności wspólne.* — Analogami siarki są pierwiastki: selen, odkryty w 1817 r. przez *Berzeliusa*, i tellur w 1782 r. przez *Reichensteina*. — Tworzą one połączenia wodorowe składu: $H_2Se$, $H_2Te$ — gazy łatwo się skraplające i nietrwałe. — Z tlenem zaś tworzą bezwodniki: $SeO_2$ (ciało stałe) i $TeO_2$, oraz kwasy: selenawy $H_2SeO_3$, tellurawy $H_2TeO_3$, selenowy $H_2SeO_4$ i tellurowy $H_2TeO_4$. — Sole tych kwasów są izomorficzne z odpowiedniemi solami kwasów siarki. — Tlenowe połączenia selenu i telluru względnie łatwo się redukują i wydzielają selen i tellur wolny.

**Selen** (*Sellenium* $Se = 79 \cdot 2$). — Nazwa grec. σελήνη = księżyc pochodzi stąd, że towarzyszy on często siarce rodzimej, a także jest obecny w pirytach. Zbiera się w pyle komór przy piecach, służących do prażenia siarki. Otrzymać go można w kilku odmianach. Stanowi zwykle masę bezpostaciową, ciemnoszarą; topi się w 220°; wrze ok. 688°. Jego ciężar wł. $= 4 \cdot 8\,g$. Subtelna zawiesina *Se* w wodzie tworzy koloidalny roztwór o barwie czerwonej. — Elektryczne przewodnictwo *Se* zależy w wysokim stopniu od działania światła: selen oświetlony przewodzi prąd o wiele lepiej, niż selen w ciemności. Na tej własności selenu oparta została metoda przesyłania zdjęć fotograficznych i rysunków na odległość zapomocą prądu elektrycznego, uskuteczniona po raz pierwszy przez *Korna* w 1906 r.

**Tellur** (*Tellurium*. $Te = 127 \cdot 5$). — Jest ciałem stałem o barwie srebrzystej, połysku metalicznym. Jego ciężar wł. $= 6 \cdot 24\,g$. Topi się w 450°, wrze ok. 1390°. Przewodzi prąd elektryczny dobrze.

---

**Przegląd grupy siarkowców**. — Załączona niżej tabliczka streszcza własności fizyczne siarkowców.

**Tab. XXI. — Stałe fizyczne siarkowców.**

| Pierwiastek | *S* | *Se* | *Te* |
|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . | 32 | 79·2 | 127·5 |
| Gęstość wzgl. $H_2O$ . | ok. 2 | 4·8 | 6·24 |
| Temp. topnienia . . | 113° | 220° | 452·5° |
| Temp. wrzenia . . . | 445° | 688° | 1390° |
| Barwa . . . . . | żółta | szara | srebrzysta |

Trwałość połączeń z wodorem zmniejsza się od siarki do telluru. Również związki tlenowe łatwiej się rozkładają w miarę wzrostu ciężarów atomowych. Natomiast trwałość połączeń z *Cl, Br* i t. d. wzrasta wraz z ciężarem atomowym siarkowca, co idzie w parze z metalicznemi już właściwościami telluru w stanie wolnym.

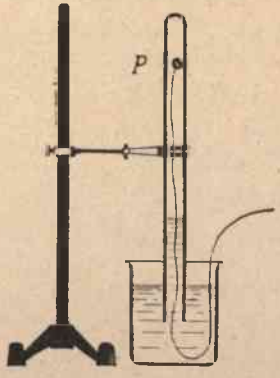
---

XX.

# Azot. — Argonowce.

Azotowce, do których należą: azot *N*, fosfor *P*, arsen *As*, antymon *Sb*, bizmut *Bi*, stanowią grupę pierwiastków analogicznych. W połączeniach swych są one trój- albo pięciowartościowe.

Argonowce wyróżniają się od wszystkich innych pierwiastków tem, że nie posiadają powinowactwa, są więc chemicznie nieczynne, nie wchodzą bowiem w żadne połączenia. Do grupy argonowców należą: hel, neon, argon, krypton, ksenon i niton. — Ponieważ towarzyszą one, aczkolwiek przeważnie w minimalnej ilości, azotowi w atmosferze, opis ich możemy podać w rozdziale o azocie.




Rys. 88. Analiza powietrza: pochłanianie tlenu zapomocą fosforu *P* w rurce eudjometru nad wodą.

**1. Azot jako pierwiastek** (*Nitrogenium N*=14·008). *Otrzymywanie.* — 1) Azot w stanie wolnym znajduje się w powietrzu, jako główny jego składnik obok tlenu. Po usunięciu tlenu z powietrza, co można uskutecznić przez działanie środkami wiążącemi tlen, np. rozżarzoną miedzią, lub na zimno fosforem, otrzymujemy pozostałość gazową, składajacą się przeważnie z azotu i tylko w małej ilości (ok. 0·6%) z argonu. Tak oddzielony „atmosferyczny“ azot stanowi na objętość ok. $^4/_5$ objętości powietrza, reszta zaś $^1/_5$ przypada na tlen. (p. Tab. str. 300).

Doświadczenie. — Do rurki eudjometrycznej (Rys. 88), wypełnionej powietrzem nad wodą, wprowadzamy na druciku kawałeczek białego *P* i pozostawiamy na kilka godzin. Pozostała zawartość (około $^4/_5$ całej objętości) jest wtedy wolna od tlenu.

2) Azot, chemicznie czysty, pozbawiony argonu, można otrzymać z jego połączeń. Najodpowiedniejsze do tego celu jest połączenie, zwane azotynem amonowym $NH_4.NO_2$. Związek ten rozpada się już przy nieznacznem nawet ogrzaniu, według wzoru:

$$NH_4.NO_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2.$$

Doświadczenie. — Do tego celu najlepiej użyć $NH_4.NO_2$ w postaci roztworu nasyconego. Kolbę reakcyjną, opatrzoną rurką odwodzącą, należy ogrzewać ostrożnie i powoli. Gdy reakcja się zacznie, palnik odstawić, a jeśli mimo to przebieg reakcji byłby za gwałtowny, co często się zdarza, zanurzyć należy kolbkę reakcyjną w przygotowaną miskę z zimną wodą lub z lodem.

*Fizyczne własności.* — Azot jest gazem bezbarwnym, bez zapachu i smaku, o następujących, niżej podanych własnościach. Z gęstości gazu wynika jego wzór drobinowy dwuatomowy $N_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gęst. wzgl. *(H)* | $\delta$ | = 14·05 | Temp. kryt. | = | — 145° |
| Ciężar właśc. | $s$ | = 0·00125 | Temp. wrz. | = | — 195·7° |
| Rozp. w $H_2O$ | $k_0$ | = 0·0235 | Temp. krzep. | = | — 210·5° |

*Chemiczne własności.* — Pod względem chemicznym w zwykłej temperaturze azot jest ciałem obojętnem, ani z tlenem ani z wodorem nie łączy się on bespośrednio. W temperaturze podniesionej okazuje natomiast zdolność tworzenia pewnych połączeń, mianowicie z niektóremi metalami: z litem *Li,* magnezem *Mg,* wapniem *Ca,* oraz z borem *B,* krzemem *Si* — łączy się za ogrzaniem dość gwałtownie, tworząc odpowiednie azotki: $Li_3N$, $Mg_3N_2$, $Ca_3N_2$, $BN$, $Si_3N_4$. — Ubocznemi drogami otrzymać można jednak znaczną liczbę połączeń azotu, które odgrywają w przyrodzie bardzo ważną rolę.

Zanim przystąpimy do opisu najważniejszych związków azotowych, musimy jeszcze bliżej poznać ciało, w którem azot najpospoliciej występuje, tj. powietrze.

**2. Powietrze.** *Skład.* — Powietrze jest mieszaniną kilku gazów, które znajdują się w niem stale i w niezmiennej ilości, oraz różnych par i gazów, których obecność w powietrzu jest niejako przypadkowa i których ilość też z wielu przyczyn bywa rozmaita. Wśród tych zmiennych składników powietrza para wodna jest najpospolitsza i w największej ilości w niem się znajduje. — Jeżeli weźmiemy pod uwagę powietrze oczyszczone od domieszek, to posiada ono zawsze jednakowy skład*), zależny jedynie od wysokości nad poziomem mórz. W wysokościach zwykłych, nie przekraczających wysokości kilku kilometrów skład powietrza podaje nast. Tab. XXII.

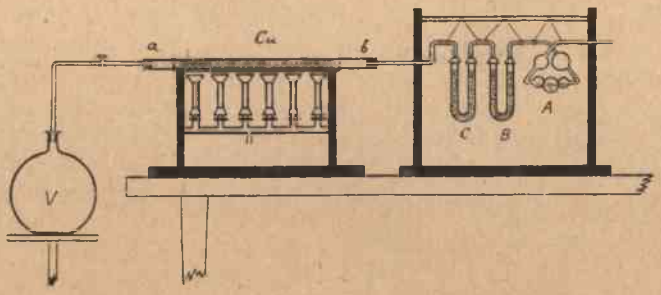
*) Zmiana składu powietrza w zależności od wysokości nad poziomem morza występuje dopiero na znacznych wysokościach, przyczem wzrasta zawartość lżejszych składników, a przedewszystkiem wodoru $H_2$. Można wyrachować, że na wysokości $h = 50\,km$, jest: $H_2 = 13 \cdot 65\%$, a tlenu tylko $O_2 = 7\%$, a w wysokościach $h = 100\,km$ jest: $H_2 = 99 \cdot 45\%$, czyli prawie sam wodór.

W liczbach zaokrąglonych w $^0/_0$ objętości skład powietrza wyraża się jako: $O_2 = 21^0/_0$, $N_2 = 78^0/_0$, $A_r = 0{\cdot}6^0/_0$, $CO_2 = 0{\cdot}03^0/_0$. Oczywista, wskutek lokalnego nagromadzenia się niektórych składników, np. pary wodnej $H_2O$, bezwodnika węglowego $CO_2$ i innych przypadkowych gazów, jak to się dzieje w powietrzu wielkich miast lub zakładów fabrycznych, powyższe liczby stałych składników ulegają pewnym zmianom.

**Tab. XXII. — Skład powietrza.**

| Składniki powietrza | | w 100 $cm^3$ | w 100 $g$ |
|---|---|---|---|
| Tlen . . . . . | $O_2$ | $20{\cdot}99^0/_0$ $cm^3$ | $23{\cdot}10^0/_0$ $g$ |
| Azot . . . . . | $N_2$ | $78{\cdot}30$ „ „ | $76{\cdot}00$ „ „ |
| Argon . . . . . | $Ar$ | $0{\cdot}60$ „ „ | $0{\cdot}83$ „ „ |
| Dwutlenek węgla . . . . | $CO_2$ | $0{\cdot}03$ „ „ | $0{\cdot}05$ „ „ |
| Argonowce: (razem) | $Ne, Kr, Xe$ | $0{\cdot}07$ „ „ | $0{\cdot}02$ „ „ |
| Wodór . . . . . | $H_2$ | $<0{\cdot}01$ „ „ | |
| | Razem | $100{\cdot}00^0/_0$ $cm^3$ | $100{\cdot}00^0/_0$ $g$ |

*Analiza powietrza.* — Ze względu na doniosłość, jaką powietrze ma dla bytu żywej przyrody, analizy powietrza dokonywano w XIX wieku wielokrotnie, z możliwie największą dokładnością, aby stwier-




Rys. 89. Analiza powietrza według Dumasa: *A, B, C* — rurki absorbujące parę wodną i bezwodnik węglowy z powietrza; *Cu* — miedziane opiłki, wiążące tlen na na gorąco; *V* — balon szklany, do którego przedostaje się reszta powietrza, tj. azot.

dzić przedewszystkiem, czy powietrze ma zawsze i wszędzie skład jednakowy, taki, jaki podano wyżej. Analizę tę można wykonać w sposób dwojaki, albo metodą wagową, albo objętościową.

1) Metoda wagowa. Według *Dumasa* analizę przeprowadza się w sposób następujący. Do zważonego balonu *V* (Rys. 89), z którego wpierw dokładnie usunięto powietrze pompą, wprowadza się zwolna powietrze. Powietrze to przejść musi przez przyrządy absorpcyjne *A, B, C*, gdzie znajdują się ciała, pochłaniające parę wodną i bezwodnik

węglowy, oraz przez rurę *ab*, rozżarzoną do czerwoności i zawierającą strużki miedziane. Tlen powietrza utlenia miedź na tlenek miedziowy: jeśli więc zważymy rurę *ab* przed i po doświadczeniu, to przyrost ciężaru wskaże nam ilość pochłoniętego tlenu. Pozostały zaś azot (i argon) przechodzi do balonu, gdzie ilość ich również oznaczyć można, jeśli się zważy balon przed i po doświadczeniu. Doświadczenia tak wykonane stwierdziły, że powietrze ma istotnie skład stały i niezmienny.

2) Metoda objętościowa polega natomiast na mierzeniu objętości gazu i kolejnem absorbowaniu składników. Do wykonania analizy powietrza metodą tą nadaje się dobrze np. eudiometr Hofmanna, jak na Rys. 43. W tym celu do odmierzonej dokładnie pewnej ilości powietrza, np. 10 $cm^3$, wprowadza się odmierzoną ilość $cm^3$ wodoru, np. 5 $cm^3$; wywołuje się wybuch iskrą elektryczną i z powstałej kontrakcji, spowodowanej utworzeniem się ciekłej wody, oblicza się ilość $cm^3$ tlenu, które wchodziły w skład 10 $cm^3$ pierwotnego powietrza. Metoda ta nadaje się dobrze do lekcyjnego eksperymentu.

*Fizyczne własności powietrza.* — Wskutek stałego składu, powietrze posiada stałą, niezmienną gęstość, mianowicie jest od wodoru cięższe 14·38 razy. Jeden litr powietrza w 0° i pod ciśnieniem 760 *mm Hg* waży 1·293 *g*, to znaczy, że jego ciężar właściwy $s = 0{\cdot}001293$ *g*. — Pomimo stałego składu, powietrze nie jest związkiem chemicznym, gdyż wszystkie jego własności są takie, jakie wypadają z własności jego składników po uwzględnieniu ich procentowej ilości. Możnaby zresztą np. w znacznej części wydzielić tlen z powietrza poprostu przez wielokrotne rozpuszczanie pewnej masy powietrza w wodzie, tlen bowiem rozpuszcza się w wodzie obficiej od azotu, a więc mieszanina gazów, która po tej operacji pozostanie, będzie, oczywiście, w tlen uboższa niż pierwotne powietrze. Gdyby zaś powietrze było związkiem chemicznym, musiałoby posiadać pewną stałą rozpuszczalność i skład jego nie zmieniłby się przez rozpuszczenie. — Wobec tego, że powietrze jest mieszaniną tlenu i azotu (oraz gazów grupy argonowej), wydaje się na pierwszy rzut oka dziwnem, jak powietrze może zachowywać stale swój skład niezmienny. Przyczyna tego leży przedewszystkiem w tem, że i azot i tlen w życiu przyrody odbywają krąg przemian, w których ciągu kolejno znikają i wracają do atmosfery, a nadto i w tem, że masa atmosfery jest zbyt wielka, by te drobne stosunkowo zmiany w krótkim czasie mogły się uwidocznić w składzie powietrza. Biorąc pod uwagę, iż nad każdym $cm^2$ powierzchni ziemi ciąży słup powietrza o ciężarze ok. 1 *kg*, nietrudno obliczyć, iż cała masa atmosfery wyraża się liczbą olbrzymią: $5 \times 10^{18}$ *kg*, tj: $5 \times 10^{15}$ *ton!*

*Obieg składników atmosfery.* — Tlen *O* z powietrza zużywa się stale w procesach oddychania i palenia i zamienia się wówczas na dwutlenek węgla $CO_2$. Dorosły człowiek zużywa na dobę około 0·9 *kg*, czyli przeszło 600 *l* tlenu, a więc ok. $600 \times 5 = 3000$ *l* świeżego po-

wietrza. Natomiast rośliny zielone rozkładają (asymilują) w świetle słonecznem dwutlenek węgla $CO_2$, przemieniając węgiel na związki organiczne, a wydzielając znów z powrotem wolny tlen.

Azot $N$ związany znajduje się w postaci złożonych związków organicznych w ciałach zwierzęcych i roślinnych jako składnik połączeń białkowych. Po zgonie istot organicznych związki azotowe przy braku dostępu powietrza ulegają gniciu i podczas tych procesów, chemicznie bardzo złożonych, azot wydziela się z powrotem, częściowo w postaci wolnej, częściowo zaś pozostaje związany w postaci azotanów, tj. soli kwasu azotowego $HNO_3$. W tej postaci jest nanowo przyswajany z gleby przez korzenie roślin. — Ten proces przemiany $N$, związanego w białkach, w azot azotanów, zwie się nitryfikacją. Wywołują go drobnoustroje zawarte w każdej glebie, zwane bakterjami nitryfikacyjnemi. — Oprócz nitryfikacji przy procesach gnilnych zachodzić mogą i inne reakcje, zwane denitryfikacją. Wtedy z azotowych połączeń organicznych powstają nie azotany, lecz wodorowe połączenia azotu, w szczególności amonjak $NH_3$ lub nawet azot wolny $N_2$. — Denitryfikację wywołują inne rodzaje bakteryj, zwane denitryfikacyjnemi. Amonjak i azot wolny, jako gazy, uchodzą w powietrze, zostają więc dla gleby stracone. Stąd konieczność przeciwdziałania procesowi denitryfikacji, stąd też konieczność użycia sztucznych nawozów azotowych, np. saletry, azotniaku i t. d.

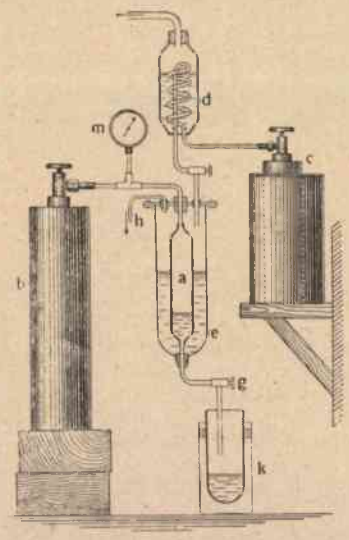
Asymilacja azotu z powietrza. — Strata w zasobie gleby w azocie, którą powodują procesy denitryfikacyjne, jest jednak w przyrodzie pokrywana częściowo przez inne jeszcze naturalne przemiany, a mianowicie przez wiązanie wolnego azotu powietrza, przy współudziale innego znów rodzaju bakteryj, np. bakteryj zwanych bakterjami korzonkowemi (np. *Bacterium radicicola*), które rozmnażają się w postaci gruzełek na włoskowatych korzonkach niektórych roślin, w szczególności z rodziny motylkowatych (np. łubinu, grochu, wyki i t. d.) Stąd użycie tych roślin w gospodarstwie rolnem, jako nawozu „zielonego“.

Jeżeli wyrównanie strat azotu i tlenu z powietrza nie zachodzi zupełnie ściśle, to jednak w ciągu stuletnich badań naukowych nie zdołano stwierdzić zmian w składzie powietrza wobec wymienionej powyżej olbrzymiej ilości powietrza, otaczającego kulę ziemską.

**Skroplenie powietrza i innych gazów.** — Skroplenie gazów, których temperatura krytyczna leży dość wysoko, np. powyżej lub mało co niżej od temperatur zwykłych, nie przedstawia oczywiście żadnych trudności, gdyż wystarcza wywrzeć na gaz odpowiednie ciśnienie (p. Tab. IV str. 23), a gaz pocznie się skraplać. W ten sposób już na początku XIX wieku skroplono *(Faraday)* bardzo wiele gazów: $Cl_2$, $SO_2$, $H_2S$, $HCl$ i t. d. — Gazy, których temperatura krytyczna leży nisko, np. tlen, azot, powietrze, wodór, długi czas uchodziły za nieskraplające się. Skroplenie ich powiodło się oczywiście

dopiero wtedy, gdy nauczono się otrzymywać niskie temperatury, leżące poniżej temperatur krytycznych tych gazów.

1) Metoda stopniowego oziębiania. — Do tak znacznego oziębienia stosowano dawniej (*Cailletet, Wróblewski, Olszewski* 1877—1896) oziębianie stopniowe. Brano więc najpierw gaz, który działaniem ciśnienia skroplić się daje nawet w temperaturze zwykłej (najczęściej bezwodnik węglowy). Ciecz, w ten sposób otrzymana, wrząc pod ciśnieniem atmosferycznem, lub niższem od atmosferycznego (przy użyciu pompy rozrzedzającej), dawała wtedy temperaturę znacznie niższą od temperatury otoczenia. — Bezwodnik węglowy $CO_2$ np. wrze ok. $-78^0$ (pod ciśnieniem 1 *atm*). Ta temperatura leży znów niżej od temperatury krytycznej innego gazu, np. etylenu $C_2H_4$ (p. str. 23); jeżeli więc umieścimy naczynie z etylenem w ulatniającym się (wrzącym) bezwodniku węglowym i poddamy ten etylen ciśnieniu, będzie on mógł się skroplić, a gdy znów damy ciekłemu etylenowi wrzeć pod ciśnieniem znacznie zmniejszonem, temperatura jego spaść może aż do $-150^0$, co jest temperaturą niższą od temperatury krytycznej $O_2$, powietrza i t. d. Tlen więc, ochłodzony wrzącym etylenem i poddany ciśnieniu, może się skroplić. Wykonanie podobnych doświadczeń wymagało znacznej zręczności i wielkiej biegłości doświadczalnej.



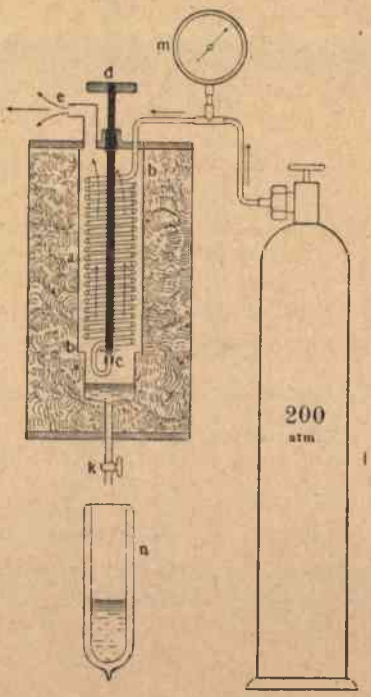

Rys. 90. Skraplanie powietrza: przyrząd Olszewskiego do skraplania przez oziębianie stopniowe.

Rys. 90 przedstawia schematycznie przyrząd Olszewskiego do skraplania gazów (tlenu i t. d.). Gaz (tlen $O_2$), pod ciśnieniem ok. 100 *atm*, znajduje się we flaszce stalowej *b* i stąd może być wpuszczony do stalowego naczynia *a*, opatrzonego u dołu kurkiem *g*. Naczynie to jest ziębione skroplonym etylenem $C_2H_4$, ściekającym do naczynia *e*, dokąd się dostaje z flaszki *c*, przechodząc przez chłodnicę *d*, wypełnioną mieszaniną stałego bezwodnika węglowego $CO_2$ i eteru. Flaszka *c*, opatrzona rurką syfonową, sięgającą do jej dna, jest wstawiona w mieszaninę oziębiającą z lodu i soli ($-20^0$). Po otwarciu wentylów flaszek i skropleniu się dostatecznej ilości etylenu w *e*, działaniem pompy ssącej przez rurkę *h*, obniżamy jeszcze bardziej temperaturę naczynia *e* oraz *a* przez co tlen, pod ciśnieniem, wskazywanem przez manometr *m*, skrapla się i może być wypuszczony za otwarciem kubka *g* do naczynia *k*.

2) Metoda adiabatycznego rozprężenia. — Dziś przeważnie używa się do skraplania gazów zupełnie odmiennej zasady,

która pozwala konstruować przyrządy, działające automatycznie. Mianowicie, jeżeli gaz, znajdujący się pod znacznem ciśnieniem, szybko przejdzie do małego ciśnienia, wówczas oziębia się znacznie. Na tej zasadzie zostały skonstruowane przyrządy skraplające, prawie równocześnie (1895) w Anglji przez *Hampsona* i w Niemczech przez *Lindego*, które są obecnie w powszechnem użyciu.

Załączony nast. Rys. 91 przedstawia schematycznie przyrząd *Hampsona*. Gaz (np. powietrze), ściśnięty do mniej więcej 200 *atm*, znajduje się we flaszce stalowej *f*, lub też wprost jest dostarczany przez silną pompę zgęszczającą (kompresor). Po otwarciu wentyla flaszki gaz, którego ciśnienie mierzy manometr *m*, ma do przebycia bardzo długie zwoje miedzianych rur *), w naczyniu blaszanem *bb* chronionem wełną od dostępu ciepła z zewnątrz, zakończonych wentylem *c*, który daje się regulować śrubowym prętem *d*. Wypływający z *c* gaz rozpręża się gwałtownie, przechodzi bowiem z ciśnienia 200 *atm* na 1 *atm* i przez to oziębia się znacznie. Przepływając między zwojami rurek doprowadzających, oziębia je coraz bardziej, a sam uchodzi na zewnątrz otworem *e*. W ten sposób gaz chłodzi się automatycznie coraz bardziej, aż wreszcie jego temperatura spada poniżej temperatury skroplenia i powstająca zeń ciecz, która wytryskuje z otworu *c* i zbiera zię w zagłębieniu poniżej wentyla, skąd rurką *k* można ją wypuścić do podstawionego naczynia próżniowego *n*, zwanego naczyniem *Dewara*.




Rys. 91. Skraplanie powietrza w przyrządzie Hampsona *c* — wentyl; — *e* wylot powietrza po ekspansji; *k* — kurek do spuszczania części skroplonej; *n* — naczynie próżniowe.

Działanie oziębiające jest tak szybkie, że po 8—10 minutach z otworu rurek poczynają kapać krople powietrza ciekłego. Wobec łatwości, z jaką w ten sposób powietrze daje się skroplić, inne trwałe gazy skrapla się, oziębiając je ciekłem powietrzem (do $t = -190^0$) i jednocześnie poddając ciśnieniu.

3) Zastosowanie skroplonego powietrza jest wielorakie, przedewszystkiem do otrzymywania niskich temperatur. —

*) Dla uproszczenia figury narysowano tylko jeden szereg rurek, w istocie jest ich znacznie więcej.

Ciekłe powietrze znajduje się dziś w handlu. Rozsyła się je w otwartych flaszkach lub naczyniach szklanych o podwójnych ścianach (Rys. 91). Między ścianami tych naczyń przez wypompowanie wytworzona jest próżnia, co chroni ciecz od dostępu ciepła. Dostęp ciepła w takich naczyniach jest tak nieznaczny, że w przeciągu doby ulatnia się zaledwie kilka gramów powietrza. Te naczynia próżniowe, zastosowane pierwotnie do celów naukowych, znalazły obecnie ogromne rozpowszechnienie w użyciu codziennem i dziś wszędzie znajdują się w handlu pod pospolitą nazwą „termosów“, „termoforów“ i t. p.

Skroplone powietrze jest oczywiście, tak samo jak gazowe, mieszaniną przedewszystkiem ciekłego azotu i ciekłego tlenu. — Przy parowaniu ciekłego powietrza najpierw ulatniać się więc będzie przeważnie ten składnik, który jest bardziej lotny, tj. ten który ma niższy punkt wrzenia, a więc najpierw azot $N_2$ ($t_{wrz.} = -194^0$) poczem tlen $O_2$ ($t_{wrz.} = -181^0$). Przy niezupełnem odporowaniu pozostaje więc ciecz wciąż bogatsza w tlen i w rezultacie otrzymać można tlen, zawierający nie więcej nad $5-6\%$ azotu. Ten właśnie tlen znajduje się przeważnie w handlu, w stanie zgęszczonym w stalowych flaszkach (p. Rys. 91). Rozchodzi się jako produkt techniczny, albowiem w wielkich ilościach używany jest dziś do wytwarzania płomienia tlenowodorowego, stosowanego np. do samorodnego stapiania lub rozcinania metali, a także jako niezbędny materjał do regenerowania zużytego powietrza w statkach podwodnych podczas ich jazdy pod wodą.

**3. Argonowce.** — Z pierwiastków tej grupy najpierw odkryto najpospolitszy z nich i w największej ilości znajdujący się w przyrodzie, mianowicie argon. — Stało się to dopiero w 1894 r, dzięki badaniom uczonych angielskich *Ramsay'a* i *Rayleigh'a,* mimo że skład powietrza był przedmiotem licznych i bardzo dokładnych badań już od czasów *Cavendisha,* który pierwszy w 1781 r. oznaczył w niem dokładnie zawartość tlenu i azotu.

**Argon** (*Argonium* $Ar = 39\ 9$). — Porównywując gęstość azotu „atmosferycznego“, t. j. gazu, który pozostaje z powietrza, po oddzieleniu zeń tlenu, z gęstością azotu, przyrządzonego na drodze chemicznej ze związków azotowych, *Rayleigh* stwierdził drogą bardzo dokładnych pomiarów, że azot „atmosferyczny“ był stale cięższy od azotu „chemicznego“. Mianowicie c. wł. azotu „atmosferycznego“ wynosił: $s = 0{\cdot}0012572$, gdy c. wł. azotu „chemicznego“ — oznaczał się dokładnie liczbą: $s = 0{\cdot}0012507$. To naprowadziło go na myśl, że azot „atmosferyczny“ musi zawierać jeszcze domieszkę pewnego nieznanego ciała. Istotnie po wydzieleniu zeń azotu rozżarzonym magnezem, przez związanie go w postaci azotku $Mg_3N_2$, pozostał gaz, który

musiano uznać za nowy pierwiastek. — Ten pierwiastek jest ciałem gazowem, bezbarwnem, o cięż. włas. $s = 0{\cdot}001782\ g$ a więc $1{\cdot}38$ razy od powietrza cięższem, czyli posiadającem gęstość wzgl. wodoru $\delta = 14\ 38 \times 1{\cdot}38 = 19{\cdot}95$. Jest on mało rozpuszczalny w wodzie; wrze w $t = -187^0$, krzepnie w $t = -189^0$*). — Z pewnych pomiarów fizycznych, wynika, że drobiny tego gazu zawierają tylko po jednym atomie. Ciężar drobinowy argonu wynosi $M = 19{\cdot}95 \times 2 = 39{\cdot}9$, czyli w tym razie jest to również jego ciężar atomowy $Ar = 39{\cdot}9$.

Godną uwagi okolicznością jest to, że argon nie tworzy połączeń, stąd nadano mu nazwę „argon“ od grec. ἀργός, co znaczy nieczynny. Zawartość argonu w powietrzu stosunkowo nie jest mała, wynosi bowiem (p. w. str. 300) ok. $0{\cdot}6\%$. Tylko swej bierności chemicznej zawdzięcza argon to, że przez tak długi czas nie był z powietrza wyosobniony i rozpoznany jako odrębny pierwiastek.

**Hel** (*Helium* $He = 4{\cdot}00$). — Jest najbliższym pierwiastkiem grupy jednoatomowych i chemicznie biernych pierwiastków. Nazwę swą (grec. ἥλιος = słońce) zawdzięcza temu, iż wpierw nim go *Ramsay* odkrył (1895) jako gaz, zawarty w pewnych rzadkich minerałach (kleweicie, uranicie, torjanicie), istnienie jego w atmosferze słońca przyjął *Lockyer* już w roku 1868 na podstawie wykrycia w odwróconem widmie słonecznem prążków, które nie odpowiadały żadnemu ze znanych podówczas pierwiastków na ziemi (p. n: Analiza widmowa). *Ramsay* zaś w wymienionych minerałach szukał argonu, wydzielony z nich gaz okazał się jednak ciałem odmiennem, o własnościach widmowych, zupełnie zgodnych z domniemanym helem. Później wykryto, że w minimalnych ilościach jest on rozpowszechniony w atmosferze i w niektórych źródłach mineralnych o własnościach radjoaktywnych (p. n: Pierwiastki promieniotwórcze). Skroplenie helu przedstawiało największe trudności. Udało się je pokonać *Kamerling-Onnes'*owi, przytem osiągnięta została najniższa dotychczas temperatura $-269{\cdot}7^0$. Jest to temp. wrzenia ciekłego helu (p. str. 23).

**Neon** ($Ne = 20{\cdot}2$), **Krypton** ($Kr = 82{\cdot}9$), **Ksenon** ($X = 130{\cdot}0$), **Niton** ($Nt = 222$) — są to pozostałe pierwiastki tej samej grupy, a więc posiadają drobiny jednoatomowego składu i są chemicznie nieczynne. Znajdują się w minimalnych ilościach w atmosferze i mogły być wykryte i wyodrębnione jedynie wtedy, gdy technika skra-

*) Po raz pierwszy po odkryciu argonu skroplił go w grudniu 1894 r. prof. *K. Olszewski*, otrzymawszy małą ilość tego gazu od prof. *Ramsay'a*.

plania gazów pozwoliła na łatwe otrzymywanie wyjątkowo niskich temperatur. Znaleziono je obok argonu, gdy większe ilości tego gazu skroplono i następnie stopniowo odparowywano, wtedy stosownie do swej lotności pierwiastki te kolejno się oddzielały.

**4. Połączenia azotu z wodorem.** — Z połączeń tych najważniejsze są:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NH_3$ | — amonjak | $NH_2.OH$ | — hydroksylamina, |
| $N_2H_4$ | — hydrazyna | $N_3.H$ | — kw. azotowodorowy. |

**Amonjak $NH_3$.** — *Otrzymywanie.* — 1) Z pierwiastków: azot i wodór bezpośrednio w temperaturze zwykłej nie reagują z sobą, nie jest to jednak spowodowane brakiem wzajemnego powinowactwa, lecz niezmierną powolnością przemiany, okazuje się bowiem, że w temperaturach wyższych, lub przy użyciu odpowiednich katalizatorów, pierwiastki te wchodzą w połączenie. Świadczy o tem następujące doświadczenie. Jeżeli przez mieszaninę jednej objętości $N$ z trzema objętościami $H$ będziemy przepuszczali iskry elektryczne, to następuje zwolna częściowe połączenie obu tych gazów. Wkrótce jednak reakcja się zatrzymuje, gdyż utworzony już związek azotu i wodoru — amonjak $NH_3$ w tych samych warunkach rozkłada się z powrotem, czyli i tu, podobnie jak w reakcji $SO_2 + O_2$ (str. 292), przemiana:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

jest reakcją odwracalną. Jeżeli będziemy jednak dbali, aby w miarę powstawania $NH_3$ usuwać go z miejsca reakcji (co można uskutecznić przez obecność kwasu), to można w ten sposób całą ilość $N$ połączyć z $H$.

W praktycznem wykonaniu tej reakcji działa się na mieszaninę $N$ i $H$ pod ciśnieniem 150—250 *atm* i ogrzaniem do 500° odpowiedniemi katalizatorami (osmem *Os*, niklem *Ni*, żelazem *Fe* w stanie rozdrobnionym). W tych warunkach można osiągnąć wydajność 8% $NH_3$ na objętość. W temperaturach wyższych równowaga tej reakcji, podobnie jak reakcji $SO_2 + O \rightleftarrows SO_3$, coraz bardziej przesuwa się na lewo. — Pierwszy *Haber* opracował tę reakcję tak, że stosuje się ją obecnie w technice fabrycznej.

2) Z azotków metali. W szczególności $Ca_3N_2$, $Mg_3N_2$, $AlN$, (p. str. 299) mogą służyć do otrzymania $NH_3$, rozkładają się bowiem działaniem $H_2O$ według równania:

$$Mg_3N_2 + 3\,H_2O = 3\,MgO + 2\,NH_3$$
$$AlN + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + NH_3.$$

*

3) Z wody pogazowej. Źródłem technicznego otrzymywania $NH_3$ jest jednak dotąd produkt, ubocznie otrzymywany w gazowniach i koksowniach przez suchą dystylację węgli kamiennych, mianowicie woda pogazowa. W wodzie tej w postaci różnych połączeń amonowych (p. n.) zbiera się azot, związany pierwotnie (1—2%) w substancji węgla kamiennego. Przez zadanie wody pogazowej wapnem gaszonem, drogą wymiany uwalnia się amonjak $NH_3$ i może być wypędzony z roztworu przez ogrzanie. W praktyce laboratoryjnej jako amonowego połączenia używa się chlorku amonu, czyli salmjaku $NH_4.Cl$ (p. n.):

$$2\,NH_4.Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3\,(\uparrow).$$

*Fizyczne własności.* — Amonjak jest gazem bezbarwnym, o charakterystycznej ostrej woni. Jego stałe fizyczne są następujące:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gęst. wzg. powietrza $\Delta$ | $= 0{\cdot}6$ | Temp. kr. | $= +132^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . $k_0$ | $= 715$ | Temp. wrz. | $= -38{\cdot}5^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ . . . $k_{20}$ | $= 1305$ | Temp. top. | $= -74^0$. |

Wynika stąd, że jest to gaz bardzo łatwo skraplalny. Skroplony przedstawia ciecz bezbarwną, o dużem właściwem cieple parowania, mianowicie na wyparowanie 1 *g* ciekłago $NH_3$ w $t = 15^0$ zużywa się 297 *gkal*. Sprawia to, że jest on stosowany do sztucznego wytwarzania niskich temperatur (maszyna *Carre'go,* p. n. ustęp o maszynach oziębiających).

Amonjak w wielkich ilościach rozpuszcza się w wodzie: jedna objętość wody w zwykłych warunkach temperatury i ciśnienia pochłania około 800 objętości amonjaku (t. zn. 60% swego ciężaru). Wodne roztwory amonjaku mają reakcję silnie alkaliczną. Że zaś alkalicznemi ciałami są rozpuszczone w wodzie wodorotlenki (zwłaszcza wodorotlenki metali lekkich), zawierające w roztworze wolne jony wodorotlenowe $OH'$, a więc i w roztworze amonjaku utworzyć się musiał jakiś wodorotlenek, wytwarzający jony wodorotlenowe. Taki wodorotlenek powstać mógł z $NH_3$ oczywiście tylko przez częściowe połączenie się drobin $NH_3$ z drobinami wody, najprawdopodobniej według równania:

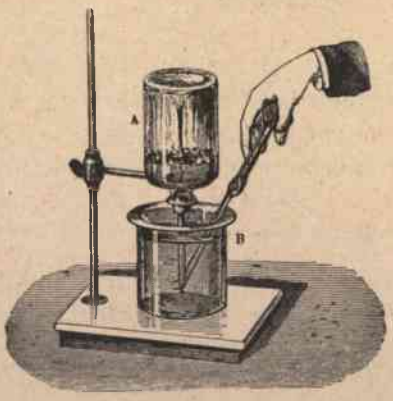
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4.OH \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

a wytworzony $NH_4.OH$ częściowo zdysocjował się na jony:

$$NH_4.OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Tych jonów jednak jest niewiele, gdyż przewodnictwo elektryczne roztworu amonjaku jest o wiele mniejsze od przewodnictwa wodorotlenku sodowego. Reakcja alkaliczna amonjaku jest więc słabsza: w stężeniu 1-$n$ stopień tej dysocjacji wynosi zaledwie ok. 0·4%. — Przez gotowanie można wydzielić z wodnego roztworu amonjaku cały amonjak. Już w temperaturze zwykłej amonjak ulatnia się z roztworu. Świadczy to, że związek $NH_4.OH$ jest bardzo nietrwały i w dużej mierze jest rozłożony na wolne drobiny $NH_3$ i $H_2O$. Zatem przy dokładniejszem zbadaniu okazuje się, że roztwór amonjaku jest dość złożonem zbiorowiskiem jednostek chemicznych; znajdują się w nim: 1) drobiny $NH_3$ (tych przeważna ilość), 2) drobiny $NH_4OH$ (w bardzo drobnej ilości), 3) jony $NH_4^{\cdot}$ i $OH'$ (w ilości nieco większej od poprzedniej) i wreszcie 4) drobiny wody $H_2O$.

Doświadczenia: — 1) Flaszkę szklaną $A$ (Rys. 92), napełnioną amonjakiem, zamyka się szczelnie korkiem, w którym znajduje się rurka, opatrzona u góry zatyczką. Tę flaszkę odwraca się i zanurza rurką w naczyniu $B$, wypełnionem wodą, zaczerwienioną rozczynem lakmusu, poczem zsuwa się zatyczkę rurki szczypcami. Wskutek ogromnej rozpuszczalności $NH_3$ w wodzie, wpada ona gwałtownie do wnętrza flaszki, jak do próżni, a równocześnie barwa jej zmienia się na niebieską. — 2) Znaczną rozpuszczalność $NH_3$ w wodzie można jeszcze okazać w przyrządzie, jak na Rys. 88. Do suchego amonjaku, zebranego nad rtęcią, wprowadzamy kawałeczek lodu. Lód, absorbując amonjak, szybko topnieje (dlaczego?), a rtęć wypełnia prawie całą rurkę.



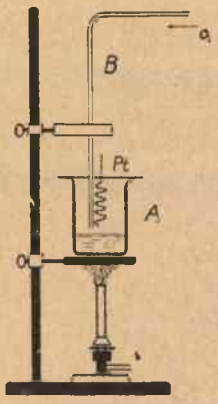

Rys. 92. Rozpuszczalność $NH_3$ w wodzie do flaszki $A$ wypełnionej amonjakiem i opatrzonej szczelną zatyczką z rurką, po odłamaniu końca rurki, woda wpada, jak do próżni.

*Chemiczne własności.* — 1) Amonjak nie pali się w powietrzu. Palić się może dopiero w ogrzanym tlenie lub w obecności platyny jako katalizatora, tworząc wodę i azot, a także dalej nawet i tlenki azotu (p. n.):

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \xrightarrow[(Pt\ -\ \text{katal.})]{} 6\,H_2O + 2\,N_2.$$

Doświadczenie. — Rurką $B$ (Rys. 93) doprowadzamy tlen z gazometru do kubka $A$, na którego dnie znajduje się stężony roztwór amonjaku. Ciecz, ogrzana palnikiem, wydziela energicznie ga-

zowy $NH_3$. Gazy te mieszają się w obecności platynowego drucika, zwiniętego spiralnie i rozżarzonego przed zanurzeniem go do kubka. Katalityczne działanie platyny powoduje spalenie się amonjaku: drucik się żarzy dalej, a gdy strumień tlenu i wywiązywanie amonjaku są dostatecznie szybkie, amonjak zapala się płomieniem.




Rys. 93. Spalenie amonjaku $NH_3$ w tlenie: wywołanie katalitycznem działaniem spiralki platynowej *Pt*.

2) Działa redukująco na środki silnie utleniające, np. roztwory podchlorynów, różne tlenki, np. $CrO_3$ $CuO$ i t. d. — Przeprowadzając nad ogrzanym $CuO$ gazowy amonjak, redukujemy ten tlenek podobnie jak wodorem na *Cu* metaliczną, a uchodzi wolny $N$:

$$2\,NH_3 + 3\,CuO \longrightarrow 3\,Cu + 3\,H_2O + N_2.$$

3) Reakcja ta służyć też może do otrzymywania czystego $N$, wolnego od argonu, tak samo jak i reakcja wodnego $NH_3$ z *Cl* lub *Br*:

$$2\,NH_3\,aq + 3\,Cl_2 \longrightarrow 6\,HCl + N_2.$$

*Uwaga.* — Działanie $Cl_2$ na $NH_3$ może doprowadzić, drogą wtórnych reakcyj, do powstania nadzwyczaj wybuchowego ciała $NCl_3$ (p. str. 326). Uniknąć tego można przez użycie znacznego nadmiaru amonjaku, należy przytem zachować jak największą ostożność.

4) Z kwasami tworzy sole amonowe. Zarówno roztwory $NH_3.aq$, jak gazowy amonjak (jednak tylko wobec choćby drobnych śladów wilgoci), reagują natychmiast z kwasami, tworząc sole, zupełnie podobne do soli *Na* i *K* np:

$$\begin{aligned} NH_3 \;+\; HCl &= NH_4Cl \\ NH_4.OH + HCl &= NH_4Cl \;+\; H_2O \\ 2\,NH_4.OH + H_2SO_4 &= (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O. \end{aligned}$$

**Połączenia amonowe.** — *Budowa.* — Porównując wzory soli np. $NH_4.Cl$ lub $(NH_4)_2.SO_4$ ze wzorami analogicznemi $NaCl$ i $Na_2SO_4$, widzimy, że w tych połączeniach znajduje się zamiast sodu grupa $(NH_4)$. Ta grupa zastępuje pierwiastek sód i w reakcjach wymiany podwójnej zachowuje się jakgdyby niezależna jednowartościowa całość:

$$\begin{aligned} Na_2SO_4 \;+\; BaCl_2 &= 2\,NaCl \;+\; BaSO_4 \\ (NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 &= 2\,(NH_4)\,Cl + BaSO_4. \end{aligned}$$

Takie grupy, jak $(NH_4)$, albo $(OH)$ i t. d., które w reakcjach zachowują się niejako jak niezależne całości, nazywamy rodnikami. Uwzględnienie istnienia rodników ułatwia nadzwyczaj zapamiętanie

wielu reakcyj chemicznych. Gdybyśmy np. roztworowi amonjaku w wodzie przypisali wzór $NH_3O$, to z tego wzoru nie moglibyśmy nic wywnioskować o własnościach tego ciała, gdy zaś podamy jego wzór w postaci $(NH_4).OH$, widzimy, że ciało to ma cechy wodorotlenku, to znaczy jest zasadą, zdolną tworzyć sole i t. d.

Rodnik $(NH_4)$ nazywamy amonem, a sole, które go zawierają, solami amonowemi. Sole amonowe możemy więc rozpatrywać jako połączenia jednowartościowego rodnika $NH_4$— amonu z resztami kwasowemi, np. jednowartościową resztą kwasów chlorowcowodorowych, a więc $Cl$–, $Br$–, $J$–, lub dwuwartościowemi resztami kwasów dwuzasadowych: siarkowego $SO_4$=, węglowego $CO_3$= i t. d. Powstawanie tych soli wprost z drobin $NH_3$ i kwasu tłumaczy się zmianą trójwartościowego atomu $N\equiv$ w drobinie $NH_3$ na pięciowartościowy azot $=N\equiv$, co uwidocznia się wzorami budowy w sposób następujący:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ N-H \\ | \\ H \end{array} \quad + \quad H.R \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ N\equiv H_3 \\ | \\ R \end{array}$$

gdzie $R$ jest jednowartościową resztą kwasową. Tak samo tłumaczy się i przyłączenie wody z wytworzeniem wodorotlenku $NH_4.OH$:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ N-H \\ | \\ H \end{array} \quad + \quad H\ OH \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ N\equiv H_3 \\ | \\ OH. \end{array}$$

Przyjąć zatem należy, iż w solach amonowych $NH_4.R$ i wodorotlenku amonu $NH_4.OH$ atom azotu jest pięciowartościowy.

*Własności.* — 1) Sole amonowe przy ogrzewaniu dysocjują się na amonjak $NH_3$ i wolny kwas $H.R$, np:

$$\begin{array}{lcl} NH_4Cl & \rightleftarrows & NH_3 + HCl \\ (NH_4)_2SO_4 & \rightleftarrows & 2\,NH_3 + H_2SO_4. \end{array}$$

Z powodu, że oba powstające ciała (amonjak i kwas) są w tej temperaturze lotne, a po oziębieniu z powrotem się łączą na sole, sole amonowe dają się sublimować, a z mieszaniny innych ciał mogą być wydzielone prze wyprażenie.

Doświadczenie. — W rurce szklanej długości 30 *cm* umieszczamy w środku kawałek stałego $NH_4.Cl$. Z jednej strony w odległości $^1/_3$ rury wsuwamy zatyczkę z włóknistego azbestu. Za

zatyczką azbestową kładziemy czerwony papierek lakmusowy, na przeciwnym końcu zaś — papierek niebieski. Po ogrzaniu salmjaku palnikiem, po pewnym przeciągu czasu czerwony papierek zniebieszczeje, niebieski zaś — zczerwienieje. Pochodzi to stąd, że zdysocjowana para salmjaku składa się z wolnego amonjaku i chlorowodoru; drobiny amonjaku $NH_3$ zaś jako lżejsze, szybciej dyfundują przez szczeliny zatyczki, niż drobiny $HCl$.

2) Sole amonowe przez ogrzewanie z silnemi nielotnemi zasadami tworzą oczywiście sól owej zasady, a zamiast $NH_4.OH$ wydzielają amonjak gazowy $NH_3$:

$$NH_4.Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O + NH_3(\uparrow)$$
$$(NH_4)_2.SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O + 2NH_3(\uparrow).$$

Pochodzi to stąd, że wodorotlenek amonu $NH_4.OH$ jest połączeniem nietrwałem i już w zwykłej temp. w roztworze wodnym jest rozłożony (p. str. 308) przeważnie na drobiny $NH_3$ i $H_2O$:

$$NH_4.OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

Dlatego też związek $NH_4.OH$ w stanie wolnym może być otrzymany dopiero w $t < -79^0$, jako ciało stałe bezbarwne.

*Wykrycie amonjaku.* — Wolny $NH$ rozpoznaje się łatwo po woni. — Sole amonowe wykryć można przez ogrzanie roztworu ich z wodorotlenkiem sodowym lub wapniowym, przyczem wywiązuje się wolny amonjak. Drobne ilości $NH_3$ wykrywa się papierkami napojonemi roztworem soli rtęciawych, które czernieją (p. n. ustęp o rtęci).

**Hydroksylamina $NH_2.OH$.** — *Otrzymywanie.* — Za działaniem metalicznego potasu $K$ na rozgrzany suchy amonjak gazowy $NH_3$ następuje reakcja, która odbywa się według równania:

$$2NH_3 + 2K = 2NH_2.K + H_2.$$

Ciało $NH_2.K$ jest białą masą, która topi się łatwo na ciecz błękitną i łatwo się rozkłada. Ciało to możemy uważać za połączenie atomu potasu $K$ z grupą jednowartościową $NH_2$. Z powodu, że ta grupa $(NH_2)$ w wielu reakcjach i w wielu ciałach bez zmiany występuje, uważamy ją za rodnik, któremu nadano nazwę amidu; $(NH_2K)$ jest więc amidkiem potasu. Zapomocą odpowiednich (wogóle dość złożonych) reakcyj można jeden atom wodoru w wodzie zastąpić rodnikiem amidowym, wskutek czego powstaje związek $(NH_2)OH$, czyli t. zw. hydroksylamina, grupa $(OH)$ — wodorotlenek — nosi bowiem w terminologji łacińskiej nazwę hydroksylu.

*Własności.* — Hydroksylamina jest białem ciałem krystalicznem, topiącem się w temp. 33°, przyczem już powyżej tej temperatury częściowo się rozkłada, przeto dystylować ją można tylko

w próżni, inaczej eksploduje. W wodzie się rozpuszcza; rozcieńczone roztwory nie ulegają już tak łatwo rozkładowi. Rozczyny hydroksylaminy reagują alkalicznie, aczkolwiek słabiej od rozczynów amonjaku. Hydroksylamina może przyłączyć drobinę kwasów, tworząc sole, przyczem azot z trójwartościowego staje się pięciowartościowy:

$$NH_2OH + HCl = (NH_3OH).Cl$$
$$2\,NH_2OH + H_2SO_4 = (NH_3OH)_2.SO_4.$$

Utlenia się łatwo, przyczem powstaje azot i woda w myśl wzoru:

$$2\,NH_2OH + O \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O.$$

Jest przeto silnym środkiem redukcyjnym, silniejszym nawet niż amonjak, np. z $AgNO_3$ *aq* wydziela czarny proszek metalicznego *Ag*. (Doświadczenie!).

**Hydrazyna $N_2H_4$.** — Działając środkami redukującemi na niektóre połączenia azotu i tlenu, otrzymać można jeszcze jedno połączenie azotu i wodoru o własnościach zasadowych, t. zw. hydrazynę czyli dwuamid $N_2H_4$. W połączeniu tem azot jest również trójwartościowy, jak i w amonjaku, wzór więc strukturowy hydrazyny będzie: $H_2=N-N=H_2$.

Hydrazyna jest cieczą o $t_{wrz.} = +114^0$ i $t_{krz.} = +1^0$. — Z wodą tworzy połączenie: $N_2H_4 + H_2O = N_2H_5(OH)$, które rozpuszcza się w wodzie, dając rozczyn alkaliczny. Z kwasami tworzy odpowiednie sole. — Hydrazyna jest również bardzo silnie redukującem ciałem. Jej połączenia i pochodne mają ważne zastosowanie w chemji organicznej, t. j. w chemji związków węgla.

**Kwas azotowodorowy $H.N_3$** — Od działania hydrazyny na kwas azotawy, lub amidku sodu na podtlenek azotu $N_2O$, powstaje związek $H.N_3$. albo jego sól $Na.N_3$, w myśl wzorów:

$$N_2H_4 + HNO_2 = 2\,H_2O + H\,N_3$$
$$N_2O + NH_2\,Na = H_2O + Na.N_3.$$

Układ wartościowości w drobinie tego związku należy przyjąć jako odpowiadający trójwartościowemu azotowi, a więc:

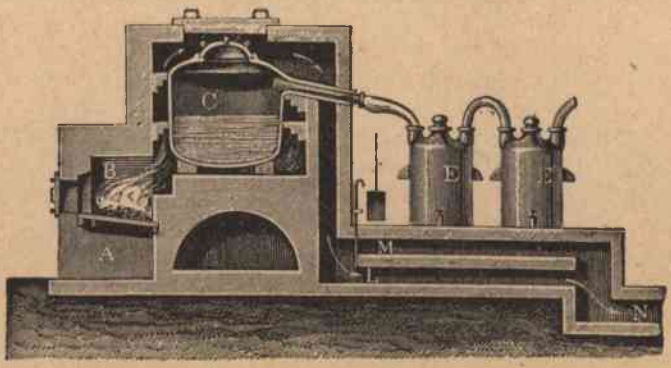
Kwas azotowodorowy jest cieczą bezbarwną, o bardzo nieprzyjemnej woni, o $t_{wrz.} = -37^0$. W stanie bezwodnym, jako związek wysoce endotermiczny, wybucha nadzwyczaj łatwo z niezwykłą gwałtownością. Otrzymywanie jego jest czynnością bardzo niebezpieczną. — W wodzie się rozpuszcza; roztwory te mają reakcję kwaśną, a więc zawierają wolne jony wodorowe. Tworzy odpowiednie sole, np. $K.N_3$,

$Ag.N_3$ i t. d, które, odmiennie od wspomnianych wyżej azotków (p. str. 299 i 307), pod działaniem wody nie rozkładają się. — $Ag.N_3$ jest w wodzie nierozpuszczalny.

**5. Połączenia azotu z tlenem oraz z tlenem i wodorem.** — Azot tworzy z tlenem szereg połączeń. Niektóre z tych związków są bezwodnikami kwasowemi i tworzą z wodą odpowiednie kwasy. Z kwasów tych odwrotnie przez odjęcie wody powstają bezwodniki. Wzajemny stosunek tych połączeń przedstawia się następująco:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Podtlenek azotu | $N_2O$ | → | $H_2N_2O_2$ | kw. podazotawy |
| Tlenek azotu | $NO$ | | | |
| Bewodn. azotawy | $N_2O_3$ | ⇄ | $HNO_2$ | kw. azotawy |
| Dwutlenek azotu | $NO_2$ | → | $H.NO_2$ | kw. azotawy |
| + czterotlenek | $N_2O_4$ | ← | $H.NO_3$ | kw. azotowy |
| Pięciotlenek azotu | $N_2O_5$ | ⇄ | $HNO_3$ | kw. azotowy |

Wszystkie tlenki azotu są związkami endotermicznemi. Z wyjątkiem $N_2O_5$ i $N_2O_3$ są to połączenia stosunkowo trwałe. Z kwasów najważniejszy jest kw. azotowy $HNO_3$, gdyż ma największe zastosowanie w przemyśle i jest produktem wyjściowym dla wszystkich innych tlenowych połączeń azotu, które zeń się zwykle otrzymuje.




Rys. 94. Urządzenie do fabrykacji kwasu azotowego $HNO_3$ z saletry: *A*, *B* — palenisko; *C* — retorta; *D*, *E* — odbieralniki; *M*, *L*, *N* — kanały kominowe.

**Kwas azotowy $HNO_3$.** — W stanie wolnym w naturze znajduje się przejściowo w powietrzu, gdzie pod wpływem wyładowań elektrycznych tworzyć się może z azotu, tlenu i pary wodnej i spada z opadami atmosferycznemi w postaci roztworu nadzwyczaj rozcieńczonego. — *Arrhenius* oblicza, że drogą tą rocznie tworzy się azotu „związanego“ w postaci kwasu azotowego aż 400 miljonów ton!

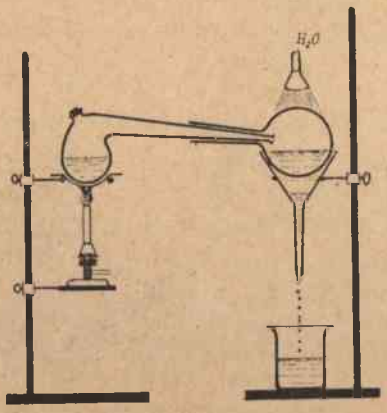
Niestety bogactwo to nigdzie się nie gromadzi, lecz spływa ostatecznie do oceanów.

*Otrzymywanie.* — 1) Z saletry. Najprostszą drogą do otrzymywania $HNO_3$ jest wyparcie go z azotanów (saletry) reakcją wymiany z kwasem siarkowym:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HNO_3\,(\uparrow)\ (t < 200^0)$$
$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2\,HNO_3\,(\uparrow)\ (t > 200^0)$$

Przez ogrzanie mieszaniny $NaNO_3$ z kwasem siarkowym (Rys. 95) oddystylujemy z niej rozczyn wodny kwasu azotowego, skąd uzyskać możemy czysty bezwodny kwas azotowy, poddawszy go jeszcze raz dystylacji ze środkami odciągającemi wodę, np. ze stężonym kwasem siarkowym. Fabryczne otrzymywanie kw. azotowego tą drogą przedstawia schematycznie Rys. 94.

2) Z powietrza. Metoda ta polega na wytworzeniu tlenków azotu przez lokalne spalanie powietrza. W normalnych warunkach tlen nie łączy się z azotem, albowiem jest to reakcja nie egzolecz endotermiczna, a więc przebiega z pobraniem ciepła. Pod wpływem jednak wyładowań elektrycznych w powietrzu, stykającem się z iskrą elektryczną, to utlenienie azotu odbyć się może i istotnie się odbywa. — Już *Cavendish* w 1785 r. a *Pristley* w 1788 r. stwierdzili tworzenie się kwasu azotowego w wilgotnem powietrzu, przy działaniu wyładowań elektrycznych. Reakcje, które się tu kolejno odbywają, są następujące:




Rys. 95. Otrzymywanie kw. azotowego $HNO_3$ przez dystylację saletry chilijskiej z kwasem siarkowym, w zestawieniu laboratoryjnem.

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO - 43000\ gkal \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 + 39000\ gkal \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$2\,NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 25200\ gkal \quad . \quad . \quad (3)$$

Tylko pierwsza z nich (1) wymaga wkładu energji, natomiast przemiana (2) i (3) może przebiegać samorzutnie. Źródłem tej energji dla reakcji (1) jest właśnie iskra elektryczna. Wynikiem ostatecznym jest przeprowadzenie dwuatomowej drobiny $N_2$ niezwią-

zanego „nieczynnego“ azotu w azot związany, czyli „aktywny“, w postaci 1 *drob.* kw. azotowego $HNO_3$ i 1 *drob.* kw. azotawego $HNO_2$. Ten ostatni z łatwością samorzutnie może utlenić się dalej na kw. azotowy.

Aczkolwiek „aktywowanie“ azotu tą drogą wydaje się proste w zasadzie, jednak w rzeczywistości zastosowanie tej metody do celów przemysłowych napotyka na wielkie trudności. Pokonanie tych trudności stało się zdobyczą ostatnich kilkunastu lat i okazało się możliwe dopiero dzięki dokładnemu zbadaniu warunków równowagi w reakcjach, które się tu odbywają, a także dzięki wielkiemu rozwojowi elektrotechniki. Bodźcem zaś do osiągnięcia tego celu było wciąż wzrastające zapotrzebowanie kwasu $HNO_3$ do środków wybuchowych, a także względy na wymagania rolnictwa (sztuczna saletra). W końcu ustępu o kw. azotowym znajduje się krótki opis technicznej metody *Birkelanda i Eyde'go* (str. 323).

3) Z amonjaku — przez utlenienie $NH_3$ tlenem powietrza wobec katalizatorów. W tym celu przeprowadza się amonjak zmieszany z nadmiarem powietrza w $t$ = ok. 300° nad folją platynową *Pt*, która działa tu katalizująco. W tych warunkach $NH_3$ spala się najpierw na tlenek $NO$, następnie na dwutlenek $NO_2$:

$$NH_3 \xrightarrow[(O)]{} NO \xrightarrow[(O)]{} NO_2,$$

który z powstającą tu jednocześnie $H_2O$ wytwarza $HNO_3$ i $HNO_2$ (p. rów. 3, str. 315). Nadmiarem $NH_3$ można reakcję skierować aż do wytworzenia saletry amonowej:

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4.NO_3,$$

co szczególnie jest pożądane, gdy ma się za zadanie wytworzyć najwyżej procentowy sztuczny nawóz azotowy.

Doświadczenie. — Przez stężony roztwór $NH_3.aq$ przepuszczony powolny strumień powietrza wytwarza mieszaninę tegoż z amonjakiem, która następnie, przechodząc przez rurę, wyłożoną platynowanym azbestem, po słabem początkowem ogrzaniu, zaczyna reagować. Azbest rozżarza się ciepłem, wytworzonem przez reakcję, a dalsze ogrzewanie z zewnątrz jest już zbyteczne. W odbieralniku, umieszczonym u wylotu rury reakcyjnej, zbiera się azotan amonowy $NH_4.NO_3$ w postaci białego nalotu.

*Fizyczne własności.* — Czysty kw. $HNO_3$ jest cieczą zupełnie bezbarwną o *c. wł.* = 1·56 *g*; wrze w $t = +86°$, krzepnie w $t = -41°$. Rozkłada się stosunkowo łatwo, zwłaszcza w wyższej temperaturze lub na świetle i w obecności ciał redukujących, przyczem barwi się

na brunatno od powstałych tlenków azotu. Surowy kwas azotowy z tego powodu ma zwykle barwę czerwono-brunatną. Z wodą miesza się w każdym stosunku.

*Chemiczne własności* — 1) Czysty 100%-wy kwas azotowy nie $HNO_3$ jest połączeniem trwałem, albowiem już podczas dystylacji częściowo się rozkłada:

$$4\,HNO_3 \longrightarrow 2\,H_2O + 4\,NO_2 + O_2,$$

jednak nieeksplozyjnie. — Natomiast „dymiący“ kw. azotowy ma w sobie nadmiar rozpuszczonego $N_2O_4$.

2) Podobnie jak kwas $HClO_3$ kwas $HNO_3$ jest najtrwalszy w stanie roztworu. Należy przytem do najsilniejszych, tj. najbardziej zdysocjowanych na jony kwasów (p. Tab. XII str. 193):

$$HNO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + NO_3'.$$

3) Z zasadami i bezwodnikami zasad daje odpowiednie sole, tj. azotany, np:

$$\begin{aligned} Na.OH &+ H.NO_3 \rightleftarrows Na.NO_3 + H_2O \\ MgO &+ 2\,H.NO_3 \rightleftarrows Mg.(NO_3)_2 + H_2O \\ Al(OH)_3 &+ 3\,H.NO_3 \rightleftarrows Al(NO_3)_3 + 3\,H_2O \end{aligned}$$

Wszystkie azotany są rozpuszczalne w wodzie bez wyjątku. Niema więc katjonu, któryby strącał anjon $NO_3'$ z roztworu.

4) Utleniające działanie $HNO_3$. Z metalami reaguje prawie ze wszystkiemi, z wyjątkiem najszlachetniejszych (np. *Pt, Au*), przytem zazwyczaj nie wywiązuje się jednocześnie $H$, jakby się spodziewać należało, lecz powstaje sól danego metalu i rozmaite produkty rozkładu kwasu $HNO_3$. Wynika to ze znacznej łatwości redukowania się drobin $HNO_3$, albo, co na jedno wychodzi, z jego zdolności utleniania. Zarówno środek redukujący, jak siła oksydacyjna danego kwasu, stanowią o rezultacie działania. A więc:

Metale mniej szlachetne, np. *Zn, Sn,* przechodząc w azotany, redukują jednocześnie część kwasu na $NH_3$ lub $NH_2.OH$. Czyni to właściwie wodór *in statu nasc.* (reak. 1):

$$\begin{aligned} 4\,Zn + 8\,HNO_3 &\longrightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + 8\,H \quad \ldots\ldots (1) \\ 8\,H + HNO_3 &\longrightarrow NH_3 + 3\,H_2O \quad \ldots\ldots (2) \\ \hline 4\,Zn + 9\,HNO_3 &\longrightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_3 + 3\,H_2O. \end{aligned}$$

Metale bardziej szlachetne natomiast redukują średnio rozcieńczony $HNO_3$ (np. stężenia 30%) na tlenek $NO$:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 \longrightarrow 3\,CuO + H_2O + 2\,NO \quad . \quad (1)$$
$$3\,CuO + 6\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 3\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

To utleniające działanie $HNO_3$ nawet w rozcieńczonych roztworach jest jego cechą charakterystyczną. W zależności od stężenia $HNO_3$, ilość oddanych przezeń atomów tlenu bywa różna, a co za tem idzie różny stopień odtleniania (redukcji) samego kwasu. Można to ująć w następujące typy:

$$2\,H.NO_3 \text{ (ok. } 70\%) \longrightarrow N_2O_4 + H_2O + 1\,O$$
$$2\,H.NO_3 \text{ (ok. } 50\%) \longrightarrow N_2O_3 + H_2O + 2.O$$
$$2\,H.NO_3 \text{ (ok. } 30\%) \longrightarrow 2\,NO + H_2O + 3.O$$

Metaloidy również utleniają się stężonym kwasem, przyczem przechodzą w odpowiednie tlenki albo wodorotlenki, tworząc w nich składnik złożonego anjonu. Przez gotowanie ze stęż. $HNO_3$ otrzymujemy np:

$$S + 2\,HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,NO$$
$$3\,J_2 + 10\,HNO_3 \longrightarrow 6\,HJO_3 + 10\,NO + 2\,H_2O$$
$$P_2 + 10\,HNO_3 \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 5\,N_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Związki, jak np. $HBr$, $HJ$, $H_2S$, $H_2SO_3$, sole żelazawe $Fe^{\cdot\cdot}$, redukują nawet znacznie rozcieńczony $HNO_3$, ulegając same utlenieniu na $Br$, $J$, $S$, kwas $H_2SO_4$ (p. str. 283) i sole żelazowe $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, wreszcie nawet stężony $HCl$ utlenia się stężonym $HNO_3$, przyczem wydziela się wolny $Cl$:

$$6\,HCl + 2\,HNO_3 \longrightarrow 6\,Cl + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Mieszanina stężonych $HCl$ i $HNO_3$ w stosunku 3:1 nosi nazwę wody królewskiej. Wywiązujący się tu *Cl in statu nasc.*, działa na ciała w niej umieszczone silniej chlorująco, niż wolny drobinowy $Cl_2$. Działaniu jej ulegają nawet złoto i platyna (stąd jej nazwa, bo złoto nazywano w alchemji „królem metali"), przyczem metale te tworzą rozpuszczalne chlorki.

5) Działanie $HNO_3$ na związki organiczne. — Z rozmaitemi związkami organicznemi, w zależności od ich natury i warunków działania, kwas $HNO_3$ reaguje rozmaicie: utleniająco, nitryfikująco, estryfikująco. Np. Indygo utlenia na izatynę

(p. str. 263), z benzolu $C_6H_6$ wytwarza nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$, z gliceryny tworzy nitroglicerynę $CH_2(ONO_2).CH(ONO)_2.CH_2(ONO_2)$ celulozy nitrocelulozę, Reakcje te są przedmiotem opisu w chemji organicznej.

Przykłady i doświadczenia: — 1) Okazać działanie $HNO_3$ na metale, np. *Cu, Ni, Pb, Mg*, w zależności od stężenia kwasu.

2) Wykonać reakcje stęż. $HNO_3$ z metaloidami, np. *J* i *S* (w postaci kwiatu siarczanego). Próbki gotować czas dłuższy.

3) Do stęż. $HNO_3$, wobec stęż. $H_2SO_4$, umieszczonego w probówkach, wkroplić ostrożnie: terpentynę $C_{10}H_{16}$ (zapala się), benzol $C_6H_6$ (powstaje nitrobenzol o swoistym zapachu).

4) Do roztworu $HNO_3$, nawet rozcieńczonego, lub co na jedno wychodzi, do roztworu saletry $NaNO_3$, zadanego stęż. $H_2SO_4$ i należycie ogrzanego, wlać ostrożnie po ścianach probówki roztwór soli żelazawej np. $FeSO_4$. Na granicy płynów powstanie brunatny pierścień, pochodzący od wydzielającego się w miejscu zetknięcia obu płynów tlenku *NO*, rozpuszczającego się w roztworze $FeSO_4$. Rozpoznawcza reakcja na wolny $HNO_3$.

5) Do roztworu $KNO_3$ zadanego stęż. $H_2SO_4$, przez co wystąpi ogrzanie się zawartości probówki, wkrapłać niebieski roztwór indyga: nastąpi momentalnie odbarwienie. Indygo utlenia się na izatynę.

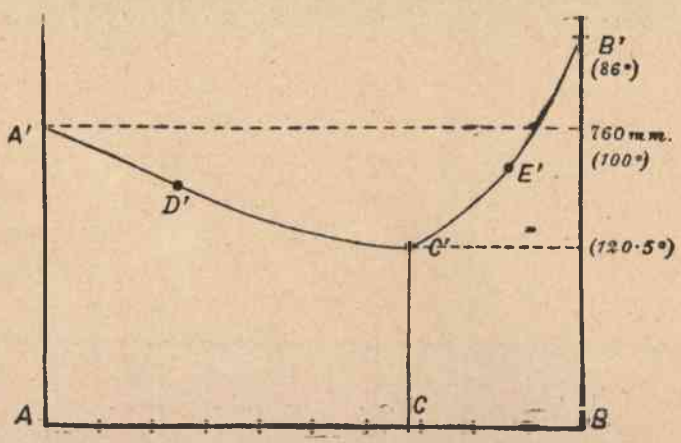
*Wykrycie jonów* $NO_3'$. — Ponieważ wszystkie azotany są rozpuszczalne, służą do tego reakcje (4) lub (5), nadto:

6) Działanie na *KJ aq* wobec skrobi, jeżeli w próbce badanej wodorem *in statu nascendi* przeprowadzimy $HNO_3$ na kwas azotawy $HNO_2$ (p. n. str. 322), który wywołuje wydzielenie *J* z *KJ*. W tym celu do próbki należy dodać nieco $H_2SO_4$ i pyłku *Zn*.

7) Do cieczy badanej, zaprawianej $H_2SO_4$, wprowadzić na pręciku zwilżonym kryształki: 1) brucyny — powstanie intensywne czerwone zabarwienie, 2) dwufeniloaminy — intensywne niebieskie. — Są to bardzo czułe reakcje, jednak podobnie jak reakcje (5) i (6) mogą być wywołane i innemi środkami utleniającemi, np. $H_2O_2$, $Cl_2$, $HClO_3$ i t. d. (p. str. 266).

**Dystylacja mieszanin (frakcjonowanie).** — Dystylacja wodnego roztw. kwasu $HNO_3.aq$ wykazuje pewne właściwości, podobne do zachodzących przy dystylowaniu wodnych roztworów *HCl aq, HBr aq, HJ aq*. Najwyższą temperaturę wrzenia ma roztwór 68 %-go kwasu $HNO_3$, który przytem oddaje dystylat o tym samym składzie procentowym. Roztwory, jakiegokolwiek innego stężenia, wrą zawsze początkowo niżej i podczas dystylacji oddają dystylat o wciąż zmieniającej się zawartości kwasu. — Wytłumaczenie tego zjawiska staje się zrozumiałe, jeżeli w postaci wykresu (Rys. 95) przedstawimy prę-

żności par, odpowiadające jednej i tej samej temperaturze, np. 100° dla roztworów od 0—100% $HNO_3$, czyli roztworów od 100—0% $H_2O$. Krzywa tego diagramatu w punkcie 68%-$HNO_3$ schodzi najniżej, to znaczy, że roztwór ten ma minimum prężności pary; każdy inny roztwór więcej lub mniej procentowy ma większą od niego prężność pary w tej temperaturze. Jeżeli rzędna $AA'$ reprezentuje prężność 760 *mm Hg* dla 0%-$HNO_3$, tj. dla czystej 100%-$H_2O$, wrzącej w 100°, to wielkość rzędnej $CC'$ dla roztworu 68%-$HNO_3$ wskazuje, że roztwór ten w 100° ma jeszcze za małą prężność, aby wrzenie mogło nastąpić. Na to trzeba dalszego podwyższenia prężności do 760 *mm Hg*, co nastąpi aż w 120·5°. Natomiast 100%-$HNO_3$ ma w 100° prężność pary $BB'$ większą od 760 *mm*, wrzeć więc musi




Rys. 95. Diagramat prężności par i temperatur wrzenia wodnych roztworów kw. $HNO_3$: $AA$ — prężność par czystej wody; $BB'$ — czystego kw. azotowego; $CC'$ — prężność mieszaniny 68% kw. $HNO_3$, nie ulegającej rozdystylowaniu.

pod ciśnieniem normalnem znacznie niżej, mianowicie już w 86°. — Przypuśćmy, że mamy do oddystylowania 25%-wy roztwór $HNO_3$, o prężności pary w 100° odpowiadającej punktowi $D'$. Taki roztwór musi być ogrzany powyżej 100° dla osiągnięcia wrzenia i będzie stawał się coraz bardziej stężony. Temperatura wrzenia będzie musiała wciąż wzrastać, bo prężność jego pary będzie coraz bardziej malała. Wreszcie w 120·5° roztwór osiągnie minimalną prężność pary i wtedy dopiero dystylat będzie miał ten sam skład, co i wrząca ciecz. Wychodząc więc z roztworów o stężeniu $< 68\%$ $HNO_3$, nie można przez dystylację otrzymać bezwodnego kwasu. — Gdy natomiast wyjdziemy np. z 85% $HNO_3$, o prężności pary, odpowiadającej punktowi $E'$ powyższego diagramatu, staje się rzeczą widoczną, że początkowo przy najniższej temperaturze ok. 86° będzie oddystylowywał czysty $HNO_3$, poczem coraz bardziej rozcieńczony, lecz znów tylko do 68%-go, który już dalej rozdystylować się nie da. — Ten przebieg dystylacji roztworów jest bardzo częsty i zdarza się u wielu innych, nietylko

wodnych mieszanin. Odbierając stopniowo, w granicach kilku stopni, poszczególne porcje dystylatu, uskuteczniamy częściowy rozdział pierwotnej mieszaniny na jej składniki. Operacja ta nazywa się frakcjonowaną dystylacją. Nie zawsze jednak, jak z powyższego widoczna, prowadzić może ona do osiągnięcia zupełnego rozdziału. Możliwe jest to tylko wtedy, gdy powyższa krzywa prężności par w przebiegu swym nie wykazuje minimum.

**Fabrykacja $HNO_3$ z powietrza.** — Usiłowania otrzymywania $HNO_3$ z powietrza w rozmiarach fabrycznych datują się od lat zgórą dwudziestu. *Mościcki* od 1900 r, *Birkenland* i *Eyde* od 1903 r, *Schönheer* od 1905 r. i inni opracowali metody postępowania i odpowiednie piece elektryczne. — Chodziło o to, aby wybitnie endotermiczna reakcja:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \quad - \quad 42000\,gkal.$$

prowadziła do uzyskania możliwie największej wydajności $NO$. Z pomiarów dokładnych *(Nernst)* wynikało, że temperatura ta musi być stosunkowo bardzo wysoka, albowiem stała równowagi $K$ tej reakcji:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}$$

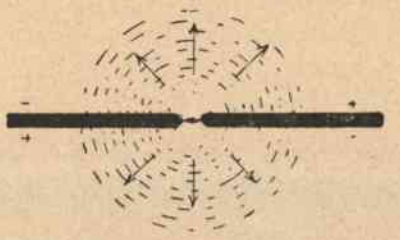
daje dopiero ok. 2700° takie wartości, z których obliczone stężenie $[NO]$ wynosi zaledwie kilka odsetek:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t^0\,C$ = | 1230° | 1730° | 1230° | 2730° | 2930° |
| $[NO]^0/_0$ = | 0·10 | 0·61 | 1·70 | 3·57 | 4·39. |

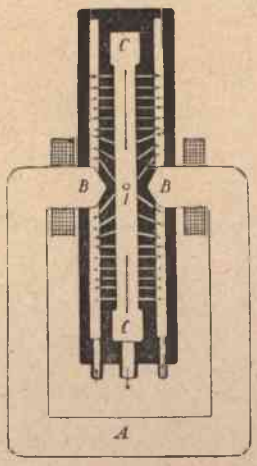
Tymczasem wytworzona w tej wysokiej temperaturze równowaga, przy ochładzaniu mieszaniny gazów, napowrót przesuwa się na niekorzyść $NO$, przytem im wyższa jest temperatura, tem szybkość i tej odwrotnej przemiany jest większa (p. str. 101). A więc np, gdy jeszcze w $t = 120^0$ czas potrzebny do tego, aby stężenie pierwotne czystego $[NO]$ zmalało do połowy, wynosi 3·3 *min*, to dla $t = 2600^0$ czas ten wynosi zaledwie $3{\cdot}4 \times 10^{-8}$ *min*. Aby więc utrzymać w oziębionych gazach możliwie największą część wytworzonego w wysokiej temperaturze $NO$, należy możliwie szybko reagującą mieszaninę $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$ przeprowadzić z wysokiej temp. w tak niską, aby reakcja odwrotna odbyć się nie miała czasu, czyli — jak się mówi przenośnie — reakcję „zamrozić".

W metodzie *Birkenlanda* i *Eydego* zadanie to rozwiązano w sposób następujący. By wytworzyć możliwie dużą powierzchnię najwyższej temperatury, jaka panuje w łuku Volty, wytworzonym między dwiema elektrodami, skorzystano z tej jego właściwości elektrycznej, że w prostopadłem doń polu magnetycznem odchyla się on według reguł elektrodynamiki i przez to rozciąga się jednostronnie w poprzek, poczem się urywa. Jeżeli do wytworzenia łuku Volty użyty jest prąd zmienny, np. o zmienności 50 razy na 1 *sek*, to rozciągnięcie łuku odbywa się zmiennie w jedną i drugą stronę przez co wytwarza się ognista tarcza, jako forma wyładowań elektrycznych.

Na Rys. 97 mamy schematyczny obraz takiej tarczy. Kierunek sił magnetycznych należy sobie tu wyobrazić prostopadle do płaszczyzny rysunku. Na Rys. 98 natomiast mamy obraz przekroju *BB* — są to bieguny potężnego elektromagnesu *A*. Wytworzona tu tarcza łuku Volty rozpościera się w zamkniętej wąskiej przestrzeni reakcyjnej *CC*, do której (prostopadle do płaszczyzny rysunku) wchodzą elektrody *l*. Powietrze, wprowadzone dolnym kanałem do kolistej przestrzeni *CC*, styka się przez czas krótki z powierzchnią ognistej tarczy i uchodzi kanalikami bocznych ścian na obie strony, poczem opuszcza aparat dwoma dolnemi kanałami.



Rys. 97. Łuk Volty w polu magnetycznem, rozciągnięty w postaci tarczy.




Rys. 98. Piec *Birkenland-Eyde'go* w przekroju: *CC* — przestrzeń kolista, w której rozpościera się łuk Volty, rozciągnięty działaniem elektromagnesu *BB*. — Elektrody stoją prostopadle do pola rysunku i nie są tu uwidocznione.

Piece takie założono najpierw w Norwegji, gdzie z powodu obecności wielkich spadków wód koszt wytwarzania potężnych prądów elektrycznych jest najmniejszy. Zakłady, założone w *Notoden* i *Riukan* w okolicy Oslo, mają piece, w których tarcza płomienia osiąga średnicę 1·4. Temperatura płomienia ocenia się na 3200°, a stężenie $[NO]$ w uchodzącym z pieca powietrzu wynosi ok. 10·7. — Po ochłodzeniu do 200°, otrzymana mieszanina *NO* z powietrzem wchodzi do odpowiednich komór, gdzie odbywa się dalszy, samorzutny już proces utlenienia *NO* na $NO_2$ (p. w. str. 315), a następnie połączenie $NO_2$ z $H_2O$ na kwas $HNO_3$ i $HNO_2$ (p. n. str. 323).

**Pięciotlenek azotu $N_2O_5$.** — Otrzymać go można przez dystylację bezwodnego kwasu $NHO_3$ w obecności bezwodnika $P_2O_5$, jako środka odwadniającego:

$$2\,HNO_3 \longrightarrow H_2O + N_2O_5.$$

Pięciotlenek $N_2O_5$ jest więc bezwodnikiem kwasu azotowego. Jest to ciało stałe o $t_{top.} = 29^0$, łatwo lotne, $t_{wrz.} = 50^0$, nietrwałe, gdyż już w tej temperaturze rozkłada się na dwutlenek azotu $NO_2$ i $O$: czułe jest również na działanie światła:

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 2\,N_2O_4 + O_2.$$

Z wodą chciwie się łączy, wytwarzając kwas azotowy $HNO_3$:

$$\begin{matrix} N{\equiv}O_2 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ N{\equiv}O_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ O.H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HO.NO_2 \\ + \\ HO.NO_2 \end{matrix}$$

**Dwutlenek azotu $NO_2$.** — Azotany metali ciężkich, np. *Pb, Hg*, rozkładają się przy prażeniu na tlenki metali, tlen i dwutlenek azotu, wedle wzoru:

$$2\,Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,PbO + 2\,N_2O_5 \begin{cases} 4\,NO_2 \\ O_2 \end{cases}$$

Dwutlenek azotu $NO_2$ jest gazem o barwie brunatno-czerwonej i charakterystycznej przykrej i drażniącej woni; daje się łatwo skroplić na ciecz słomkowo-żółtą, która pod ciśnieniem atmosferycznem wrze w $t = +22^0$, a w $t = -12^0$ krzepnie w postaci bezbarwnych kryształów.

**Dysocjacja i asocjacja drobin tlenków azotu.** — Gęstość par dwutlenku azotu, podobnie jak $J_2$ (str. 254), $Br_2$, siarki $S_8$ (str. 278), zmienia się z temperaturą, mianowicie, gdy w temp. wrzenia $t = 22^0$ wynosi względem $H$ nieco mniej niż $\delta = 46$, to już w $t = 140^0$ osiąga tylko połowę tego, tj. $\delta = 23$. Stosownie do tego ciężar drobinowy maleje od $M = 92$ do $M = 46$. Mamy więc do czynienia znów z rownowagą dysocjacji w stanie gazowym, według równania:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

W $t < 22^0$ istnieją przeważnie drobiny $N_2O_4$, w $t > 140^0$ już tylko drobiny $NO_2$. Na tym stopniu dysocjacja nie zatrzymuje się jednak, gdyż w $t > 180^0$ następuje dalsze zmniejszenie się gęstości i gęstość spada do $\delta < 23$. Odpowiada to dalszej przemianie:

$$2\,NO_2 \rightleftarrows 2\,NO + O_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

W $t > 620^0$ istnieją już tylko drobiny $NO$.

Doświadczenie. — Małą kolbkę lub rurę szklaną, wypełnioną dwutlenkiem azotu i zalutowaną, zanurzymy najpierw do gorącej wody, a następnie celem oziębienia polewamy eterem lub zanurzamy do mieszaniny oziębiającej. Barwa pierwotna intensywnie brunatna, stopniowo w miarę ochładzania staje się jasnożółtą.

**Czterotlenek azotu $N_2O_4$** — jest to zasocjowany dwutlenek: $2\,NO_2 \longrightarrow N_2O_4$. — Istnieje tylko w temperaturach niskich. Jest to bezwodnik kwasu azotowego i azotawego, gdyż łącząc się z wodą daje oba te kwasy:

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3,$$

co właśnie zmusza do przyjęcia jego budowy według wzoru:

$$\begin{array}{l} N\equiv O_2 \\ \quad\quad O \\ N=O \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ O.H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HO.NO_2 \\ + \\ HO.NO. \end{array}$$

**Kwas azotawy $H.NO_2$.** — Sole kwasu azotowego, azotany, np. saletra $NaNO_3$, za odpowiedniem ogrzaniem, albo łatwiej jeszcze w obecności słabych środków redukujących, np. metalicznego ołowiu lub sproszkowanego węgla, utracają po jednym atomie tlenu i zamieniają się na sole kwasu azotawego, czyli na azotyny:

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_3 + O$$
$$KNO_3 + Pb \longrightarrow PbO + KNO_2$$

Azotyny są ciałami krystalicznemi, przeważnie obficie w wodzie rozpuszczalnemi. Jeżeli na roztwory azotynów podziałamy kwasami, np. $HCl$ lub $H_2SO_4$, to powinienby wedle wzoru:

$$KNO_2 + HCl \rightleftarrows KCl + HNO_2 \quad . \; . \; . \; . \; (1)$$

utworzyć się kwas azotawy. Ten nie jest jednak trwały nawet w roztworach rozcieńczonych i natychmiast się rozkłada, wydzielając tlenek azotu $NO$ i dwutlenek azotu $NO_2$:

$$2\,NHO_2 \longrightarrow H_2O + N_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO \end{array} \right. \quad . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

*Wykrycie jonów kw. azotawego $NO_2'$.* — Kwas azotawy odróżniamy od kwasu azotowego (p. str. 319) zapomocą reakcji z $KJ$. Jeżeli do roztworu azotynu, zadanego kwasem octowym, dolejemy kilka kropel roztworu jodku potasu i skrobi, otrzymamy odrazu zabarwienie niebieskie, pochodzące od jodu, wydzielonego według wzoru:

$$2\,H.J + 2\,H.NO_2 \longrightarrow J_2 + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

**Bezwodnik azotawy $N_2O_3$.** — Jeżeli mieszaninę gazów, wywiązujących się z $KNO_2$ po zakwaszeniu, skroplimy przez dostateczne oziębienie poniżej $-20^0$, to możemy otrzymać ciemnobłękitną ciecz, której odpowiada wzór $N_2O_3$, jest więc ona bezwodnikiem kwasu azotawego, gdyż powstała z kwasu azotawego przez odjęcie wody:

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1)$$

Za słabem nawet ogrzaniem $N_2O_3$ rozkłada się jednak szybko dalej, w myśl następującego wzoru:

$$2\,N_2O_3 \rightleftarrows N_2O_4 + 2\,NO \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

W $t$ ok. $+50^0$ dysocjacja ta jest zupełna. $N_2O_3$ jest bez wątpienia bezwodnikiem tylko kwasu azotawego, gdyż roztwór jego z zasadami tworzy wyłącznie azotyny, przeto jego budowa jest następująca:

$$\begin{matrix} N{=}O \\ \rangle O \\ N{=}O \end{matrix} + \begin{matrix} Na.OH \\ Na.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NaO.NO \\ NaO.NO \end{matrix} + H.OH.$$

**Tlenek azotu NO.** — *Otrzymywanie.* Przy opisie własności kwasu $HNO_2$, jako też jego fabrykacji z powietrza, podaliśmy już te reakcje, które mogą być użyte do otrzymywania tlenku azotu. W praktyce laboratoryjnej stosuje się najczęściej redukcja $HNO_3$ zapomocą metalicznej *Cu, Hg* lub soli żelazawych $Fe^{\cdot\cdot}$ (p. st. 318). Przy użyciu *Cu* stosuje się kw. $HNO_3$ stężenia ok. $30\%$.

*Własności.* — Tlenek *NO* jest gazem o $t_{kr.} = -93^0$, $t_{wrz.} = -150{\cdot}2^0$, $t_{top.} = -160{\cdot}6^0$. W wodzie prawie nie rozpuszcza się, zato doskonale w roztworach siarczanu żelazawego $Fe.SO_4$ (p. str. 319). Właściwość ta pozwala na oddzielanie go od $N_2O$ i $N_2$, które najczęściej powstają jednocześnie przy wywiązywaniu. W tym celu mieszaninę gazów przepuszcza się przez płóczki z roztworem $FeSO_4$.

Z wodą nie tworzy połączenia. Nie jest więc bezwodnikiem kwasowym. Z tlenem łączy się samorzutnie i dlatego też w zetknięciu z powietrzem utlenia się natychmiast, tworząc brunatny dwutlenek (p. n. Doświadczenie 1).

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 + 39800\,gkal,$$

który w niskich temperaturach asocjuje na $N_2O_4$, a z wodą daje w połowie kwas $HNO_3$, a w połowie kwas $HNO_2$. Ten ostatni, rozkładając się (p. str. 323), odszczepia $NO_2$ i $NO$, z czego znów zapomocą powietrza powstaje wyłącznie $NO_2$, a więc wobec wody znów dalsze porcje $HNO_3$. Ostatecznie działaniem wody i tlenu powietrza z $NO_2$ wytwarza się wyłącznie $HNO_3$. (Doświadczenie 2). — Przemiany te są podstawą reakcyj utleniania kwasem azotowym wobec tlenu powietrza, jak to się dzieje np. w fabrykacji kwasu siarkowego metodą komorową. Przenośnikiem tlenu jest tu tlenek azotu *NO*.

Tlenek azotu *NO,* jak to obszerniej omówiono w opisie fabrykacji kwasu $HNO_3$ z powietrza, jest związkiem wybitnie endotermicznym, a więc trwałym tylko w temperaturach bardzo wysokich, w niskich zaś niezmiernie podatnym do zupełnego rozkładu z wydzieleniem ciepła, w myśl przemiany:

$$2\,NO \longrightarrow N_2 + O_2 + 43000\,gkal,$$

o ile tylko szybkość rozkładu będzie dostatecznie wielka. Stąd to wynika zdolność do gwałtownego palenia się w *NO* ciał łatwo palnych, np. fosforu *P*, dwusiarczku węgla $CS_2$ i t. d. (Doświadczenie 3 i 4) — analogicznie jak w tlenie.

Doświadczenia: — 1) Otwieramy przykrywę walca z bezbarwnym tlenkiem *NO*: występuje natychmiast brunatne zabarwienie, pochodzące od wytworzonego $NO_2$.

2) Do walca z tlenkiem azotu *NO* nad wodą wprowadzamy tlen ze zbiornika. Gazy w walcu znikają, tworząc najpierw *NO*, poczem z wodą kwas azotowy $HNO_3$ i azotawy $HNO_2$.

3) Do walców z czystym tlenkiem azotu *NO* wprowadzamy na łyżeczce porcelanowej kawałeczek zapalonego *P*; fosfor płonie dalej świetnym blaskiem, tak jak w tlenie. — Podobnież tlejące łuczywko zapala się płomieniem.

4) Parę kropel dwusiarczku węgla $CS_2$ wlewamy do walca z *NO* i po chwili zapalamy. Para dwusiarczku węgla w tlenku azotu płonie świetnym niebieskim płomieniem.

**Kwas podazotawy $H_2N_2O_2$.** — Otrzymuje się z podazotynów, najlepiej z $Ag_2N_2O_2$, działaniem *HCl*. Podazotany zaś otrzymują się z azotynów redukcją amalgamatom sodu, tj. metalicznym *Na*, rozpuszczonym rtęci:

$$Ag_2N_2O_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,AgCl + H_2N_2O_2.$$

W wolnym stanie $H_2N_2O_2$ jest to ciało, mające postać bezbarwnych blaszek krystalicznych, bardzo nietrwałe, silnie wybuchające.

Rozpuszcza się obficie w eterze, w wodzie również. Roztwory $H_2N_2O_2.aq$ reagują silnie kwaśno. Jest kwasem dwuzasadowym, ponieważ tworzy sole jedno- i dwumetaliczne. W rozczynach jest nietrwały, utraca łatwo wodę i wydziela $N_2O$:

$$H_2N_2O_2.aq \longrightarrow N_2O + H_2O.$$

Reakcja powrotna nie zachodzi w żadnych warunkach, przeto $N_2O$ nie jest bezwodnikiem tego kwasu. — Niezmiernie łatwo redukuje się np. wielosiarczkiem amonu, wytwarzająca hydrazynę (p. str. 313). Własności jego odpowiadają budowie: $HO.N=N.OH$.

**Podtlenek azotu $N_2O$.** — Najlepiej można go otrzymywać z azotanu amonu $NH_4.NO_3$ przez ogrzewanie tej soli do $t$ = ok. 170°.

$$NH_4.NO_3 = 2\,H_2O + N_2O.$$

Do wykonania tej reakcji najlepiej użyć probówki z trudnotopnego szkła (jak na Rys. 1), a azotan amonowy uprzednio wysuszyć w suszarce w 100—110°. Nie należy używać znacznych ilości $NH_4.NO_3$, ani też go przegrzewać, gdyż może nastąpić wybuch.

*Własności.* — $N_2O$ jest to gaz bezbarwny, smaku słodkawego, o następujących własnościach fizycznych:

| | |
|---|---|
| Gęst. wzgl. powietrza $\Delta = 1{\cdot}4$ | Temp. krz. $= +\ 39^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ w 0, $k_0 = 1{\cdot}3$ | Temp. wrz. $= -\ 90^0$ |
| Rozp. w $H_2O$ w 25, $k_{25} = 0{\cdot}6$ | Temp. top. $= -\ 102^0$ |

Jako związek endotermiczny, przy rozkładzie wydziela ciepło:

$$2\,N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2 + 41200\,gkal,$$

przez co analogicznie jak $NO$ może podtrzymywać palenie. Np: $P$, $S$, $C$ — palą się w nim, jak w czystym tlenie. Tlejące łuczywo płonie w nim jaskrawym blaskiem (Doświadczenie!). Również $H$ pali się w atmosferze $N_2O$, a zmieszany z nim eksploduje. — Od tlenu łatwo $N_2O$ odróżnić, mimo pozornego podobieństwa własności chemicznych, przez to, że zmieszany z $NO$ nie utlenia go na brunatny $NO_2$, co właśnie czyni tlen. — Obficiej niż w $H_2O$, rozpuszcza się w alkoholu. Już *Davy* spotrzegł, że przy wdychaniu $N_2O$ działa znieczulająco i rozweselająco, stąd nazwa „gaz rozweselający." — Ma zastosowanie w mniejszych operacjach, np. w praktyce dentystycznej.

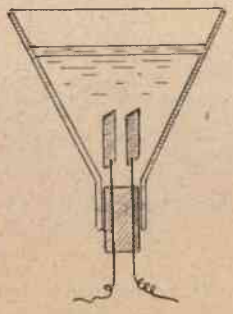
**6. Połączenia azotu z chlorowcami.** — W połączeniach z chlorowcami azot występuje tylko jako pierwiastek trójwartościowy, tworząc połączenia $NCl_3$, $NBr_3$, $NJ_3$. Są to wszystko ciała gwałtownie wybuchające.

**Chlorek azotu $NCl_3$.** — Jest to ciecz oleista o ciężarze wł. $= 1{\cdot}7$. Związek ten odkrył *Dulong* w 1811 r, przyczem postradał trzy palce. — *Davy* i *Faraday*, operując z tem ciałem, również doznali obrażeń. $NCl_3$ powstaje przez działanie chloru na stężony roztwór chlorku amonowego (p. str. 310):

$$NH_4Cl + 3\,Cl_2 = NCl_3 + 4\,HCl.$$

**Jodek azotu $NJ_3$** — jest czarnym proszkiem, który powstaje przez działanie jodu na stężony amonjak według wzoru:

$$NH_3 + 3\,J_2 = 3\,HJ + NJ_3.$$



Rys. 99. Chlorek azotu $NCl_3$ — powstaje przy elektrolizie nasyconego roztworu salmjaku — wybucha przy zetknięciu z terpentyną.

Doświadczenia: — 1) Łatwo i bezpiecznie można wykazać tworzenie się $NCl_3$ przez elektrolizę nasyconego roztworu chlorku amonu. Wydzielający się na anodzie chlor działa natychmiast na salmjak według wzoru, podanego wyżej. Elektrolizę tę można wykonać w przyrządzie jak na Rys. 99 (gęstość prądu 1 *Amp* na 1 $cm^2$). Na salmjak nalewa się nieco terpentyny, a każda kropla $NCl_3$, wypływająca na powierzchnię, wybucha w zetknięciu z terpentyną.

2) Do stężonego roztworu jodu w alkoholu dodajemy amonjaku, przyczem opada jodek azotu. Odsączamy go i mokre sączki z osadem $NJ_3$ w małych ilościach rozpościeramy na cegłach. Po wysuszeniu jodek azotu wybucha przy najlżejszem dotknięciu, np. końcem ptasiego pióra. (Ostrożnie!).

---

XXI.

# Fosfor i dalsze azotowce.

## 1. Fosfor.

**1. Fosfor jako pierwiastek** (*Phosphorus* $P = 31{\cdot}04$). — *Występowanie w przyrodzie.* — Fosfor znajduje się w przyrodzie jedynie w połączeniach, zwłaszcza z tlenem i metalami, jako sole kwasu ortofosforowego $H_3PO_4$ jakiemi są np. minerały: fosforyt $Ca_3(PO_4)_2$, wiwianit $Fe_3(PO_4)_2.8\,aq$, apatyt $3\,Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$, oraz liczne inne bardziej złożone, np. wawelit: $2\,AlPO_4.Al(OH)_3.5\,aq$, podolit $x\,Ca_3(PO_4)_2.y\,CaCO_3$ i t. d. — Sole kwasu $H_3PO_4$ znajdują się również w moczu, i właśnie z takich osadów, pozostających po odparowaniu moczu, otrzymano fosfor poraz pierwszy (*Brandt* w 1669 r.). Złożone organiczne połączenia fosforowe stanowią główną część substancji protoplazmy, włókien nerwowych i mózgu.

Zawartość $P$ w ciele ludzkiem liczona na $P_2O_5$ — wynosi $1{\cdot}6\%$ ciężaru ciała. Dziennie wydziela dorosły człowiek ok. $6\,g$ $P_2O_5$. — Najbogatszą w fosfor częścią organizmów zwierzęcych są kości, które w $60\%$ składają się z fosforanu $Ca$ i częściowo $Mg$.

Obecność fosforowych połączeń w glebie jest niezbędna dla wzrostu roślin. Ponieważ normalne gleby zawierają średnio tylko ok. $0{\cdot}02\%$ $P_2O_5$, przeto niezbędnem jest nawożenie gleby sztucznemi nawozami fosforowemi jakiemi są np. tomasyna, superfosforat i t. d.

*Otrzymywanie.* — Głównym materjałem do otrzymywania fosforu są kości. Kości palone, po utracie wody i substancyj organicznych, składają się w $90\%$ z fosforanu wapniowego $Ca_3(PO_4)_2$, oraz $10\%$ węglanu wapniowego $CaCO_3$. Kości mielone ogrzewa się z piaskiem $SiO_2$ i węglem $C$ do wysokiej temperatury — obecnie przeważnie w piecach elektrycznych. Zachodzi wówczas reakcja:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \longrightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + P_2.$$

Zamiast węgla jako środka redukującego, używa się dziś łatwo dostępnych w stanie wolnym: glinu *Al*, albo krzemu *Si*. — Obecność piasku $SiO_2$ konieczna jest do związania powstającego wapna $CaO$ na metakrzemian wapniowy $CaSiO_3$.

*Fizyczne własności.* — Fosfor istnieje w kilku postaciach allotropowych. Najważniejsze z nich są:

1) Fosfor żółty — powstaje przez szybkie oziębianie pary fosforowej. Jest to ciało jasnożółte, krystaliczne, podobne z wejrzenia do wosku o *c. wł.* = 1·8 *g*. W niskiej temperaturze kruche, mięknie koło 10° i topi się w 44°, a wrze w 287°, zamieniając się na parę bezbarwną. — Rozpuszcza się w wielu rozczynnikach (w dwusiarczku węgla, w chloroformie, nafcie, alkoholu, eterze), na powietrzu dymi i zapala się, tworząc pięciotlenek $P_2O_5$. Dlatego też musi być przechowywany pod wodą, w której się nie rozpuszcza. Jest niezmiernie trujący, nawet w dawkach po kilka miligramów.

2) Fosfor czerwony, otrzymany po raz pierwszy przez *Schröttera* w Wiedniu w 1845 r, powstaje z fosforu żółtego przez ogrzanie do $t = 250 - 300°$ bez dostępu powietrza (w próżni lub atmosferze azotu), albo też po wystawieniu przez czas dłuższy na działanie światła. Przemiana ta przebiega ze znacznem wydzielaniem ciepła. Ślady jodu działają tu katalitycznie i umożliwiają reakcję tę nawet na zimno. — Fosfor czerwony jest proszkiem drobnokrystalicznym, barwy ciemnobrunatnej; ulatnia się dopiero w wyższych temperaturach. Jest cięższy, jego *c. wł.* = 2·26 *g*. Za ogrzaniem nie topi się, lecz odrazu przechodzi w stan pary. Posiada prężność pary w porównaniu do fosforu żółtego niewielką. W rozczynnikach, które rozpuszczają fosfor żółty, jest nierozpuszczalny. W zwykłej temperaturze na powietrzu nie utlenia się wcale, a do zapalenia wymaga dość znacznego ogrzania, ok. 200°. Własności trujące okazuje w bardzo słabym stopniu.

3) Fosfor czarny. Odmiana ta powstaje przez wykrystalizowanie się fosforu ze stopionego ołowiu, lub przez ogrzanie w próżni w zatopionej rurze fosforu czerwonego do $t > 360°$. Posiada wygląd szaro-metaliczny, a *c. wł.* = 2·34 *g*. Przewodzi nieźle prąd elektryczny, a więc własnościami zbliża się już do metali.

Ciężar drobinowy pary fosforu. — Para $P_4$ czyto otrzymana z odmiany białej, czy też czerwonej, jest identyczna: zjawisko allotropji nie rozciąga się więc tu na stan gazowy. W temp. $t < 1000°$ para fosforowa względem wodoru wykazuje gęstość $\delta = 62$,

czyli że drobina fosforu w stanie gazowym ma ciężar drobinowy $M = 62 \cdot 2 = 124$. Z pomiarów licznych związków fosforu wynika zaś, że ciężar atomowy fosforu $P = 31$, a więc oczywiście drobiny pary fosforowej składać się muszą z $123 : 31 = 4$ atomów. Stąd wynika że drobina pary fosforowej jest $P_4$. — Dopiero w $t > 1500^0$ gęstość pary fosforowej znacznie się zmniejsza, co tłumaczymy dysocjacją drobin $P_4$ na mniejsze drobiny $P_2$ w myśl przemiany:

$$P_4 \rightleftarrows 2\,P_2.$$

Pod tym względem fosfor różni się od azotu, który już w najniższych temperaturach składa się z drobin dwuatomowych, natomiast wykazuje analogję z siarką (p. str. 278), bromem i jodem (p. str. 255).

*Chemiczne własności.* — Fosfor jest pierwiastkiem bardzo energicznym pod względem chemicznym. Ze wszystkiemi pierwiastkami, prócz azotu i węgla, łączy się bezpośrednio, a tworzeniu się tych związków towarzyszy nieraz znaczne wydzielanie ciepła. Tak np. osobliwie gwałtownie reaguje fosfor żółty z *S* lub chlorowcami. Z metalami tworzy fosforki np. $Ca_3P_2$, z tych niektóre mają zastosowanie, np. t. zw. bronz fosforowy (patrz niżej). W tlenie lub powietrzu fosfor biały zapala się się bardzo łatwo, w temp. 25—35°. Wskutek znacznego powinowactwa do tlenu fosfor jest bardzo silnym środkiem redukującym: odbiera on tlen od całego szeregu związków. Kwas siarkowy, ogrzewany z fosforem, redukuje się na dwutlenek siarki; kwas azotowy stężony utlenia fosfor, a sam redukuje się na tlenki azotu (p. str. 216).

Świecenie fosforu. — Fosfor biały łączy się z tlenem zwolna nawet w niskiej temperaturze i przy tem powolnem utlenianiu wydziela się charakterystyczne światło. Od tego zjawiska, zwanego fosforescencją, właśnie pierwiastek ten otrzymał swą nazwę (grec. *φῶς* = światło; *φορός* = niosący). Oczywista, energja chemiczna tej przemiany wyładowuje się tu częściowo w postaci energji promieniowania.

Że świecenie fosforu jest zjawiskiem, wywołanem przez utlenianie, o tem świadczy to, że fosfor bez obecności tlenu nie świeci. Najmniejsze ślady tlenu wystarczają, aby wywołać świecenie fosforu. Znamienną rzeczą jest, iż w czystym *O* niema świecenia poniżej 27°, natomiast jeśli ciśnienie tlenu przez rozcieńczenie azotem lub wypompowanie obniży się do $p = 200\ mm\ (Hg)$ — fosfor świeci. Do świecenia potrzeba tak małych ilości fosforu, że woda w której leżał fosfor i w której żadnemi odczynnikami obecności fosforu wykryć nie można, świeci w ciemności stosunkowo silnie.

Doświadczenia: — 1) Topliwość *P* żółtego najłatwiej okazać w probówce pod wodą, wstawiając probówkę do zlewki z wrzącą wodą.

1) Zapalność *P* żółtego. Rozpuścić kawałeczek fosforu $CS_2$, roztworem tym oblać rozpiętą na drucie ćwiartkę bibuły. Przez szybkie wachlowanie ulatnia się $CS_2$ a rozdrobniony *P* na bibule zapala się.

*Zastosowanie fosforu.* — Głównem zastosowaniem fosforu jest fabrykacja zapałek.

Jeśli pominiemy krzesiwko *Döbereinera* (p. str. 121), to pierwsze próby zastosowania zjawisk chemicznych do rozniecania ognia datują się od 1805 r. Te pierwsze zapałki, wynalezione wówczas w Paryżu przez *Chancela*, odbywały się jednak bez fosforu i składały się z drewienek o łebkach z gumy, siarki *S* i chloranu potasowego $KClO_3$. Drewienka takie zanurzano łebkami do stężonego kwasu $H_2SO_4$ a wybuchowy rozkład tworzącego się kwasu $HClO_3$ (p. str. 267) zapalał siarkę i następnie rozpłomieniał drewienko.

Zapałki te nie mogły się jednak rozpowszechnić i już w niewiele lat później, około 1833 r, pojawiają się zapałki fosforowe, których łebki zawierają prócz kleju, gumy, minji również i fosfor żółty. Główka zapałki składa się przeto w zasadzie z ciała łatwo zapalnego, jakiem jest fosfor żółty $P_4$ (ok. 5 %), oraz z ciał dostarczających tlenu do spalenia, jakiemi są np. minja $Pb_3O_4$, saletra $KNO_3$, braunsztyn, $MnO_2$ azotan ołowiu i t. d. — Ten ważny wynalazek przemysłowy ukazał się prawie jednocześnie i niezależnie w rozmaitych krajach. Zapałek z fosforem żółtym używa się dziś jeszcze, choć mają one wiele stron ujemnych. Ich zbyt łatwa zapalność przy wszelakiem potarciu grozi zawsze niebezpieczeństwem pożaru; ich fabrykacja jest zabójcza dla zatrudnionych robotników, gdyż operowanie z fosforem żółtym powoduje chroniczne zatrucie fosforowe, objawiające się gniciem i próchnieniem kości. To też w wielu państwach ustawą zabroniono wyrabiać zapałki z fosforem żółtym i wprowadzono przymusowo zapałki zwane szwedzkiemi.

W zapałkach szwedzkich (wynalezionych około 1868 r. przez *S. Lundströma* w Szwecji) łebek składa się z masy wybuchającej, np. chloranu potasu i siarczku antymonu, ale nie zawierającej fosforu, natomiast tektura do pocierania pokryta jest warstwą, zawierającą fosfor czerwony, który przy potarciu rozgrzewa się, a to powoduje wybuch reakcji na główce zapałki i rozpalanie się drewienka.

**2. Połączenia fosforu z wodorem.** — Znane są trzy wodorowe połączenia fosforu o składzie:

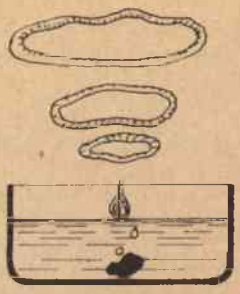
$PH_3$ — gazowy fosforowodór, trójwodorek fosforu.
$P_2H_4$ — ciekły fosforowodór, analog hydrazyny,
$P_4H_2$ — stały fosforowodór.

**Trójwodorek fosforu $PH_3$.** — Powstawanie. — Związek ten zwany inaczej fosforjakiem, nie tworzy się przez bezpośrednie połączenie gazowego wodoru z fosforem, powstaje jednak powoli od działania *H in statu nascendi*. W tym celu umieszcza się żółty *P* w kolbie, gdzie się wywiązuje *H* działaniem *Zn* na *HCl* i ogrzewa do 70°. Najłatwiej jednak otrzymać go z fosforków metali, np. $Ca_3P_2$ lub $Zn_3P_2$ przez rozkład wodą:

$$Ca_3P_2 + 6\,H.OH \longrightarrow 3\,Ca(OH)_2 + 2PH_3.$$

Jest to reakcja analogiczna do powstawania $NH_3$ z azotków metali, np. z $Mg_3N_2$ (p. str. 307). Ponieważ fosforek wapnia nie zawsze ma skład, odpowiadający wzorowi $Ca_3P_2$, tworzy się więc tu częściowo i ciekły fosforowodór (p. n.).

Doświadczenie. Jeżeli do miseczki z gorącą wodą (Rys. 100) wrzucimy kawałeczek $Ca_3P_2$, to powstający $PH_3$ zapala się w miarę wywiązywania, tworząc z $P_2O_5$ dym w postaci białych pierścieni.



Rys. 100. Wywiązywanie fosforjaku $PH_3$ działaniem $H_2O$ na $Ca_3P_2$.

*Własności.* — Fosforjak jest bezbarwnym gazem, o nieprzyjemnej woni zgniłych ryb, niezmiernie trującym. Za ogrzaniem dysocjuje. Przy spaleniu wytwarza oczywiście $H_2O$ i $P_2O_5$. W przeciwieństwie do amonjaku, w $H_2O$ rozpuszcza się tylko nieznacznie i nie tworzy z nią wodorotlenku fosfonu $(PH_4.OH)$. Z chlorowcowodorami natomiast łączy się bezpośrednio, tworząc połączenia fosforowe, gdzie *P* występuje już jako pierwiastek pięciowartościowy, np:

$$PH_3 + HJ \longrightarrow PH_4.J.$$

Grupa $PH_4$ — fosfonowa jest tu zupełnym analogiem grupy $NH_4$ — amonowej. Połączenia fosforowe niezmiernie łatwo dysocjują w wyższej temperaturze. Dlatego też np. $PH_4.Cl$ może być otrzymany dopiero przy oziębieniu mieszaniny gazów $PH_3$ i $HCl$ do kilkunastu stopni poniżej zera.

**Ciekły fosforowodór $P_2H_4$.** — Tworzy się obok $PH_3$ przy rozkładzie $Ca_3P_2$ przez wodę i łatwo może być oddzielony przez zgęszczenie wydobywającej się mieszaniny gazów w odpowiednim odbieralniku (p. Rys. 85. str. 282). Jest to ciecz wrząca w 57°. Z gęstości pary wypada dlań wzór drobinowy $P_2H_4$. W przeciwieństwie do hydrazyny $N_2H_4$, nie posiada już własności zasadowych. Na świetle rozpada się na gazowy $PH_3$ i stały $P_4H_2$.

**3. Połączenie fosforu z chlorowcami.** — Rozpatrzymy tu tylko połączenia *P* z chlorem, połączenia z bromem i jodem są bowiem zupełnie analogiczne. Znane są następujące:

$PF_3$ — gaz, $PCl_3$ — ciecz, $PBr_3$ — ciecz, $P_2J_4$ — stały,
$PF_5$ — gaz, $PCl_5$ — stały, $PBr_5$ — stały, $PJ_3$ — stały.

**Trójchlorek $PCl_3$ i pięciochlorek $PCl_5$** — powstają przy przepuszczaniu suchego *Cl* nad stopionym *P*, przyczem najpierw tworzy się $PCl_2$, poczem przy dalszem działaniu chloru $PCl_5$.

$$2\,P + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,PCl_3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$
$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$PCl_3$ — jest cieczą bezbarwną, ciężką, wrzącą w 76°, natomiast $PCl_5$ jest ciałem krystalicznem, które pod zwykłem ciśnieniem nie topi się, albowiem poniżej swego punktu topliwości (148°) osiąga już w 140° prężność pary $p = 760\,mm\ (Hg)$. Można go więc stopić tylko przy użyciu większego ciśnienia zewnętrznego, np. w zalutowanej rurze. Wtedy wykazuje $t_{top.} = 148°$. Podobnie zachowuje się np. „azbestowa“ odmiana $SO_3$ (p. str. 285). Ciała takie nie mogą więc pod zwykłem ciśnieniem wrzeć, lecz tylko sublimować. — Przykłady te nie są odosobnione.

Charakterystyczną reakcją obu tych chlorków jest ich zachowanie się wobec $H_2O$. Woda wypiera z nich kolejno atomy *Cl*, oddając na ich miejsce grupy hydroksylowe *OH*, np.

$$PCl_5 + H.OH \longrightarrow PO.Cl_3 + 2\,HCl$$
$$POCl_3 + 3\,H.OH \longrightarrow PO(OH)_3 + 3\,HCl$$

Najmniejsze ślady wilgoci wywołują tę reakcję. Stąd $PCl_3$ i $PCl_5$ dymią w powietrzu wilgotnem i muszą być przechowywane w szczelnie zamkniętych naczyniach.

*Uwaga.* — To hydrolityczne działanie wody na chlorki, bromki i t. d. jest wspólne wszystkim chlorowcowym połączeniom metaloidów (o czem była już mowa przy $S_2Cl_2$ str. 296). Natomiast połączenia chlorowców z typowemi metalami, np. *KBr*, $HgCl_2$ i t. d, nie wykazują tej reakcji. — Chlorowcowe połączenia pierwiastków, podobnie jak tlenki (p. str. 84 — 86), mogą przeto służyć do odróżnienia metali od metaloidów.

**4. Połączenia fosforu z tlenem oraz z tlenem i wodorem.** — Rozróżniamy tu połączenia trój- i pięciowartościowego fosforu: bezwodniki i odpowiadające im kwasy:

$P_2O_3$ — trójtlenek fosforu, $H_3PO_3$ — kw. fosforawy,
$P_2O_5$ — pięciotlenek fosforu, $H_3PO_4$ — kw. fosforowy.

**Bezwodnik fosforowy $P_2O_5$.** — Przez spalanie fosforu w powietrzu lub w tlenie tworzy się ciało o wzorze $P_2O_5$, pięciotlenek fosforu, czyli bezwodnik kwasu fosforowego, albo bezwodnik fosforowy. Jest to biała, sypka masa, z wyglądu podobna do mąki; pod zwykłem ciśnieniem się nie topi; sublimuje się w temperaturze czerwonego żaru. Bezwodnik fosforowy nadzwyczaj gwałtownie łączy się z wodą i dlatego służy do osuszania gazów i odciągania wody z innych związków chemicznych.

Drobina bezwodnika $P_2O_5$ może przyłączyć jedną, dwie lub trzy drobiny wody i tworzy wtedy kwasy, zwane wogóle fosforowemi, mianowicie:

$$P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HPO_3 \quad \text{— kw. metafosforowy,}$$
$$P_2O_5 + 2\,H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7 \quad \text{— kw. pirofosforowy,}$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_4 \quad \text{— kw. ortofosforowy.}$$

**Kwas ortofosforowy $H_3PO_4$.** — Przez rozpuszczenie bezwodnika $P_2O_5$ w wodzie powstaje roztwór, który na świeżo odparowany do suchości daje ciało stałe, szkliste — kw. metafosforowy $HPO_3$. — Gdy jednak roztwór postoi dni parę, lub będzie gotowany czas jakiś z małym dodatkiem rozc. kwasu $HNO_3$, którego jony $H'$ działają tu katalitycznie, wtedy pod odparowaniu do suchości otrzymuje się krystaliczny kw. ortofosforowy $H_3PO_4$.

Jest to ciało krystaliczne, bezbarwne o $t_{top.} = 42^0$. Za ogrzaniem do $t$ ok 250° traci stopniowo drobiny wody i daje kolejno: kw. pirofosforowy $H_4P_2O_7$ i metafosforowy $HPO_3$.

$$2\,H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + H_4P_2O_7 \quad \text{— kw. pirofosforowy,}$$
$$H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + HPO_3 \quad \text{— kw. metafosforowy.}$$

W wodzie $H_3PO_4$ rozpuszcza się w każdym stosunku, tworząc roztwory kwaśne. Jest to kwas dość słaby, to znaczy w małej mierze zdysocjowany na jony (p. Tab. XII, str. 193), słabszy np. od kw. siarkowego. Jest kwasem trójzasadowym, ponieważ tworzyć może trzy typy soli: pierwszorzędne, drugo- i trzeciorzędne fosforany, np:

$$Ca.(H_2PO_4) \qquad Ca.HPO_4 \qquad Ca_3.(PO_4)_2.$$

**Kwas pirofosforowy $H_4P_2O_7$.** — Ogrzewając fosforan dwusodowy, zamieniamy go na pirofosforan sodowy:

$$2\,Na_2.HPO_4 \rightleftarrows H_2O + Na_4P_2O_7$$

Działaniem silnych kwasów na tę sól otrzymać można sam kwas pirofosforowy $H_4P_2O_7$. Jest to kwas czterozasadowy. Z biegiem czasu

w roztworze przyłącza on drobiny wody i zamienia się na roztwór zwykłego kw. ortofosforowego. Kwas $H_4P_2O_7$ wytwarza sole dwu- i czterometaliczne, np: $Na_2.H_2P_2O_7$ lub $Na_4.P_2O_7$.

**Kwas metafosforowy $HPO_3$** — powstaje, jak podano przy kw. fosforowym, przez częściowe odwodnienie tegoż w postaci szklistej masy. Apteczne *acidum phosphoricum glaciale* jest właśnie kwasem metafosforowym. Sam kwas, jako też i sole, w roztworach przechodzą powoli w drobiny ortofosforowe, np:

$$NaPO_3 + H_2O \longrightarrow Na.H_2PO_4.$$

Analogiczna przemiana odbywa się w stanie stopionym, jak to ma miejsce przy rozpuszczaniu tlenków ciężkich metali np. tlenku $CuO$ w t. zw. „perle fosforowej“, np:

$$NaPO_3 + CuO \longrightarrow NaCuPO_4.$$

Reakcja ta ma częste zastosowanie w chemji analitycznej i służy do wyróżnienia różnych metali wskutek charakterystycznych zabarwień, które się wytwarzają w stopionym $NaPO_3$ w postaci kulki o odpowiednim tlenkiem. Tlenek $CuO$ np. daje „perłę fosforową“ zabarwioną na niebiesko, $FeO$ — na zielono i t. d.

**Bezwodnik $P_2O_3$.** — Otrzymuje się przez spalenie $P$ w niedostatecznym dostępie powietrza. — Jest to ciało stałe, $t_{top.} = 22{\cdot}5^0$, wrzące w $173^0$. Jako ciało lotne może być łatwo oddystylowane (lecz nie w atmosferze powietrza) od jednocześnie częściowo tworzącego się $P_2O_5$. Gęstość jego pary w niższych temperaturach nie odpowiada wzorowi $P_2O_3$, lecz wzorowi $P_4O_6$. (Por. asocjację drobin $NO_2$ na $N_2O_4$).

**Kwas fosforawy $H_3PO_3$** — powstaje działaniem wody na trójchlorek fosforu (p. wyżej). Po odparowaniu nadmiaru wody pozostaje ciało o wzorze $H_3PO_3$, o wyglądzie szklistym, które się topi w $74^0$. Kwas fosforawy, mimo trzech atomów $H$ w drobinie, jest kwasem dwuzasadowym, gdyż tylko dwa atomy $H$ zastąpić tu można atomami metalu; natomiast trzeci wodór posiada odmienne cechy i w zwykłych warunkach własności kwasowych nie okazuje. Możemy to zachowanie się wyrazić, pisząc np. wzór kwasu fosforowego w postaci $H_2.HPO_3$, gdyż przyjęto tylko wodory kwasowe pisać zawsze na początku wzoru danego kwasu i oddzielać je kropką.

Kwas fosforawy przez ogrzewanie rozkłada się w ten sposób, że część jego utlenia się kosztem drugiej części na kwas fosforowy, podczas gdy ta druga część redukuje się przytem aż do fosforowodoru:

$$4\,H_3PO_3 \longrightarrow 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Roztwory kwasu fosforawego są silnym środkiem redukującym i od wielu ciał mogą odbierać tlen lub chlorowce, wydzielając wolne pierwiastki. np. wydzielają metaliczne srebro $Ag$ i rtęć $Hg$ z roztworów soli srebra i rtęci.

*Wykrycie anjonów różnych kwasów fosforowych* w roztworach. — Działaniem $AgNO_3.aq$ — roztwory ortofosforanów dają żółty osad $Ag_3PO_4$, pirofosforanów — biały $Ag_4P_2O_7$. — Wolny kw. $HPO_3$, w przeciwieństwie do reszty tych kwasów, ścina — „koaguluje“ klarowne białko. — Charakterystyczna dla jonów $PO_4'''$ jest reakcja z mieszaniną magnezową ($MgSO_4$, $NH_4Cl$, $NH_3$), wytwarzającą krystaliczny osad: $MgNH_4PO_4.H_2O$.

**5. Hydroliza w roztworach.** — Roztwory fosforanów pierwszorzędnych, np. jednometaliczny $Na.H_2PO_4$, reagują kwaśno, dowodzi to, że ich anjon $HPO_4'$ ulega dalszej dysocjacji elektrolitycznej: $H_2PO_4' \longrightarrow H^{\cdot} + HPO_4''$ i odszczepia jon $H^{\cdot}$. Natomiast roztwory fosforanów dwumetalicznych, np. $Na_2.HPO_4$, reagują słabo alkalicznie. Przyczyna tych zjawisk tkwi: — 1) w trzystopniowej dysocjacji elektrolitycznej drobin kw. ortofosforowego $H_3PO_4$:

$$H_3PO_4 \longrightarrow H^{\cdot} + H_2PO_4' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$H_2PO_4' \longrightarrow H^{\cdot} + HPO_4'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$HPO_4'' \longrightarrow H^{\cdot} + PO_4''' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

z których pierwsza tylko jest wybitna, a ostatnia znikomo mała, i — 2) w oddziaływaniu na stan tych jonowych równowag jonów, pochodzących z dysocjacji drobin wody $H.OH$, także choć w minimalnym stopniu zdysocjonowanej na $H^{\cdot}$ i $OH'$ (p. Tab. XII, str. 193).

Jon dwuwartościowy $HPO_4''$, odszczepiany w wielkiej ilości w roztworach soli typu $Na.HPO_4$, jako czynnik równowagi (2) odpowiednio do bardzo małej tu wartości stałej $K_2$:

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}].[HPO_4'']}{[H_2PO_4']}$$

nie może w nadmiarze istnieć w roztworze, musi przeto z jonem $H^{\cdot}$, pochodzącym z drobin wody $H.OH$, łączyć się na trwalszy od siebie jon $H_2PO_4'$. W roztworze będzie więc wytwarzać się nadmiar pozostałych z drobin wody jonów $OH'$, przeto roztwór oddziaływać będzie zasadowo. To samo, tylko jeszcze w większej mierze, wystąpić musi w roztworach soli typu $Na_3.PO_4$, albowiem wartość stałej równowagi $K_3$ dla (3) stopnia dysocjacji drobin $H_3PO_4$ jest jeszcze mniejsza.

Podobnie jak fosforany, zachowują się w rozczynach wodnych sole wielu innych słabych kwasów, jak o tem wzmiankowaliśmy np. przy kw. $H_2S$. — Analogiczne też zjawisko występuje w roztworach soli, złożonych z anjonów mocnych kwasów, lecz słabych zasad. Tak np. $FeCl_3$ reaguje kwaśno, to znaczy w roztworze wytwarza się nadmiar jonów $H^{\cdot}$, albowiem katjon $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wobec anjonów $OH'$ pochodzących z wody $H.OH$, stosownie do swej znikomo małej trwałości, przechodzi stopniowo w $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$, $Fe(OH)_2^{\cdot}$ i wreszcie w $Fe(OH)_3$, pozostają zaś wolne jony $H^{\cdot}$ i $Cl'$.

Ogólnie więc przewidywać należy, że sole mocnych kwasów ze słabemi zasadami muszą oddziaływać w roztworach wodnych — kwaśno, silnych zaś zasad ze słabemi kwasami — zasadowo. Wreszcie sole słabych kwasów i słabych zasad działaniem wody powinny być całkowicie rozłożone na niezdysocjowany kwas i niezdysocjowaną zasadę. Tak jest istotnie.

**6. Roztwarzanie nierozpuszczalnych soli w kwasach.** — Tylko fosforany potasowców są rozpuszczalne w wodzie. Fosforany zaś innych metali, np. $Ca_3(PO_4)_2$, są nierozpuszczalne, natomiast roztwarzają się we wszystkich kwasach, mocniejszych od kw. fosforowego, np. w kwasie $HNO_3$, $HCl$ i t. d.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6\,HCl \longrightarrow 3\,CaCl_2 + 2\,H_3PO_4$$
$$Ca.(HPO_4) + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_3PO_4.$$

Przyczynę tego ogólnego zjawiska wyjaśnia nam również teorja dysocjacji elektrolitycznej. Każde ciało stałe, nawet takie, które w praktyce nazywamy nierozpuszczalnem (np. kreda, fosforan wapniowy), w pewnym drobnym stopniu w wodzie się rozpuszcza. Taki niezmiernie rozcieńczony roztwór soli jest już prawie zupełnie zdysocjowany na jony. Roztwór więc $CaHPO_4$ zawiera jony $Ca^{\cdot\cdot}$ i $HPO_4''$, które muszą być w równowadze z ich macierzystemi drobinami $CaHPO_4$, znajdującemi się w minimalnej ilości w roztworze:

$$Ca.HPO_4 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + HPO_4''.$$

Ciało stałe nie może się więc dalej rozpuszczać, o ile nie usuniemy przynajmniej jednego rodzaju jonów: albo $Ca^{\cdot\cdot}$, albo $HPO_4''$. Zawsze w tych razach łatwo usunąć możemy anjony kwasowe, w tym przypadku $HPO_4''$. Mianowicie, gdy dodamy mocnego kwasu np. $HCl$, tem samem wprowadzamy dużo jonów $H^{\cdot}$, które z jonami $HPO_4''$ tworzą przeważnie niezdysocjowany kwas $H_3PO_4$ w myśl równowagi:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + HPO_4'',$$

a przeto nowe ilości stałego fosforanu wapniowego mogą się roztworzyć. — Analogicznie tłumaczy się w kwasach roztwarzalność wielu innych soli, nierozpuszczalnych w wodzie.

## 2. Arsen.

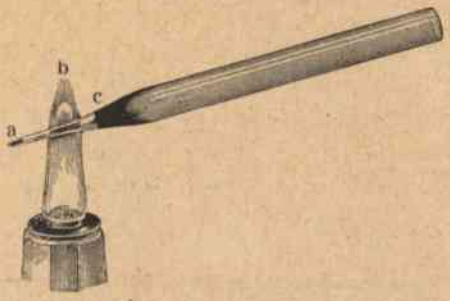
**1. Arsen jako pierwiastek** (*Arsenium* $As = 75$). — Arsen jest pierwiastkiem trój- i pięciowartościowym, odkrytym już w XIII w. przez *Alberta Wielkiego*. W stanie rodzimym w przyrodzie znajduje się w małych ilościach, natomiast pospolity jest w połączeniach z metalami oraz z siarką. Najpospolitsze minerały, zawierające arsen: realgar $As_2S_2$, aurypigment $As_2S_3$ i arsenopiryt $FeAs_2S_2$.

Te połączenia siarkowe, prażone na powietrzu, zamieniają się bardzo łatwo na bezwodnik arsenawy $As_2O_3$, skąd przez redukcję węglem otrzymać można wolny arsen według równania:

$$As_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 3\,CO + As_2.$$

Doświadczenie. — Do rurki ze szkła trudnotopnego (Rys. 101), zwężonej i zalutowanej na jednym końcu *a*, wsypujemy nieco arszeniku $As_2O_3$, a następnie wrzucamy kawałeczek węgla poczem ogrzewamy rurkę w płomieniu *b*. Para arszeniku, przechodząc nad rozżarzonym węglem, redukuje się na arsen *As*, który osiada w miejscu zimniejszem na ścianach rurki *c* w postaci zwierciadła metalicznego.

*Własności.* — Arsen jest znany w kilku postaciach allotropowych, z których nie wszystkie jeszcze dokładnie zbadano:



Rys. 101. Arszenik $As_2O_3$, redukowany węglem, wydziela metaliczny *As*, w postaci zwierciadła.

1) Arsen krystaliczny, regularny, żółty, rozpuszczalny w dwusiarczku węgla. Otrzymać go można przez szybkie i silne oziębienie pary arsenowej. Utlenia się łatwo na powietrzu z nieznacznem świeceniem, a więc we własnościach podobny jest do fosforu żółtego.

2) Arsen bezpostaciowy, zwykły, czarny lub szary, ma *c. wł.* = ok. 4·7 *g*.

3) Arsen krystaliczny, romboedryczny, o metalicznym połysku, stalowo-szary, *c. wł.* = 5·7 *g*, otrzymuje się przez stopienie arsenu pod ciśnieniem. Arsen krystaliczny w zwykłej temp. na powietrzu się nie utlenia.

Przez ogrzanie pod zwykłem ciśnieniem żadna z odmian arsenu się nie topi, lecz odrazu sublimuje, tworząc parę o barwie brunatnożółtej i o silnej woni czosnkowej. — Zarówno arsen, jak i jego połączenia, są bardzo silną trucizną.

Ciężar drobinowy pary arsenu. — W temp. ok. 900° drobina arsenu, jak wynika z gęstości jego pary, jest czteroatomowa $As_4$. Ok. 1600° gęstość pary zmniejsza się dwukrotnie, co tak jak u fosforu tłumaczymy dysocjacją drobin czteroatomowych $As_4$ na dwuatomowe $As_2$:

$$As_4 \rightleftarrows 2\,As_2.$$

**2. Połączenie arsenu z wodorem.** — Analogicznie jak u azotu i fosforu mamy tu połączenie $AsH_3$.

**Arsenowodór $AsH_3$.** — *Powstawanie.* — Wodór *in statu nascendi* działa na wszystkie połączenia arsenu redukująco i wytwarza arsenowodór $AsH_3$. Tak otrzymany arsenowodór jest jednak zanieczyszczony znaczną ilością tworzącego się jednocześnie wodoru. Chemicznie czysty $AsH_3$ otrzymuje się działaniem $HCl$ na arsenek cynku (stop: $As$ z $Zn$ w stosunku wymaganym przez wzór $Zn_3As_2$), podobnie jak $PH_3$ z $Ca_3P_2$, w myśl wzoru:

$$Zn_3As_2 + 6\,HCl = 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2.$$

*Własności.* — Arsenowodór $AsH_3$ jest gazem bezbarwnym o czosnkowej woni, prawie trzy razy od powietrza cięższym, w wodzie rozpuszcza się bardzo mało, skrapla się łatwo i wrze pod zwykłem ciśnieniem w $t = -55^0$. Zapalony pali się, tworząc wodę i bezwodnik arsenawy. Jeżeli przez płomień arsenowodoru przeciągać będziemy chłodną płytkę porcelanową, arsen z arsenowodoru, w braku dostatecznego dostępu tlenu, nie może się spalić i występuje na płytce w postaci czarnej plamy metalicznej. Za ogrzaniem drobina $AsH_3$ ulega dysocjacji częściowej, a w temp. kilkuset stopni zupełnie rozkłada się na arsen i wodór (p. n. próba *Marsha*):

$$AsH_3 \rightleftarrows As + 3\,H$$

W przeciwieństwie do $NH_3$ i $PH_3$ arsenowodór $AsH_3$ nie wykazuje już własności zasadowych i nie łączy się przeto bezpośrednio z chlorowcowodorami.

**3. Połączenia arsenu z chlorowcami.** — Pięciochlorowcowe połączenia arsenu, np. $AsCl_5$, $AsBr_5$, są nietrwałe. Jedynie trójchlorowcowe związki należą do trwałych:

| | |
|---|---|
| $AsF_3$ — ciecz, | $AsBr_3$ — ciało stałe, |
| $AsCl_3$ — ciecz, | $AsJ_3$ — ciało stałe. |

**Trójchlorek arsenu $AsCl_3$.** — Bezpośrednie łączenie się $As$ z $Cl$ jest reakcją gwałtowną, przebiegającą samorzutnie (p. w. str. 168). $AsCl_3$ powstaje również działaniem stęż. $HCl.aq$ na arszenik $As_2O_3$:

$$As_2O_3 + 6\,HCl \rightleftarrows 2\,AsCl_3\,(\uparrow) + 3\,H_2O.$$

Jako związek lotny może być łatwo oddystylowany ($\uparrow$). Nadmiar $HCl$ jest tu konieczny, w przeciwnym bowiem razie nadmiar wody spowodowaćby musiał częściową przynajmniej hydrolizę wytwarzających się drobin $AsCl_3$. Jest to dowodem, że arsen w połączeniach z chlorowcami, podobnie jak $N$ i $P$, posiada charakter metaloidu (p. w. str. 333).

**4. Połączenia arsenu z tlenem.** — Arsen tworzy dwa połączenia tlenowe: $As_2O_3$ i $As_2O_5$.

**Trójtlenek $As_2O_3$**, czyli arszenik, tworzy się przez spalenie metalicznego arsenu w powietrzu, powstaje przeto zawsze przy prażeniu rud, zawierających połączenia arsenu, i jako pył („mąka arszenikowa") gromadzi się w przewodach fabrycznych. Jest ciałem dwupostaciowem. Arszenik bezpostaciowy o *c. wł.* = 3·7 *g* jest szklisty i przeźroczysty. Bryłki arszeniku szklistego z biegiem czasu mętnieją i przybierają wskutek tworzenia się kryształów pozór porcelany. Duże kryształy otrzymać można przez sublimację lub powolną krystalizację z roztworu. Pod zwykłem ciśnieniem arszenik, tak jak i arsen, nie topi się, lecz odrazu sublimuje. Pod zwiększonem ciśnieniem topi się ok. 200° i po oziębieniu szklisto zastyga.

Arszenik rozpuszcza się w wodzie mało, przytem rozpuszczanie odbywa się niezmiernie wolno, lecz bardzo niewielka obecność jonów $H'$ znacznie je przyśpiesza. Nasycony roztwór arszeniku zawiera w temperaturze 25° około 2% arszeniku $As_2O_3$.

Wodny rozczyn arszeniku reaguje słabo kwaśno, to znaczy zawiera nieco jonów wodorowych. Że zaś w skład arszeniku nie wchodzi wodór, musiało więc przy rozpuszczaniu $As_2O_3$ zajść przyłączenie drobin wody, tj. hydratacja. Te wodniki arszeniku — kwasy arsenawe — odpowiadają pospolicie kwasowi $H_3AsO_3$, a więc:

$$As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3.$$

W nadmiarze stężonego kwasu solnego arszenik roztwarza się w ilościach większych wskutek częściowego tworzenia $AsCl_3$ (p. w.). Jeżeli nasycony na gorąco roztwór arszeniku w kw. $HCl$ szybko oziębimy, część arszeniku wykrystalizuje się w drobnych ośmiościanach, przyczem w ciemności obserwować można iskrzące świecenie. (Doświadczenie!).

W małych ilościach arszenik ma znaczenie lecznicze, w większych jest silnie trujący. Przez systematyczne, stopniowe zażywanie arszeniku organizm ludzki i zwierzęcy może przyzwyczaić się do dość znacznych dawek tego ciała i znosić je bez szkody, a nawet niekiedy z pożytkiem dla siebie.

**Kwas arsenowy $H_3AsO_4$.** — Przez utlenianie arszeniku, np. stężonym kwasem azotowym, otrzymać można kw. arsenowy o składzie $H_3AsO_4$ w postaci białych, łatwo rozpływających się (hygroskopijnych) kryształów. Kwas arsenowy jest w zachowaniu chemicznem zupełnie analogiczny do kwasu ortofosforowego $H_3PO_4$. Sole obu tych kwasów są izomorficzne, co pozwala oznaczyć ciężar atomowy arsenu.

**Bezwodnik arsenowy $As_2O_5$.** — Przez ostrożne ogrzewanie kwasu arsenowego można zeń wydzielić drobiny wody i otrzymać bezwodnik arsenowy:

$$2\,H_3AsO_4 \longrightarrow 3\,H_2O + As_2O_5.$$

Jest to ciało białe krystaliczne, które w obecności wody znowu zwolna zamienia się na kwas arsenowy. Bezwodnik arsenowy $As_2O_5$ przy dalszem prażeniu utraca 2 atomy tlenu i zamienia się na $As_2O_3$:

$$As_2O_5 \longrightarrow As_2O_3 + O_2.$$

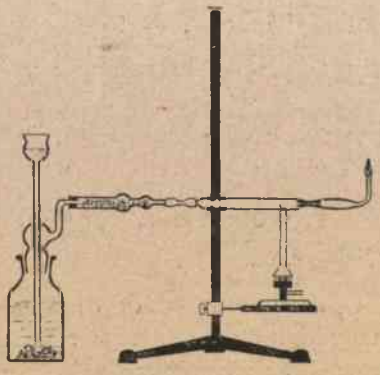
**5. Połączenia arsenu z siarką.** — Pospolite są następujące siarczki: $As_2S_3$ i $As_2S_5$.

**Siarczki arsenu $As_2S_3$ i $As_2S_5$** — powstają działaniem siarkowodoru na roztwory kwasu arsenawego i arsenowego:

$$2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\,H_2O$$
$$2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S \longrightarrow As_2S_5 + 8\,H_2O.$$

Są to ciała żółte, nierozpuszczalne w wodzie i nie roztwarzające się w kwasach. — Trójsiarczek $As_2S_3$ — zarówno naturalny jak i sztuczny — aurypigment ma zastosowanie jako żółta farba malarska. Istniejący w przyrodzie siarczek $As_2S_2$ realgar daje również cenioną farbę czerwoną.

*Wykrycie arsenu.* — 1) Próba *Marsha*. Jeżeli mieszaninę wodoru z arsonowodorem $AsH_3$ (mieszanina ta wydziela się również, gdy wodór *in statu nascendi* działa np. na posiekane trzewia zwierzęcia, otrutego związkiem arsenu) — przepuszczać będziemy przez rurkę szklaną, zaopatrzoną w rozszerzenia i zwężenia (Rys. 102), i roszerzenia te ogrzejemy lampką gazową, to na miejscach zwężonych będzie osiadał czysty arsen *As* w postaci czarnej, metalicznej, zwierciadlanej obwódki (zwierciadło arsenowe). Ta bardzo czuła reakcja jest ważna, gdyż służy do wykrywania połączeń arsenu. Używa się jej często w analizach sądowych.



Rys. 102. Próba Marsha na arsen: gazowy $AsH_3$, powstający z $As_2O_5$ działaniem atomowego $H$, wydziela metal $As$ za ogrzaniem.

2) Siarkosole. — Roztwory soli arsenu po zakwaszeniu dają z siarkowodorem żółte osady siarczków, rozpuszczalne w siarczkach

alkalicznych, a także w siarczku amonowym $(NH_4)_2S$, wskutek wytworzenia się siarkosoli, np:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4.$$

## 3. Antymon.

**1. Antymon jako pierwiastek** *(Stibium Sb* = 121·8). — Odkryty na początku XVI-go w. przez *Basiliusa Valentinusa,* tak samo jak arsen występuje w przyrodzie przeważnie w połączeniu z siarką, jaką minerał antymonit $Sb_2S_3$ (Węgry, Japonja). — Może być otrzymany: — 1) z antymonitu $Sb_2S_3$ bądź wprost działaniem metalicznego żelaza *Fe* przez ogrzewanie:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe = 3\,FeS + 2\,Sb,$$

— 2) bądź też przez zmianę antymonitu prażeniem na tlenek $Sb_2O_3$ i redukcję tego tlenku węglem *C*, według wzorów:

$$2\,Sb_2S_3 + 9\,O_2 = 2\,Sb_2O_3 + 6\,SO_2$$
$$2\,Sb_2O_3 + 6\,C = 4\,Sb + 6\,CO.$$

*Własności.* — Antymon ma pod względem fizycznym cechy już wyraźnie metaliczne; rozpatruje się go jednak zwykle przy metaloidach ze względu na wybitne jeszcze podobieństwo do arsenu i ze względu na to, że jego tlenki mają charakter kwasowy raczej, niż zasadowy, a chlorowcowe pochodne, np. $SbCl_3$, ulegają hydrolizie.

Znany jest, podobnie jak arsen i fosfor, w kilku postaciach allotropowych: — 1) Antymon żółty jest podobny do żółtej modyfikacji arsenu. — 2) Antymon krystaliczny, zwykły, jasnoszary, o wyglądzie metalicznym, *c. wł.* = 6·7. Jest bardzo kruchy i daje się łatwo proszkować w moździerzu. Topi się w 630°, a ulatnia się w jeszcze wyższych temp. około 1440°. Ma zastosowanie jako stop z *Pb* i *Sn* do odlewania czcionek.

**2. Połączenia antymonu.** — Podobnie jak *P* i *As*, antymon występuje jako pierwiastek trój- i pięciowartościowy.

**Antymonowodór $SbH_3$** — Wodór *in statu nascendi* redukuje związki antymonu i tworzy antymonowodór, gaz bezbarwny, w wodzie nierozpuszczalny, przeszło 4 razy od powietrza cięższy, który w obecności tlenu powietrza i wilgoci rozkłada się już w temperaturze zwykłej. Ogrzany dysocjuje jeszcze bardziej niż $AsH_3$, według równania:

$$SbH_3 \rightleftarrows Sb + 3\,H.$$

**Tlenki i kwasy antymonu.** — Z tlenem antymon tworzy bezwodniki $Sb_2O_3$ i $Sb_2O_5$, oraz — po przyłączeniu mniejszej lub większej liczby drobin wody — wodorotlenki. Tlenki antymonu są bardzo słabemi bezwodnikami kwasowemi, które tworzyć mogą kwasy analogiczne do kwasów fosforu, a więc kwasy:

$$Sb_2O_5 + H_2O = 2\,H\,Sb\,O_3 \quad \text{— metaantymonowy,}$$
$$Sb_2O_5 + 2\,H_2O = H_4Sb_2O_7 \quad \text{— piroantymonowy,}$$
$$Sb_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3Sb\,O_4 \quad \text{— ortoantymonowy.}$$

Kwasy te są to ciała stałe, bezbarwne, w wodzie nierozpuszczalne. Najpospoliciej tworzą się sole kwasu metaantymonowego przez działanie silnych zasad na $Sb_2O_5$, np:

$$Sb_2O_5 + 2\,KOH = 2\,KSbO_3 + H_2O.$$

Wobec silnych kwasów wodorotlenki antymonu zachowują się jednak również jako wodorotlenki zasadowe: np. z kw. siarkowym lub azotowym $Sb(OH)_3$ tworzy odpowiednie sole antymonawe:

$$Sb(OH)_3 + 3\,HNO_3 = Sb(NO_3)_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,Sb(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

**Chlorki antymonu.** — Działaniem chloru na antymon lub działaniem stężonego kwasu solnego na połączenia antymonu powstają: **trójchlorek $SbCl_3$** czyli chlorek antymonawy i **pięciochlorek $SbCl_5$** chlorek antymonowy. — Chlorek $SbCl_3$ jest ciałem białem, krystalicznem, o $t_{top.} = 73^0$. — $SbCl_5$ jest cieczą wrzącą w $170^0$. Oba te ciała rozkładają się natychmiast pod działaniem wody, dając rozmaitego składu tlenochlorki antymonu i kwas solny, np:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2\,HCl.$$

*Wykrycie antymonu.* — Za działanie siarkowodoru $H_2S$ na związki antymonu powstają siarczki antymonu, np:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3\,(\downarrow) + 6\,HCl.$$

Osady żółto-pomarańczowe; również jak siarczki arsenu, są roztwarzalne w siarczku amonowym, nieroztwarzalne w kwasach.

## 4. Bizmut.

**1. Bizmut jako pierwiastek** (*Bismutum* $Bi = 209$). — Pierwiastek ten jest pod wielu względami analogiczny do antymonu, tylko o wybitniejszych jeszcze własnościach metalicznych. W przyrodzie znajduje się bądź rodzimy, bądź też jako siarczek $Bi_2S_3$.

Z siarczku bizmutawego otrzymuje się bizmut, tak jak antymon, przez zamianę na tlenek i redukcję węglem (p. w. str. 342).

*Własności.* — Bizmut jest ciałem kruchem, o połysku różowoszarym, *c. wł.* = 9·8 *g*. Topi się w 271°, wrze ok. 1500°. W temp. ok. 1600° drobina jego pary ma skład $Bi_2$.

Stopy bizmutu z innemi łatwo topnemi metalami, np. cyną, ołowiem, topią się już poniżej 100°. — Np. aljaż *Wooda* o składzie: 4 *cz. Bi*, 2 *cz. Pb*, 1 *cz. Sn*, 1 *cz. Cd*, topi się w 60·5°. — Stop *Rosego*, o składzie: 2 *cz. Bi*, 1 *cz. Pb*, 1 *cz. Sn*, topi się w 93·7°.

**2. Połączenia bizmutu.** — Bizmut w związkach swych występuje prawie wyłącznie jako pierwiastek trójwartościowy. Z wodorem nie tworzy połączeń, już antymonowodór bowiem, jak widzieliśmy, jest związkiem bardzo nietrwałym.

**Tlenek $Bi_2O_3$ i sole bizmutu.** — Z tlenem bizmut tworzy $Bi_2O_3$, który nie ma już własności bezwodnika kwasowego i jest wyłącznie słabą zasadą. Zarówno bizmut jak i tlenek bizmutu roztwarzają się w stężonych kwasach, tworząc np. chlorek bizmutu $BiCl_3$, azotan bizmutu $Bi(NO_3)_3$ i t. d. Sole bizmutu, jako sole bardzo słabej zasady, pod działaniem nadmiaru wody ulegają hydrolizie (p. str. 336), tworząc osady soli zasadowych, np:

$$BiCl_3 + 2\,H.OH \rightleftarrows 2\,HCl + Bi(OH)_2Cl \left\{ \begin{matrix} BiOCl \\ H_2O. \end{matrix} \right.$$

**Sole zasadowe.** — Solami zasadowemi nazywamy więc wogóle takie związki, jak np. $Bi(OH)_2NO_3$, gdzie z atomem metalu połączone są zarazem grupy wodorotlenowe *(OH)* i resztki kwasowe, np. $(NO_3)$. Związki takie mają jednocześnie własności soli i zasady. Tak samo jak sole kwaśne (p. w. str. 258, 280 i. n.) pochodzić mogą tylko od kwasów wielozasadowych, tak też i sole zasadowe powstać mogą tylko z zasad dwu- lub wielowodorotlenowych, jak to uzmysławiają wzory zasadowych azotanów bizmutu:

| $Bi(OH)_3$ | $Bi(OH)_2(NO_3)$ | $Bi(NO_3)_3$ |
|---|---|---|
| wodorotlenek bizmutawy | | azotan bizmutawy |
| | $Bi(OH)(NO_3)_2$ | |
| | zasadowe azotany bizmutu | |

Sole zasadowe są przeważnie w wodzie nierozpuszczalne. Roztwarzają się natomiast łatwo w kwasach, gdyż reakcje:

$$Bi(OH)_2NO_3 + 2\,HNO_3 \rightleftarrows Bi(NO_3)_3 + 2\,H.OH$$
$$BiOCl + 2\,H.Cl \rightleftarrows BiCl_3 + H.OH$$

są typowym przykładem wymiany odwracalnej. Gdy do chlorku bizmutawego dolejemy nadmiar wody, opada natychmiast krystaliczny osad soli zasadowej, naodwrót za dodaniem kwasu osad się roztwarza i zamienia się na sól obojętną (Doświadczenie!).

*Magisterium bismuthi*, zasadowy azotan bizmutu o składzie $Bi(OH)_2NO_3$ ma zastosowanie jako środek leczniczy w chorobach przewodu pokarmowego.

**Trójsiarczek bizmutu $Bi_2S_3$.** — Z siarką bizmut tworzy bezpośrednio połączenie $Bi_2S_3$, które powstaje też i na drodze „mokrej“ działaniem $H_2S$ na roztwory soli *Bi*, np:

$$2\ BiCl_3 + 3\ H_2S \longrightarrow Bi_2S_3\ (\downarrow) + 6\ HCl$$

jako czarny osad, roztwarzalny w nadmiarze kw. *HCl*, a nieroztwarzalny w siarczku amonu, czem się różni od $As_2S_3$ i $Sb_2S_5$.

*Wykrycie bizmutu.* — Do roztworu soli bizmutowej dodajemy nadmiar wody. Powstały biały osad za dodaniem nadmiaru kwasu rozpuszcza się z powrotem. (Dlaczego?)

**Przegląd grupy azotowców.** — Własności fizyczne pierwiastków zmieniają się i tu wraz z ciężarem atomowym.

Również systematyczna prawidłowość daje się dostrzec we własnościach chemicznych. Podczas gdy amonjak $NH_3$ jest związkiem trwałym o charakterze zasadowym, antymonowodór $SbH_3$ jest już zupełnie nietrwały i własności zasadowych nie posiada, a analogicznego połączenia bizmutu, tj. $(BiH_3)$, już wcale niema. Tlenki azotu i fosforu mają wybitne własności kwasowe, np. $N_2O_5$, $P_2O_3$, lub są związkami obojętnemi, np. *NO*, tlenki antymonu i bizmutu natomiast zbiżają się już do tlenków metalicznych: posiadają bowiem własności zasadowe, a bezwodnikami kwasowemi są już tylko w bardzo słabym stopniu. Arsen stoi w tej mierze na pośredniem miejscu.

**Tab. XXIII. — Stałe fizyczne azotowców.**

| Pierwiastek | *N* | *P* | *As* | *Sb* | *Bi* |
|---|---|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . | 14·008 | 31·04 | 74·96 | 121·8 | 209 |
| Ciężar gatunkowy . | 0·88 | 1·8—2·4 | 4·7—5·7 | 6·7 | 9·8 |
| Temp. topnienia . . | —211° | 44° | 817° | ok. 630° | 271° |
| Temp. wrzenia . . | —196° | 280·5° | 630° | 1440° | ok.1500° |
| Barwa . . . . . | bezbarw. | żółty, czerw. | żółty, szary | metal.-szary | metal.-szar |

XXII.

# Węgiel i połączenia węgla.

Węgiel i krzem (p. n.) są to dwa metaloidy czterowartościowe ogromnie rozposzechnione w przyrodzie. W swych bardzo licznych i rozmaitych połączeniach mineralnych pierwiastki te stanowią razem ok. 75% całego materjału skorupy ziemskiej (p. Tab. I, str. 9). Połączenia węgla są podstawą życia organicznego na ziemi.

## 1. Węgiel.

W przyrodzie węgiel znajduje się zarówno w postaci połączeń, jako też w postaci rodzimej.

**1. Węgle naturalne.** — Rozmaite rodzaje węgla, które znajdujemy w przyrodzie (torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt), nie są czystym pierwiastkiem węglem, lecz zawierają, oprócz przypadkowych domieszek (piryt, piasek i. t. d.), niezmienione jeszcze substancje drzewne, przez których rozkład z roślinności dawnych epok geologicznych utworzyły się pokłady węglowe. Ten powolny proces zwęglania roślinnych resztek organicznych odbywa się i dziś nieustannie. — Rośliny, które w dawnych epokach geologicznych temu procesowi uległy, są nader rozmaite.

**Torf** jest produktem, który powstał i tworzy się dziś jeszcze z różnych roślin błotnistych, mchów i t. p. W stosunku do innych gatunków węgli naturalnych zawiera najmniej *C*, bo zaledwie ok. 60%, podczas gdy suche drzewo ma go ok. 50% (p. n. Tab. XXIV).

**Węgiel brunatny**, czyli lignit, jest produktem dalej posuniętego zwęglenia materjału drzewnego: zawiera ok. 70% *C*. Pochodzi tak samo, jak różne gatunki węgla kamiennego, z roślin dawnych epok geologicznych (przeważnie epoki węglowej), jako to: olbrzymich palm, paproci, widłaków, araukaryj i sygilaryj. Przez rozkład tych substancyj drzewnych pod wodą i bez dostępu powietrza tworzyły się powoli produkty coraz to bogatsze w węgiel.

**Węgle kamienne** różnych gatunków („tłuste, chude“ węgle) należą do najbardziej pospolitych ciał kopalnych. Wielkie

złoża tego cennego produktu naturalnego znajdują się we wszystkich częściach świata. W Europie najbogatsze złoża posiadają Niemcy (zagłębia węglowe Westfalji), Anglja i Belgja. W Polsce złoża węglowe znajdują się w zagłębiu śląsko-dąbrowsko-jaworzyńskiem, w Rosji — nad Donem i w okolicach Moskwy.

**Antracyt** — jest najbogatszym w węgiel produktem naturalnym: ok. 90—95% *C*. — W nim więc proces zwęglenia pierwotnego materjału roślinnego doszedł najdalej.

*Uwaga.* — Produkcja światowa węgla kamiennego i brunatnego rocznie wynosiła w 1928 r. ok. 1100000000 *ton*, w czem udział Polski stanowił ok. 3·5%, zaś Stan. Zjed. Ameryki aż 45%, a Anglji 21%. — Produkcja ta podnosi się z roku na rok.

**2. Proces zwęglania materjałów roślinnych.** — Doświadczalne badania lat ostatnich (*Bergiusa* 1913 r. i innych) wykazały, że tworzenie się węglowych produktów naturalnych przedstawić się daje jako:

1) Samorzutny proces rozkładu drzewnika czyli celulozy $(C_6H_{10}O_5)_x$ na produkt $C_{21}H_{14}O_2$, według złożonej przemiany, odpowiadającej ostatecznie równaniu:

$$\underset{\text{celuloza}}{25\,(C_6H_{10}O_5)} = \begin{cases} 6\,\underset{\text{węgiel „tłusty“}}{C_{21}H_{14}O_2} \\ 24\,CO_2 + 18\,H_2 + 65\,H_2O. \end{cases}$$

Ciało $C_{21}H_{14}O_2$, zawierające 84% *C*, odpowiada składem swym t. zw. „tłustym“ węglom naturalnym. Celuloza $C_6H_{10}O_5$ jest natomiast produktem, zawierającym zaledwie 44·5% *C*. Przemiana celulozy na węgiel „tłusty“ jest więc procesem częściowego zwęglenia pierwotnego materjału roślinnego, przyczem część *C*, *H* i *O*, zawartych w celulozie, uchodzi przy tej naturalnej przemianie w postaci bezwodnika $CO_2$, wody $H_2O$ i wodoru $H_2$.

2) Przemiana dalsza produktu $C_{21}H_{14}O_2$ — pod wpływem wysokich ciśnień (tysięcy atmosfer) i podwyższonej temperatury (paruset stopni) bez dostępu powietrza — daje produkt jeszcze bogatszy w węgiel: ok. 90% *C*, odpowiadający składowi węgli „chudych“, — i gaz metan $CH_4$:

$$\underset{\text{węgiel tłusty (84\% C)}}{C_{21}H_{14}O_2} \longrightarrow \underset{\text{węgiel chudy (90\% C)}}{C_xH_yO_z} + \underset{\text{metan, gaz}}{CH_4\,(\uparrow)}$$

Istotnie, tę ostatnią przemianę udało się wykonać doświadczalnie, a nadto stwierdzono, iż metan $CH_4$ występuje w kopalniach węgla tam, gdzie pokłady geologiczne uległy znacznym zgnieceniom pod wpływem ciśnienia.

**Tab. XXIV. — Skład produktów węglowych w odsetkach.**

| Produkt | Suchy materjał bez popiołu w % | | | | Surowy materjał | | Wartość opałowa w *kg kal.* na 1 *kg* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *C* | *H* | *O* | *N* | popiół | woda | |
| Drzewo . . . . . | 45 | 6 | 48 | 1 | 1 5 | 18—20 | ok. 2700 |
| Torf . . . . . | 60 | 6 | 32 | 2 | 5—20 | 20—30 | 3500 |
| Węg. brunatny . . . | 70 | 5 | 24 | 1 | 3—30 | 15 | 6000 |
| Węg. kamienny . . . | 82 | 5 | 12 | 1 | 1—15 | 4 | 8000 |
| Antracyt . . . . . | 94 | 3 | 3 | — | 1·6 | 2 | 8000 |
| Węg. drzewny . . . | 95 | 1·7 | 3·4 | — | 4 | 6·5 | 8000 |
| Koks . . . . . | 96 | 0·7 | 2·5 | 1 | 3—11 | 2 | 7800 |

**3. Węgle sztuczne.** — Tu należą przedewszystkiem koks i węgiel drzewny. — Oba te produkty otrzymuje się przez wyprażanie bez dostępu powietrza naturalnych materjałów węglowych, najlepiej w odpowiednich retortach żelaznych. Ten proces wyprażania — nosi ogólną nazwę suchej dystylacji (p. n. str. 367). Sucha dystylacja materjałów węglowych — jest głównym i wyjściowym procesem ich przeróbki chemicznej.

**Koks** — jest to produkt, otrzymywany przez suchą dystylację węgli kamiennych. Jako produkt węglowy o największej zawartości węgla: ok. 98% *C* przedstawia najcenniejszy materjał opałowy. — Ma ogromne zastosowanie w hutnictwie, w szczególności do wyrobu żelaza, jako środek odtleniający (p. n. „wielki piec“). — Do użycia w zwykłych piecach mieszkaniowych, jako materjał rozpalający się trudniej, niż węgiel kamienny, i wymagający silniejszego dopływu powietrza przy spalaniu, nie jest pospolicie używany.

**Węgiel drzewny** — otrzymuje się również drogą suchej dystylacji, lecz nie węgli a drzewa. Jest to produkt miękki, lekki i porowaty, o budowie odtwarzającej budowę drewna. Zawartość czystego węgla wynosi w nim ok. 96% *C*, stałą domieszkę stanowią zaś sole mineralne, które wchodziły w skład substancji roślinnej. — Najprostszą i oddawna stosowaną metodą otrzymywania węgla drzewnego drogą suchej dystylacji jest wyprażanie drzewnych odpadków w „mielerzach“, tj. kopcach zestawionych z polan i gałęzi drzewa, oblepionych z zewnątrz warstwą gliny. — Przy niedostatecznym dostępie powietrza proces spalenia się drzewa w mielerzach jest niezupełny i tylko częściowy, przeważa natomiast wyprażanie, pozostaje w rezultacie produkt zwany węglem drzewnym.

Węgiel drzewny ma bardzo wielorakie zastosowania. — W hutnictwie używa się go do wyrobu pewnych gatunków stali (p. n.). Jako produkt łatwo spalający się jest paliwem, stosowanym oddawna w kuźniach. — Obok siarki i saletry węgiel drzewny w ilości ok. 15% stanowi nieodzowny składnik prochu strzelniczego (dymnego, p. n.). — Dla swej niezwykle porowatej budowy nadaje się doskonale jako materjał do sączenia oraz jako materjał adsorbujący najrozmaitsze ciała ciekłe i gazowe. — Jest więc używany: — 1) do filtrowania wody do picia, — 2) do odbarwiania i odkażania różnych zanieczyszczonych i woniejących cieczy (np. syropu cukrowego, wód ściekowych i t. p.), — 3) do wypełniania masek ochronnych przeciw różnym gazom trującym, jakiemi są np. chlor, fosgen i t. d, — 4) do pochłaniania par benzyny i t. d.

**Węgiel aktywny**. — Jest to szczególna odmiana sztucznego węgla produkowanego z najrozmaitszych materjałów organicznych zarówno roślinnych (np. z łusek kokosu), jak i zwierzęcych (np. z krwi, kości i t. p), celem otrzymania produktu, wyróżniającego się zmożoną zdolnością adsorbcyjną. Tę podwyższoną zdolność adsorbcji węgla uzyskuje się przez szczególne metody jego preparowania. — Chodzi tu bowiem o uzyskanie możliwie wielkiej wewnętrznej powierzchni chłonnej, której wielkość w pierwszym rzędzie decyduje o ilości adsorbowanego produktu przez daną ilość adsorbenta, np. przez 1 *gr* węgla. — Z drugiej strony i natura chemiczna powierzchni adsorbującej odgrywa tu rolę wybitną. Stwierdzono, że chłonność węgla może być znacznie wzmożona przez drobne domieszki różnych obcych ciał, np. chlorku cynku $ZnCl_2$, lub kwasów fosforowych, których dodaje się przy wyrobie węgli aktywnych.

Doświadczenia: — 1) Do gazowego amonjaku $NH_3$ w rurze eudjometrycznej nad rtęcią wprowadzić kilka kawałeczków *C* drzewnego: nastąpi znaczne zmniejszenie objętości. — 2) Niebieski roztwór indyga kłócimy w probówce z tłuczonym węglem drzewnym i ciecz następnie odsączamy: przesącz staje się bezbarwnym.

**4. Węgiel jako pierwiastek** (*Carbo C* = 12). *Fizyczne własności.* — 1) Węgiel bezpostaciowy. — **Sadza.** Chemicznie czysty węgiel bezpostaciowy otrzymać można przez zwęglenie cukru albo też z sadzy, która powstaje przy spalaniu terpentyny lub nafty. Węgiel bezpostaciowy jest ciałem czarnem, miękkiem, o *c. wł.* = 1·5 — 1·9 *g.*

Sadza pływa jednak po wodzie wskutek tego, że w jej porach adsorbują się znaczne ilości powietrza, które sprawiają, że całość

staje się od wody lżejsza, a także wskutek tego, że woda jej nie zwilża. — Sadzy używa się do wyrobu farb drukarskich, tuszu i t. p.

Temperatura lotności węgla jest bardzo wysoka. Dopiero w żarze łuku elektrycznego, można węgiel częściowo przesublimować. Udało się go nawet stopić przy użyciu zwiększonego ciśnienia (*Lummer* 1913 r.). Temperatura topnienia bezpostaciowego węgla wynosi ok. 3500° *C*.

Węgiel nie rozpuszcza się w żadnym ze zwykłych rozczynników. Jedynie stopione żelazo rozpuszczać może węgiel w niewielkiej ilości (ok. 5%). Stąd też surowiec żelazny zawiera zawsze węgiel (p. n.).

Doświadczenie. — Opiłki surowca *Fe* zadajemy stężonym kwasem solnym i ogrzewamy na łaźni wodnej, aż gazy przestaną się wywiązywać. Po rozcieńczeniu przesączamy: na sączku pozostaje czarny proszek węgla.

2) Węgiel jednoskośny. — **Grafit** naturalny znajduje się w przyrodzie (Ameryka Północna, Anglja, Syberja). — Sztucznie otrzymać go można przez rozpuszczenie węgla bezpostaciowego w żelazie i powolne oziębienie stopionej masy. Usunąwszy następnie żelazo przez roztworzenie np. w kwasie solnym, otrzymujemy jako pozostałość węgiel w postaci grafitu. — Można go też otrzymywać przez termiczny rozkład różnych węglików, np. z węgliku krzemu, *Si C* w myśl przemiany:

$$\underset{\text{węglik}}{Si\,C} \longrightarrow Si + \underset{\text{grafit}}{C}$$

Grafit ma gęstość większą od węgla bezpostaciowego, mianowicie jego *c. wł.* = 2·1 — 2·3 *g*. Dobrze przewodzi prąd elektryczny i nader trudno się pali. Spalić się daje dopiero w atmosferze czystego tlenu i w bardzo wysokiej temperaturze. Używa się do wyrobu elektrod, na ołówki i do wyrobu tyglów ogniotrwałych, t. zw. heskich.

3) Węgiel regularny. — **Diament.** Minerał ten znajduje się w przyrodzie w niewielkich ilościach (najobficiej w Transwaalu, w skałach wybuchowych) w postaci bryłek krystalicznych, nieraz bezbarwnych (diament jubilerski), lub też zabarwionych przez domieszki na rozmaite barwy aż do czarnej. Z odmian węgla jest najcięższy: *c. wł.* = 3·5 *g*. Twardość diamentu jest najwyższa i największa ze wszystkich innych ciał. Posiada bardzo duży współczynnik załamania światła ($n = 2{\cdot}46$). Źle przewodzi ciepło i prąd elektryczny. Spala się bardzo trudno. Okazy bezbarwne są bezwzględnie chemicznie czystym węglem.

Diamentu używa się jako ozdoby. Małe diamenty nieczystej barwy służą do cięcia szkła, proszek diamentowy — do szlifowania drogich kamieni a także do celów wiertniczych.

Dawniej sądzono, że diament jest rodzajem kwarcu $SiO_2$. Już jednak *Newton* ze względu na własności optyczne diamentu twierdził, że musi to być ciało palne. Akademicy florentyjscy pierwsi spalili diament; następnie *Lavoisier* powtórzył to doświadczenie i przekonał się, że powstaje przytem dwutlenek węgla. *Davy* w 1814 r. wykazał, że nic innego prócz bezwodnika $CO_2$ przy tem się nie tworzy, przeto diament jest czystym węglem.

Diament sztucznie otrzymać można przez wykrystalizowanie węgla z roztworu w stopionem żelazie pod wielkiem ciśnieniem (*Moissan* 1893). W tym celu w stopionem *Fe* rozpuszcza się chemicznie czysty *C* bezpostaciowy, a następnie masę płynną wlewa się szybko do miedzianych form, mocno chłodzonych z zewnątrz zimną wodą. Wskutek szybkiego chłodzenia żelazo na powierzchni odrazu krzepnie, a powstająca na powierzchni powłoka, kurcząc się, wywiera wielkie ciśnienie na pozostałą masę, w środku jeszcze płynną. Węgiel krystalizuje się wówczas powoli z żelaza w postaci bardzo drobnych (ok. 0·5 *mm* średnicy) kryształków diamentowych. To sztuczne otrzymywanie diamentów zastosowania praktycznego niema.

*Chemiczne własności.* — W zwykłej temperaturze *C* łączy się bezpośrednio tylko z fluorem *F*, z innemi chlorowcami natomiast się nie łączy. — Ogrzany daje łatwo połączenia z siarką: $CS_2$, tlenem: *CO* i $CO_2$. W najwyższych temperaturach łączy się bezpośrednio również i z wodorem *H*, oraz z metalami, tworząc z niemi związki stałe krystaliczne, przeważnie bardzo twarde, węgliki metali, np. $CaC_2$, $Al_4C_3$, a także z krzemem *SiC*. — Z azotowcami bezpośrednio się nie łączy. — We wszystkich połączeniach węgiel występuje zawsze jako za pierwiastek czterowartościowy.

Mimo to liczba połączeń węgla nawet z jednym jakimś pierwiastkiem, np. z wodorem, jest ogromnie wielka. Wszystkie opisane dotąd pierwiastki wyjątkowo tylko dają związki, któreby tego pierwiastka zawierały np. 5 lub 6 atomów; natomiast wśród związków węgla często spotykamy takie, które zawierają po kilkanaście lub kilkaset, np. skrobia $(C_6H_{10}O_5)_x$. Wartościowości węgla mogą bowiem wiązać nietylko atomy *C* z atomami innych pierwiastków, lecz również i atomy węgla między sobą, tworząc tak zwane „łańcuchy węglowe“. Sposób, w jaki atomy węgla łączyć się mogą z sobą w łańcuchy, może być również rozmaity: te łańcuchy węglowe mogą być — „otwarte“ i „zamknięte“.

Mnogość związków węglowych sprawia, że chemję związków węgla wydziela się zwykle jako oddzielną naukę — Chemję Organiczną, a to tem więcej, że takie skomplikowane związki węglowe wytwarzają się przeważnie w organizmach roślinnych i zwierzęcych. W Chemji Nieorganicznej rozpatrujemy więc tylko nieliczne związki węgla o najprostszej budowie, zwłaszcza zaś związki, występujące w przyrodzie nieożywionej.

**5. Związki węgla z wodorem.** — 1. *O jednym atomie węgla.* Najprostszym przedstawicielem tych związków jest metan, którego drobina zawiera obok węgla cztery atomy wodoru.

**Metan $CH_4$.** — *Występowanie* metanu w przyrodzie jest b. pospolite, a mianowicie: w kopalniach węgla i ropy, w niektórych źródłach, oraz na dnie błot i moczarów, wskutek gnicia ciał organicznych bez dostępu powietrza i w obecności wody. Stąd nazwa — „gaz błotny".

Jako „gaz ziemny", metan występuje prawie zawsze obok ropy naftowej w otworach wiertniczych. Gaz ten jest złożony przeważnie z metanu $CH_4$. Inne cięższe węglowodory, jako to etan $C_2H_6$, propan $C_3H_8$, butan $C_4H_{10}$, występują w gazach ziemnych w znacznie mniejszych odsetkach. Nadto częste są szyby nie wydające ropy, a produkujące wyłącznie tylko gazy, a między niemi też i takie, które wydają prawie czysty metan („gazy suche"). Ogromna ilość tych gazów, zarówno ropnych jak i „suchych", występuje w karpackich terenach naftowych w Polsce, Rumunji. W Kissármás w Siedmiogrodzie czynny jest od lat kilkunastu otwór, produkujący ok. 600 $m^3$ prawie czystego $CH_4$ na 1 minutę. W Polsce (np. Bitków, Daszawa) są szyby z produkcją 150 $m^3$ na 1 *min.* — Gazy naftowe przedstawiają ogromną wartość jako materjał opałowy, albowiem 1 $m^3$ $CH_4$ ma wartość opałową, wynoszącą prawie 12000 *kgkal*, a więc średnio 2 razy tyle, co 1 *kg* dobrego węgla kamiennego.

*Otrzymywanie.* — Sztucznie (czyli jak w chemji organicznej nazywamy — syntetycznie), można metan otrzymać kilkoma reakcjami między innemi działaniem rozżarzonej miedzi na mieszaninę siarkowodoru i pary dwusiarczku węgla, w myśl przemiany:

$$2\,H_2S + CS_2 + 8\,Cu \longrightarrow 4\,Cu_2S + CH_4.$$

*Własności.* — Metan jest gazem bezbarwnym i bezwonnym; w wodzie rozpuszcza się mało. Skrapla się dość trudno: $t_{kr.} = -83^0$, $t_{wrz.} = -164^0$, $t_{top.} = -186^0$. Pali się słabo świecącym płomieniem, wytwarzając wyłącznie $H_2O$ i $CO_2$:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O.$$

1) Za o g r z a n i e m, w wyższych temperaturach rozkłada się z wydzieleniem $C$ w postaci sadzy, w myśl przemiany:

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2.$$

Ten rozkład zaczyna się już w stosunkowo niskiej temp. ok. 300°, a jest zupełny w 1000°, jak o tem świadczą dane zawarte w Tab. XXV. — Sam przebieg reakcji jest stosunkowo powolny, może być jednak przyspieszony użyciem katalizatorów, np. koksu. — Wobec tego metan ma zastosowanie do technicznego otrzymywania s a d z y i w o d o r u.

2) Zmieszany z t l e n e m $O$ lub powietrzem przy zapalaniu gwałtownie w y b u c h a, tak samo jak wodór. Wybuchy gazów w kopalniach węgla wywołane są właśnie domieszką metanu do powietrza w stosunku 6—16% $CH_4$.

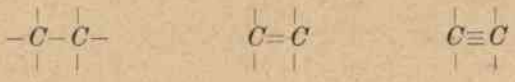
3) Metan $CH_4$ zmieszany z c h l o r e m $Cl$ i wystawiony na bezpośrednie działanie p r o m i e n i s ł o n e c z n y c h, w y b u c h a podobnie jak wodór, tworząc $HCl$ i wydzielając węgiel $C$ według wzoru:

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \rightarrow C + 4\,HCl.$$

**Tab. XXV. — Dysocjacja termiczna metanu.**

| $t^0$ | 300° | 400° | 500° | 600° | 800° | 1000° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % $CH_4$ | 96·9 | 86·2 | 62·5 | 31·7 | 4·4 | 0·4 |
| % $H_2$ | 3·1 | 13 8 | 37·5 | 68 3 | 95·6 | 99·6 |

2. *O dwu atomach węgla:* **Węglowodory wyższe.** — Aby rozpatrzyć wszystkie możliwe tu przypadki, oznaczmy każdą wartościowość węgla kreską: atom węgla powinien więc mieć cztery kreski. Dwa atomy węgla łączyć się mogą z sobą, albo tracąc na to połączenie po jednej, albo po dwie, lub po trzy wartościowości:



W każdym z tych przypadków pozostaje każdemu atomowi trzy, dwie albo też jedna wolna wartościowość, a gdy się one zużyją na wiązanie odbowiedniej liczby innych atomów, np. wodoru, otrzymamy następujące trzy związki:

Etan: $C \equiv H_3$ / $C \equiv H_3$ Etylen: $C = H_2$ / $C = H_2$ Acetylen: $C - H$ / $C - H$

**Etan** $C_2H_6$ jest gazem zbliżonym we wszystkich własnościach do metanu, z którego może być otrzymany drogą odpowiednich reakcyj. Występuje w gazie ziemnym obok metanu.

**Etylen** $C_2H_4$ znajduje się w ilości około 4—5% w gazie świetlnym (p. n. str. 370). Jest gazem bezbarwnym, o słodkawej woni, bardzo niewiele lżejszym od powietrza. W wodzie rozpuszcza się bardzo mało. Skrapla się łatwo, jego $t_{kr.} = +9{\cdot}5^0$. Spala się w powietrzu płomieniem świecącym, co wywołane jest większą procentową zawartością węgla w tym związku, niż w metanie.

**Acetylen** $C_2H_2$ powstać może bezpośrednio z pierwiastków, jeżeli wytworzymy łuk Volty między elektrodami węglowemi w atmosferze wodoru (*Berthelot* 1858 r.). W praktyce otrzymuje się go zwykle przez działanie wody na węglik wapnia $CaC_2$:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Węglik wapnia zaś tworzy się w piecu elektrycznym z mieszaniny węgla i wapna (Rys. 118, str. 407).

$$3\,C + CaO = CO + CaC_2.$$

Acetylen jest gazem bezbarwnym, w wodzie bardzo mało rozpuszczalnym o charakterystycznej woni. Skrapla się łatwo: jego $t_{kr.} = +38{\cdot}2^0$.

Pali się nadzwyczaj jasnym płomieniem, który ma stosunkowo bardzo wysoką temperaturę. Używa się go do oświetlania (np. pociągów, automobilów), gdyż wywiązywanie acetylenu z węglika wapnia daje się łatwo uskutecznić. Zastosowaniu na większą skalę stoi poczęści na przeszkodzie wybuchowość tego ciała i niedostateczna dotąd doskonałość odpowiednich lampek.

Wybuchowość $C_2H_2$ wzmaga się pod ciśnieniem: stłoczony gazowy acetylen a tak samo skroplony acetylen wybucha bardzo łatwo. Jako związek endotermiczny, powstaje w wysokiej temperaturze np. w łuku Volty i tylko w tych wysokich temperaturach

może być trwały. W temperaturach niższych rozkład jego może z łatwością zachodzić samorzutnie.

*Wykrycie acetylenu.* — Acetylen z miedzią i jej solami tworzy związek $C_2Cu_2$ acetylenek miedzi. Połączenie to, gdy jest suche, wybucha za uderzeniem. Aby je otrzymać, przepuszczamy zwolna strumień acetylenu przez amonjakalny roztwór soli miedzi. Strąca się czerwony osad, który po wysuszeniu wybucha. (Ostrożnie!).

**6. Związki węgla z tlenem.** — Znane są następujące tlenowe połączenia węgla:

| | |
|---|---|
| $CO$ — tlenek węgla | $C_3O_2$ — podtlenek węgla |
| $CO_2$ — dwutlenek węgla | $C_{12}O_9$ — bezw. kw. melitowego. |

Tu rozpatrzymy tylko $CO$ i $CO_2$, jako jedynie ważne połączenia, powstające bezpośrednio przez spalenie węgla lub produktów węglowych.

**Tlenek węgla CO.** — *Otrzymywanie.* — Tlenek węgla powstaje: — 1) przez spalenie węgla w niedostatecznym dostępie powietrza:

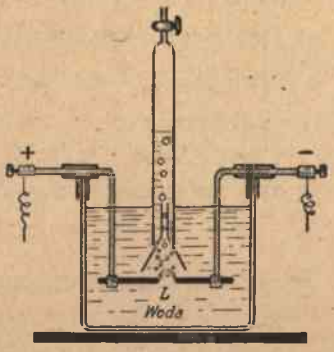
$$C + O \longrightarrow CO + 29600\,gkal\,. \quad (1)$$

2) przez częściowe odtlenienie dwutlenku węgla $CO_2$ zapomocą rozżarzonego węgla:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO,$$

3) działaniem pary wodnej $H_2O$ na rozżarzony węgiel $C$ — w temp. powyżej 1000° powstaje mieszanina gazowa $CO$ i $H_2$, zwana „gazem wodnym“ (p. n. str. 370).

$$H_2O + C \rightleftarrows CO + H_2.$$




Rys. 103. Rozkład wody łukiem Volty: $L$ — łuk Volty, wytworzony pod $H_2O$ odpowiednio silnem napięciem prądu (np. 100 *Volt*) pomiędzy końcami węglowych elektrod — powoduje jej rozkład na $H_2$ i $O$ i następne wytwarzanie się $CO$ z węgla $C$ — elektrody.

Doświadczenie. — Powstawanie „gazu wodnego“ działaniem rozżarzonego węgla $C$ na parę wodną $H_2O$, jako mieszaniny gazów $CO$ i $H_2$ łatwo wykazać w doświadczeniu jak na Rys. 103. Wytworzony pod wodą pomiędzy węglowemi elektrodami łuk Volty $L$, przy użyciu odpowiedniego napięcia, np. 100 *Volt*, rozkłada parę wodną: $H_2O \longrightarrow H_2 + O$ (p. str. 129) i rozżarza koniec węglowej elektrody, wskutek czego zachodzi reakcja: $C + O \longrightarrow CO$.

W praktyce laboratoryjnej otrzymujemy $CO$ zwykle przez odjęcie składników wody z niektórych związków organicznych, np.

z kwasu szczawiowego $(CO.OH)_2$ lub kwasu mrówkowego $H.COOH$, zapomocą stęż. $H_2SO_4$:

$$H.COOH \longrightarrow H_2O + CO.$$

*Własności.* — Tlenek węgla *CO* jest gazem bezbarwnym bez zapachu, od powietrza mało co lżejszym. W wodzie rozpuszcza się mało, skrapla się dość trudno: jego $t_{kr.} = -139^0$, $t_{wrz.} = -190^0$.

1) Tlenek węgla jest gazem doskonale palnym. Spalający w powietrzu lub w tlenie, zamienia się na $CO_2$, przyczem ta reakcja przyłączenia drugiego atomu tlenu do atomu *C* wydziela więcej ciepła niż przyłączenie pierwszego atomu tlenu przy spalaniu się węgla na tlenek *CO*:

$$CO + O \longrightarrow CO_2 + 68000\ gkal. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Wskutek tego tlenek węgla *CO* łatwo odbiera tlen w wyższej temperaturze tlenkom metalicznym, np:

$$Fe_2O_3 + 3\ CO = 3\ CO_2 + 2\ Fe.$$

Jest przeto środkiem redukującym, silniejszym nawet od wodoru.

2) Tlenek węgla *CO*, jako związek „nienasycony", rozporządzający dwiema (z czterech) wolnemi wartościowościami, posiada zdolność tworzenia związków addycyjnych (podobnie jak $NH_3$) z niektóremi metalami i solami, np:

$$Ni + 4\ CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$
$$Fe + 4\ CO \longrightarrow Fe(CO)_4$$
$$Cu_2Cl_2.aq + CO \longrightarrow Cu_2Cl_2.CO.2\ H_2O$$

3) Również wchodzi w nietrwałe połączenie z krwią, a mianowicie z jej czerwonym składnikiem, czyli hemoglobiną, przez co czyni krew niezdolną do pobierania tlenu z powietrza. Normalnie hemoglobina przez oddychanie zamienia się we włoskowatych naczyniach płuc na oksyhemoglobinę, która następnie w organizmie oddaje pobrany z powietrza tlen. Hemoglobina, łącząc się z *CO*, traci tę zdolność przenoszenia tlenu. Tlenek węgla *CO* fizjologicznie działać więc musi jak trucizna. Otrucie tlenkiem węgla — zaczadzenie — wywołuje śmierć przez uduszenie. Nawet już bardzo drobne ilości $0{\cdot}1—0{\cdot}2\%$ *CO* w powietrzu wywołują silne zaburzenia w organizmie ludzkim, a $0{\cdot}5\%$ zawartości działa w bardzo prędkim czasie zabójczo.

Doświadczenie. — Świeża krew czerwona, po rozcieńczeniu w probówce wodą, po skłóceniu z *CO* zmienia barwę na kolor ciemnoniebieski, tj. sinieje.

**Fosgen $COCl_2$.** — Związek ten powstaje przez bezpośrednie łączenie się tlenku węgla $CO$ z wolnym chlorem $Cl_2$ w podniesionej temperaturze lub na świetle w myśl przemiany:

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2.$$

Jest to gaz o silnej duszącej woni, który skrapla się bardzo łatwo i wrze w $t = -8^0$. Jako chlorek metaloidowy ulega łatwo hydrolizie, rozkładając się na dwutlenek węgla $CO_2$ i kwas solny $HCl$:

$$COCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CO_2.$$

Stąd pochodzi jego silne działanie na organa oddechowe, stąd jego zastosowanie w walce gazowej.

**Dwutlenek węgla $CO_2$.** — *Otrzymywanie.* Przez zupełne spalenie węgla lub wogóle połączeń węglowych w powietrzu lub w tlenie powstaje dwutlenek węgla. Wytwarza się on również i przez powolne utlenianie się związków węglowych: w procesach oddychania, fermentacji i t. d. — Czysty bezwodnik $CO_2$ otrzymuje się z węglanów, np. $CaCO_3$ przez prażenie lub działanie kwasów, w myśl wzorów:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightleftarrows CaCl_2 + H_2O + CO_2(\uparrow).$$

Przy spalaniu węgla wywiązuje się znaczna ilość ciepła, mianowicie 1 *grdrob.* $CO_2$ z 1 *gr-atomu* $C$ wytwarza:

$$C_{(diament)} + O_2 = CO_2 + 94300\ gkal.$$
$$C_{(grafit)} + O_2 = CO_2 + 94800\ „$$
$$C_{(bezpost.)} + O_2 = CO_2 + 97650\ „$$

Z liczb tych wnioskujemy, że rozmaite allotropowe odmiany węgla różnią się i tu także ilościami energji chemicznej.

*Fizyczne własności.* — Dwutlenek $CO_2$ jest gazem bezbarwnym, bez zapachu. Jego stałe fizyczne są następujące:

| | |
|---|---|
| Gęst. wzg. powietrza $\Delta = 1{\cdot}52$ | Temp. kryt. $t_{kr.} = +31{\cdot}4^0$ |
| Cięż. wł. cieczy w $0^0$ $s = 0{\cdot}95$ | Temp. subl. $t_{sub.} = -78^0$ |
| Rozpusz. w $H_2O$ $k_{15} = 1{\cdot}0$ | Sublimuje, nie topiąc się. |

Jest produktem rozpowszechnionym w handlu, służy bowiem do przyrządzania wód musujących, np. w wody sodowej, selcerskiej i t. p, do nasycania trunków musujących, np. piwa, wina i t. d. W tym celu wyrabia się fabrycznie przez spalanie węgla, lub też otrzymuje się z naturalnych źródeł mineralnych, obfitujących w ten gaz. W handlu

rozchodzi się w stanie skroplonym w stalowych cylindrach, jak i inne gazy, np. $O_2$, $N_2$, $Cl_2$ i t. d.

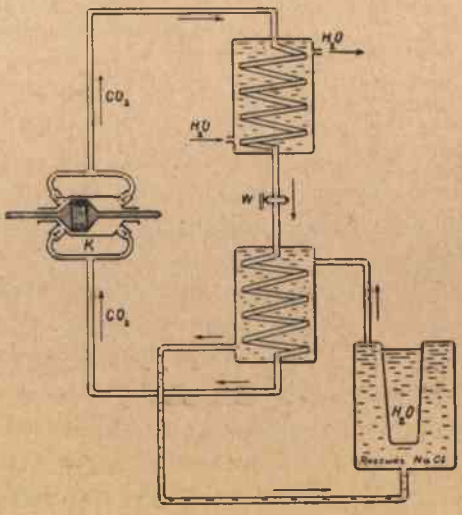
Przy wypuszczaniu ciekłego $CO_2$ z flaszki krzepnie on natychmiast, gdyż pod ciśnieniem jednej atmosfery dwutlenek węgla ciekły istnieć nie może. Dwutlenek węgla w stanie stałym jest masą podobną do śniegu. Rzucony na wodę pływa na niej i powoli się rozpuszcza i ulatnia. — Mieszaniny stałego $CO_2$ z eterem, który w tej temperaturze jeszcze nie krzepnie, używa się do otrzymywania niskich temperatur. Przez zmniejszenie ciśnienia wywołać można tak szybkie parowanie tlenku węgla, że osiąga się oziębienie aż do $-125^0$.

Doświadczenia: — Mieszanina dwutlenku węgla $CO_2$ z eterem pod zwykłem ciśnieniem, dająca oziębienie do $-79^0$, służyć może do okazania doświadczeń nad działaniem niskich temperatur.

1) Rtęć w probówce, umieszczona w tej mieszaninie oziębiającej, krzepnie i wyjęta z probówki daje się wykuwać, dopóki się nie ogrzeje.

2) Kauczuk traci sprężystość i staje się tak kruchy, iż łatwo młotkiem potłuc go można na kawałki.

**Maszyny oziębiające.** — Ciecze, a więc i gazy skroplone, ulatniając się, pochłaniają znaczne ilości ciepła jest to ciepło parowania. (p. str. 29 i 45). Nadto wiemy też, że przez obniżenie ciśnienia punkt wrzenia cieczy można znacznie obniżyć. Ze zjawisk tych korzystamy dla sztucznego oziębiania, tj. do otrzymywania lodu, do chłodzenia składów produktów spożywczych i t. d. — Schemat maszyny oziębiającej przedstawia nam Rys. 104.




Rys. 104. Schemat maszyny oziębiającej: K — pompa ssąco-tłocząca; W — wentyl; $H_2O$ — woda do zamrożenia.

*K* jest to pompa ssąco-tłocząca, która w zwojach zbiornika dolnego wytwarza małe ciśnienie i przez to ułatwia parowanie znajdującego się tam ciekłego $CO_2$. Z drugiej strony pompa wtłacza wyssany gaz w zwoje zbiornika górnego, gdzie gaz pod ciśnieniem się skrapla. Wentyl *w* przepuszcza gaz do zwojów. W zbiorniku dolnym wskutek parowania ciepło się pochłania, a przepływająca przezeń ciecz się oziębia. Natomiast w zbiorniku górnym ciepło wydzielone przy skra-

planiu, pobrane jest przez strumień wody, która przytem się ogrzewa. Ciecz w dolnym zbiorniku, krążąc stale między nim a zbiornikiem z $H_2O$, oziębia się. Używamy tu zwykle roztworu soli kuchennej, który, nie krzepnąc, daje się oziębić znacznie poniżej $0^0$. Do tego roztworu zanurzamy formy blaszane z czystą wodą, która krzepnie w $0^0$ i zamienia się na lód.

Gazem, używanym pospolicie do tych maszyn, jest właśnie bezwodnik węglowy $CO_2$. W zasadzie można stosować też i inne gazy, łatwo się skraplające i jako ciecze posiadające znaczne ciepło parowania $l$, np: $NH_3$ o $l_0 = 302$ *gkal*, lub $CCl_4$ o $l_0 = 52$ *gkal*, lub $CO_2$ o $l_0 = 56$ *gkal*.

*Chemiczne własności.* — Dwutlenek węgla, jako związek wybitnie egzotermiczny (p. w.), jest w zwykłej temperaturze połączeniem bardzo trwałem. Jego dysocjacja na $CO$ i $O_2$ w myśl wzoru:

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

rozpoczyna się powyżej $1000^0$, a w $t = 2000^0$ dosięga zaledwie $7{\cdot}5\,\%$.

Mimo to, w myśl reguły *Berthelota* i *Thomsena* (p. str. 99), metale *Na, K, Mg* zapalone i wprowadzone w atmosferę $CO_2$ będą się w nim paliły dalej, albowiem ciepło tworzenia się ich tlenków $Na_2O$, $K_2O$, $MgO$ jest większe niż ciepło spalenia $C$ na $CO_2$. Jednocześnie musi się w tym procesie $CO_2$ redukować na $C$, czyli będzie się wydzielać bezpostaciowy węgiel (p. dośw. str. 7 Rys. 3):

$$CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow 2\,MgO + C.$$

Inne mniej aktywne metale, np. *Fe*, *Zn*, redukują go tylko do $CO$.

Dwutlenek węgla łączy się z wieloma tlenkami metali, np. $Na_2O$, $K_2O$, $CaO$ i t. d, wytwarzając bezpośrednio sole kw. węglowego, czyli węglany, np:

$$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3.$$

Reakcja ta jest, jak wiemy, odwracalna, przyczem w dostatecznie wysokiej temperaturze równowaga przesuwa się na lewo, a jeżeli przytem $CO_2$ opuszcza środowisko reakcji, rozkład staje się zupełny.

Roztwory wodne dwutlenku $CO_2$ mają smak kwaskowaty i okazują słabą, lecz jeszcze wyraźną reakcję kwasową, dwutlenek węgla zachowuje się więc jako bezwodnik kwasowy i dlatego nosi nazwę bezwodnika kwasu węglowego, lub też czasem (niesłusznie) wprost — kwasu węglowego. Z wodą więc bezwodnik węglowy musi reagować według wzoru:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

i dopiero związek $H_2CO_3$ w nieznacznym stopniu dysocjuje się na jony $H^{\cdot}$ i $CO_3''$.

**Kwas węglowy $H_2CO_3$ i węglany.** — Kwas węglowy $H_2CO_3$ istnieć może tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach: w stężonych rozkłada się natychmiast na $H_2O$ i na $CO_2$, który uchodzi z roczynu, przeto reakcja przesuwa się całkowicie w myśl powyższego równania na lewo.

Kwas węglowy jest bardzo słabym kwasem dwuzasadowym. Jego dysocjacja elektrolityczna wytwarza przedewszystkiem jony $HCO_3'$ i w minimalnym tylko stopniu $CO_3''$:

$$1)\ H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3',$$
$$2)\ HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''.$$

Stopień dysocjacji (1) jest także nieznaczny (p. Tab. XII) i wynosi dla $^1/_{10}$-$n$ rozczynów zaledwie $0{\cdot}17\,^0/_0$. — Jego stała dysocjacji: $K = 3.10^{-7}$ stwierdza (p. str. 195), że jest to jeden z najsłabszych elektrolitów. — Jako kwas dwuzasadowy tworzy dwa szeregi soli: sole kwaśne, tylko jednometaliczne, i sole obojętne, tutaj dwumetaliczne, np. $NaHCO_3$ i $Na_2CO_3$. — Węglany są przeważnie w wodzie nierozpuszczalne, z wyjątkiem węglanów metali lekkich (sodu, potasu i t. d.). Nierozpuszczalne węglany oczywiście roztwarzają się w mocniejszych kwasach, a że kwas węglowy jest bardzo słaby, przeto do roztworzenia węglanów, np. marmuru, wystarcza już kwas octowy, który natomiast nie roztwarza np. fosforanów (p. w. str. 337). — Roztwory węglanów potasowców reagują alkalicznie wskutek hydrolizy. — (p. str. 336).

Węglany. — Niektóre węglany, np. węglan wapniowy $CaCO_3$, magnezowy $MgCO_3$, znajdują się w przyrodzie w olbrzymich ilościach, jako skały: wapienie, dolomity i t. p. Inne, np. $Na_2CO_3$ otrzymuje się w przemyśle chemicznym. — Przez działanie kwasów węglany zamieniają się na sól użytego kwasu, wodę i bezwodnik węglowy, który wydobywa się z cieczy z charakterystycznem jej burzeniem się, np:

$$Na_2CO_3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + H_2CO_3 \begin{cases} CO_2\ (\uparrow) \\ H_2O. \end{cases}$$

Z wyjątkiem węglanów metali lekkich, wszystkie pozostałe rozkładają się przez prażenie na bezwodnik węglowy $CO_2$ i odpowiedni tlenek metalu, np: $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$. — Tej reakcji używa się także w przemyśle do otrzymywania czystego dwutlenku węgla.

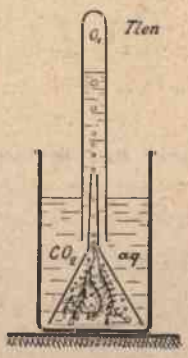
*Wykrycie bezwodnika węglowego.* — Wodorotlenek wapniowy $Ca(OH)_2$ łączy się z bezwodnikiem węglowym, tworząc węglan wapniowy, tylko w drobnym stopniu (0·2 *g*: 100 *g* $H_2O$) rozpuszczalny w wodzie (p. Tab. VII, str. 51):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3\ (\downarrow) + H_2O.$$

Gdy więc przez klarowny roztwór wodorotlenku $Ca(OH)_2$ przepuścimy gazy, zawierające bezwodnik węglowy $CO_2$, np. powietrze wydychane z płuc, — woda wapienna mętnieje wskutek wydzielenia nierozpuszczalnego $CaCO_3$.

**7. Asymilacja węgla w przyrodzie.** — 1. *Bezwodnik węglowy, jako źródło węgla w połączeniach organicznych, wytwarzanych przez rośliny.* — Organizmy zwierzęce żywią się pokarmem zwierzęcym lub roślinnym. Pokarm ten zawsze złożony jest z rozmaitych związków węgla. — Skąd rośliny czerpią węgiel na swą budowę?

Doświadczenie. — Wlejmy do większego kubka szklanego wodę nasyconą bezwodnikiem węglowym $CO_2$. Wstawmy do niej odwróconą próbówkę, wypełnioną tą samą wodą. Pod otwór próbówki pod wodą wsuńmy wylot szerszego lejka (Rys. 105), a pod ten lejek wprowadźmy drobne, liściaste gałązki świeżo ściętej rośliny (najlepiej jakiejkolwiek wodnej rośliny, np. moczarki pospolitej). Całość wystawmy na bezpośrednie działanie słońca. — Po pewnym czasie spostrzeżemy na pędach rośliny wydzielanie się drobnych pęcherzyków gazu, które zbierać się będą u góry próbówki. — Jest to tlen $O_2$.

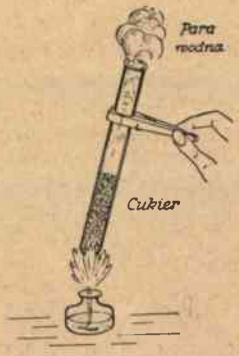


Rys. 105. Wydzielanie tlenu $O_2$ z bezwodnika węglowego $CO_2$ przez rośliny na świetle.

Doświadczenie to, wykonane z wodą, nie zawierającą bezwodnika węglowego (najlepiej wygotowaną), nie da żadnego wyniku. Tak samo w ciemności. Również będzie ono bez rezultatu, gdy zamiast świeżych, zielonych pędów, użyjemy do tego jakichkolwiek niezielonych części rośliny, np. samych korzonków.

Lecz bezwodnik węglowy $CO_2$ jest związkiem wyłącznie tylko 2 składników: węgla *C* i tlenu *O*. — Jeśli zielone części roślin przy współudziale światła wydzielają z bezwodnika węglowego tlen, to co się dzieje z drugim jego składnikiem tj. z węglem? — Trudno przypuścić, by węgiel w tej reakcji wydzielać się miał jako wolny węgiel, bo węgiel wolny, t. j. niezwiązany w połączeniu chemicznem, jest łatwo dostrzegalny, jako ciało stałe, o wybitnej czarnej barwie. — Nigdzie jednak w roślinie, ani gołem okiem, ani przez mikroskop, nie widzimy, by węgiel w tej postaci w niej się wytwarzał. Wobec tego wnosić należy, że został on chemicznie przez roślinę z bezwodnika węglowego pobrany, czyli związany z jakimś składnikiem

rośliny w nowe połączenie chemiczne. A jeśli tak, to należy go szukać w tych połączeniach chemicznych, które roślina, rosnąc, w sobie gromadzi. Takich połączeń jest bardzo wiele, między innemi należą tu: cukier, skrobia, celuloza. Rzeczywiście, ciała te są to wszystko połączenia węglowe. — Związki te wyprażane w próbówce bez dostępu powietrza, jak na Rys. 106, wydzielają parę wodną $H_2O$ i pozostawiają jako ostateczny produkt czysty węgiel $C$. Dokładna analiza stwierdza, że wszystkie one mają jednaki skład, odpowiadający ogólnemu wzorowi $C_m H_{2n} O_n$. Stąd ich nazwa: węglowodany.



Rys. 106. Cukier prażony bez dostępu powietrza zwęgla się z wydzielaniem pary $H_2O$.

W myśl powyższych wywodów proces rozkładu bezwodnika węglowego przez rośliny, daje się przestawić jako całość następującą ogólną przemianą:

$$mCO_2 + nH_2O \longrightarrow C_m H_{2n} O_n + mO_2$$

Proces ten zwie się przyswajaniem, albo asymilacją węgla w przyrodzie. Jego pierwszym wynikiem jest więc wytwarzanie się węglowodanów.

Z węglowodanów następnie, po przez bardzo złożone przemiany, organizm roślinny buduje dalsze najrozmaitsze związki, czerpiąc do tego materjał z roztworów wodnych, które wytwarzają się w glebie i dostają się do rośliny zapomocą organów korzeniowych. Materjał ciał roślinnych stanowią bowiem, oprócz głównych składników: $C$, $H$ i $O$ a także azotu $N$ i fosforu $P$, częściowo także mineralne składniki, jakimi są: $K$, $Ca$, $Mg$, $Fe$ i $S$.

Z powyższego widzimy ostatecznie, że w połączeniach węglowodanowych, wytwarzanych przez rośliny, odnajduje się węgiel, który pierwotnie wchodził w skład bezwodnika węglowego atmosfery.

2. *Warunki, w jakich zachodzi proces asymilacji węgla w roślinach.* — Opisane powyżej doświadczenie z bezwodnikiem węglowym i zielonemi częściami żywej rośliny, którego objawem widocznym jest wydzielanie się tlenu, świadczy, że proces asymilacji węgla w roślinach odbywać się może tylko: — 1) w zielonych częściach (organach) rośliny, — 2) oraz przy bezpośrednim działaniu światła. — Stąd dalej wnosić należy, że to działanie światła związane jest z obecnością w zielonych częściach rośliny jakiegoś składnika, który nadaje tym częściom rośliny zielone zabarwienie. — Składnikiem tym jest złożony związek chemiczny, zwany zielenią roślinną, albo chlorofilem. Znajduje się on w każdej zielonej tkance roślinnej w postaci ziarnek chlorofilu — Chlorofil jest więc tem ciałem, które współdziała w reakcji rozkładu bezwodnika węglowego, związanego z wydzielaniem zeń tlenu.

Asymilacja węgla w przyrodzie jest więc procesem polegającym na przetwarzaniu bezwodnika węglowego $CO_2$ z atmosfery w węglowodany $C_mH_{2n}O_n$, przy jednoczesnem wydzielaniu tlenu $O_2$. — Proces ten odbywa się w roślinie jedynie: — 1) przy współudziale chlorofilu, — 2) pod wpływem energji promieniowania słonecznego.

Asymilacja węgla jest więc reakcją fotochemiczną i to wyłącznie, albowiem bez spółdziałania światła odbyć się wogóle nie może. — Czynnemi są tu przytem przeważnie promienie czerwone i żółte. — Reakcja ta jest nadto procesem wybitnie endotermicznym, a w produktach jej gromadzi się (akumuluje) energja cieplna promieni słonecznych, i to w ogromnej ilości:

$$6\,CO_2 + 5\,H_2O \longrightarrow C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2 - 670000\,gkal.$$

Energja promieniowania słonecznego jest zawrotnie duża, lecz na powierzchnię ziemi dostaje się jej tylko część bardzo drobna. Jeśli pod uwagę weźmiemy stale oświetloną część powierzchni kuli ziemskiej, tj. tylko $^1/_2$ całej powierzchni ziemi, a dalej jej oddalenie od tarczy słonecznej, wynoszące ok. 150 średnic słońca, wreszcie zmniejszenie się natężenia promieniowania odwrotnie do kwadratu odległości od źródła, — to łatwo wyliczyć, że kula ziemska otrzymuje zaledwie: $0{\cdot}45 \times 10^{-9}$ część całości promieniowania słonecznego, a więc maksymalnie tylko $^1/_2$-miljardową jego część. — Liczne i dokładne pomiary i obliczenia wykazują, że ciepło, które pobiera 1 $cm^2$ powierzchni atmosfery ziemskiej w ciągu 1 *minuty* ze słońca wynosi średnio: $1{\cdot}938$ *gkal.* Ilość ta nie jest stała, albowiem podczas przejścia plam słonecznych przez widzialną stronę tarczy słońca „stała ciepła słonecznego“ gwałtownie maleje, aż do 60% swej wartości maksymalnej. Nadto znaczna część tej energji jest pochłaniana przez samą atmosferę, przez co jej dopływ na powierzchnię ziemi jest również zmniejszony. Słowem przemożna część energji wysyłanej przez słońce nie dochodzi powierzchni ziemskiej i nie bierze udziału w tym najpotężniejszym procesie energetycznym, jakim jest asymilacja węgla w przyrodzie.

Mimo to jednak rok rocznie wzrasta na powierzchni ziemi ogromna masa materjału roślinnego. Związki węglowe w roślinie utworzone, po jej zgonie, — jeśli nie są zużytkowane przez świat zwierzęcy, albo w braku dostępu powietrza, (np. będąc przysypane ziemią) nie ulegną utlenieniu lub spaleniu — przechodzą następnie złożony proces powolnego zwęglania (p. w. str. 347). — Tą drogą powstał węgiel brunatny i kamienny z materjału roślin dawnych epok geologicznych, liczonych na setki miljonów lat. Tą drogą wytworzyły się też i dziś wytwarzają się wciąż jeszcze pokłady torfu. W materjałach tych są właśnie nagromadzone te ogromne zapasy energji, które w przeciągu całych epok geologicznych związane zostały z promienistej energji słońca. — Rośliny są więc akumulatorem energji słonecznej.

3. *Stosunek bezwodnika węglowego i tlenu w atmosferze.* Ze składu powietrza (p. w. str. 300) wiemy, że ilość bezwodnika $CO_2 = 0{\cdot}03\,\%$, w stosunku do zawartości w nim tlenu $O_2 = 21\,\%$, jest bardzo mała. Ze względu na bujność roślinności dawnych epok geologicznych (np. epoki „węglowej"), wydaje się prawdopodobnem przypuszczenie, że w tych okresach życia ziemi zawartość $CO_2$ w atmosferze musiała być znaczniejsza. Mimo to obecna nieznaczna procentowa zawartość bezwodnika węglowego w powietrzu wystarcza światu roślinnemu na coroczny przyrost drzew i rokroczne wytwarzanie ogromnej ilości płodów roślinnych (zbóż, traw, owoców i t. d). Zważywszy jednak bezwzględną wielkości atmosfery ziemskiej (p. str. 301), można zdać sobie łatwo sprawę, iż zawartość w niej $0{\cdot}03\,\%$ $CO_2$ stanowi jeszcze ogromną ilość bezwzględną, a mianowicie ok. $1{\cdot}5 \times 10^{12}$ *ton* $CO_2$. — Asymilacja węgla w roślinach nie grozi jednak szybkiem wyczerpaniem tej ilości $CO_2$, albowiem jednocześnie z asymilacją węgla w organicznych żyjących odbywają się wciąż powolne procesy utleniania, czyli utlenianie połączeń węglowych i wydzielaniu $CO_2$. Nadto przy spalaniu się różnych materjałów węglowych — z węgla w nich zawartego powstaje zawsze $CO_2$. — Procesy te uzupełniają więc straty bezwodnika węglowego w atmosferze, choć nie można twierdzić stanowczo, czy wyrównanie to jest zupełne; zachodzą bowiem i pewne procesy geologiczno-chemiczne, które również wiążą bezwodnik węglowy, i to niepowrotnie. Należy tu przedewszystkiem wytwarzanie się osadów węglanów (n. p. wapieni), których materjał pochodzi ze szkieletów (skorupy) różnych organizmów wodnych (np. mięczaków). Całe pasma gór osadowych, n. p. dolomitów, różnych wapieni — jest tego właśnie dowodem. (Porównaj również ustęp o bezwodniku krzemowym).

**8. Inne połączenia węglowe.** — Aczkolwiek, jak wspomniano wyżej, rozmaite połączenia węglowe, które znajdują się w przyrodzie, albo otrzymują się sztucznie, stanowią ze względu na ich swoiste cechy, a także niezmierną ich mnogość i różnorodność, przedmiot odrębnego działu chemji, zwanego „Chemją Organiczną", niemniej jednak należy i w tym ogólnym opisie chemicznych własności węgla wymienić jeszcze kilka połączeń najprostszych, a mianowicie z siarką i azotem.

**Dwusiarczek węgla $CS_2$.** — Węgiel z siarką tworzy jedno tylko dokładnie znane połączenie: dwusiarczek węgla $CS_2$. Powstaje ono bezpośrednio przez ogrzewanie $C$ w strumieniu pary siarki. — Dwusiarczek węgla jest cieczą bezbarwną o *c. wł.* $= 1{\cdot}26\ g$ i $t_{wrz.} = 47^\circ$, silnie załamującą promienie światła. W stanie zupełnie czystym ma bardzo słaby eteryczny zapach; pod wpływem wilgoci i powietrza tworzą się zeń w znikomej ilości inne połączenia siarkowe, o bardzo

nieprzyjemnej zgniłej woni, którą handlowy dwusiarczek węgla zwykle też posiada.

W dwusiarczku węgla $CS_2$ rozpuszcza się wiele metaloidów jako to siarka $S$, fosfor żółty $P$, arsen żółty $As$, brom $Br$, jod $J$. — Tłuszcze i żywice również rozpuszczają sie znacznie w $CS_2$, wskutek czego używa się go do ekstrakcji różnych olejów. Dwusiarczek węgla zapala się bardzo łatwo, tworząc bezwodnik $CO_2$ i dwutlenek siarki $SO_2$.

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2.$$

Doświadczenie: — Łatwą zapalność $CS_2$, w porównaniu np. z zapalnością eteru lub benzyny, można okazać następującem doświadczeniem. Rozgrzanym pręcikiem szklanym dotykamy kolejno próbek eteru, benzyny i dwusiarczku węgla, umieszczonych w miseczkach: zapali się jedynie dwusiarczek węgla.

**Cyjan $C_2N_2$.** — Wytwarza się częściowo, jeżeli łuk Volty między elektrodami węglowemi działać będzie w atmosferze azotu. Węgiel elektrod łączy się wtedy z azotem.

Cyjan jest gazem bezbarwnym o charakterystycznej woni. Jego gęstość wzgl. powietrza $\Delta = 1{\cdot}81$. Z czego wynika wzór drobinowy $C_2N_2$. W wodzie mało się rozpuszcza, skrapla się łatwo: $t_{kr.} = 124^0$. — Na organizmy działa silnie trująco. W powietrzu pali się, dając charakterystyczny czerwony płomień:

$$C_2N_2 + 2\,O_2 = 2\,CO_2 + N_2.$$

Drobina gazowego cyjanu $C_2N_2$ składa się z dwu rodników $CN$, gdyż w pojedyńczym rodniku istnieje jedna wartość nienasycona, węgiel bowiem jest cztero-, a azot trójwartościowy. Stąd wynika wzór budowy tej drobiny: $N{\equiv}C - C{\equiv}N$. Pod względem chemicznym grupa $CN$, czyli rodnik, cyjan zachowuje się analogicznie do chlorowców, tworzy np: z $Na$ cyjanek sodu $Na - C{\equiv}N$ sól: analogiczną do $NaCl$, z wodorem — cyjanowodór $H - C{\equiv}N$.

Cyjanki otrzymuje się zwykle, gdy w wysokiej temperaturze działamy metalami lub ich węglanami na rozmaite złożone związki organiczne, zawierające węgiel i azot. Takiemi są np. rogi, sierść, kopyta zwierzęce i t. d. Z cyjanków, oczywiście działaniem kwasów, uzyskać można cyjanowodór:

$$Na.CN + HCl = NaCl + H.CN.$$

**Cyjanowodór HCN.** — Jest to ciecz bezbarwna, o $t_{wrz.} = +27^0$ i $t_{krz.} = -15^0$. — W wodzie rozpuszcza się znacznie, lecz w stanie roztworu ulega powoli rozkładowi.

Cyjanowodór jest bardzo słabym kwasem: roztwory jego przewodzą prąd trochę lepiej od czystej wody, cyjanki zaś nawet pod działaniem bezwodnika węglowego rozkładają się z wydzieleniem cyjanowodoru. Cyjanowodór i cyjanki są najsilniejszemi truciznami mineralnemi.

**Siarkocyjanowodór HCNS.** — Stapiając cyjanki z siarką, otrzymujemy siarkocyjanki: $KCN + S = KCNS$, które są solami kwasu siarkocyjanowodorowego, zwanego inaczej kwasem rodanowym. Siarkocyjanek *Fe* czyli rodanek żelaza $Fe(CNS)_3$ ma barwę ciemnoczerwoną. Rozpuszcza się w wodzie znacznie, jeszcze bardziej w eterze. Powstaje przy działaniu roztworu siarkocyjanku potasu (lub amonu) na roztwór którejkolwiek soli żelazowej i służy do wykazania jonów żelazowych $Fe'''$ w roztworze:

$$FeCl_3 + 3\ KCNS = Fe(CNS)_3 + KCl.$$

## 2. Zużytkowanie i przeróbka materjałów gazowych.

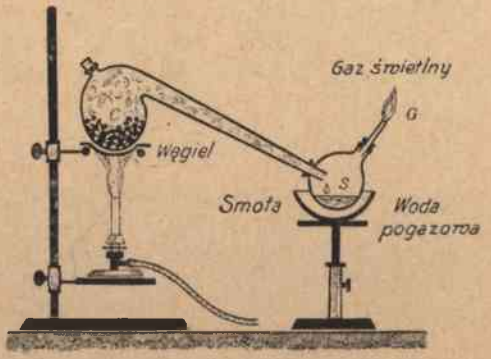
**I. Rozważania ogólne.** — Wszystkie kopalne gatunki węgla naturalnego, a także drzewo mają ogromne i wielorakie zastosowania i są zużytkowane: — 1) jako źródło energji cieplnej, wydzielanej w postaci ciepła przy spalaniu; — 2) jako materjał wyjściowy dla dalszej przeróbki chemicznej; — 3) a drzewo nadto jako materjał budowlany.

Z energetyczną przemianą, związaną z reakcją spalania się materjałów węglowych w powietrzu, wiąże się ściśle byt i postęp kultury materjalnej człowieka na ziemi. — Najbardziej zużytkowanym w czasach dzisiejszych materjałem opałowym jest węgiel kopalny. Służy on: — 1) do bezpośredniego ogrzewania mieszkań ludzkich, — 2) do przetwarzania zawartej w nim energji chemicznej — przedewszystkiem na energję mechaniczną wszelakich maszyn cieplnych (np. parowych), i następnie na energję prądu elektrycznego, otrzymywanego w elektrowniach, pędzonych motorami cieplnemi, a nadto jeszcze: — 3) do ogrzewania i otrzymywania wysokich temperatur w najrozmaitszych zadaniach przemysłu chemicznego, np. hutnictwa, ceramiki, dystylacji i t. d. — Rola materjałów węglowych — jako paliwa, tj. źródła energji cieplnej — jest więc najistotniejsza i najdonioślejsza. — Stąd pochodzi też głównie ogromne zapotrzebowanie węgla kopalnego w dzisiejszej epoce „pary i elektryczności“, — stąd również wzrost nieustanny światowej jego produkcji (p. w. str. 347). — Śmiało rzec można, że bez węgla kopalnego, jako źródła energji, nagromadzonej w nim ze słońca w okresie miljonów lat dawnych epok geologicznych — nie możliwy byłby ten nadzwyczajny postęp kultury, jaki wykazują czasy dzisiejsze.

Lecz i druga rola węgla kopalnego, a mianowicie jego znaczenie jako materjału wyjściowego — dla bardzo wielu gałęzi przemysłu chemicznego — jest w dobie obecnej nie mniej doniosła. Z chemicznej przeróbki węgla kopalnego otrzymujemy bowiem główne wyjściowe materjału przemysłu — farbiarskiego, farmaceutycznego, środków wybuchowych i t. d. — Stąd wynika konieczność omówienia na tem miejscu przynajmniej najgłówniejszych wyjściowych dróg, jakiemi ta chemiczna przeróbka materjałów węglowych się rozpoczyna. Najważniejszą z nich jest proces suchej dystylacji.

**2. Sucha dystalacja — materjałów węglowych.** — 1. *Na czem polega.* — Jest to proces, wywołany prażeniem materjału węglowego bez dostępu powietrza. — Proces ten prowadzi do postępowego rozkładu materjału organicznego i wytworzenia zeń złożonych produktów w postaci: — 1) gazu palnego „świetlnego“ 2) wody pogazowej, — 3) smoły i — 4) pozostałości stałej (koksu, węgla drzewnego i t. p.).

Doświadczenie. — W rurce żelaznej albo w retorcie trudnotopliwej umieszczamy nieco tłuczonego węgla kamiennego lub trocin z drzewa. Po rozżarzeniu retorty (Rys. 107), zapalamy wydobywający się z retorty gaz. W retorcie pozostaje koks. W odbieralniku skraplają się ciekłe produkty reakcji: wodnista ciecz i smoła pogazowa.




Rys. 107. Węgiel kamienny, prażony bez dopływu powietrza, rozkłada się z wytworzeniem: 1) *G* — gazu świetlnego, 2) *S* — wody pogazowej, 3) smoły, oraz 4) *C* — koksu.

Proces, jakiemu ulega materjał węglowy, poddany suchej dystylacji, jest bardzo złożony. Ogólnie powiedzieć można, że jest on zawsze wynikiem bardzo zawiłych reakcyj, które w wysokiej temperaturze pieca dystylacyjnego bez dostępu tlenu (powietrza) zachodzą między składnikami materjału węglowego. Ponieważ składnikami temi są oprócz węgla *C*, głównie wodór: *H*, tlen *O* i azot *N* (p. w. Tab. XXIV) — przeto w produktach suchej dystylacji muszą się znajdować albo te pierwiastki w stanie wolnym, albo w rozmaitych połączeniach ze sobą, przedewszystkiem takich, które wytwarzają się i utrzymują w warunkach temperatury i ciśnienia, nadanych procesowi dystylacyjnemu.

Od rodzaju materjału węglowego (np. węgla kamiennego, torfu, drzewa i t. p.), a nadto od ilościowego stosunku głównych jego

składników, wreszcie od warunków temperatury, ciśnienia i szybkości prażenia — zależeć więc będzie ostateczny wynik procesu suchej dystylacji materjału węglowego.

2. *Wydajność i jakość surowych produktów suchej dystylacji.* — Z wyjątkiem produktów stałych — koksu i węgla drzewnego, które są prawie czystym węglem — wszystkie inne produkty, otrzymywane tą drogą z rozmaitych materjałów węglowych, są to mieszaniny. — Przekonano się, że mieszaniny te złożone są z najrozmaitszych połączeń węglowych, a ich jakościowy skład w wysokiej mierze zależy od rodzaju (gatunku) pierwotnego materjału, poddanego procesowi suchej dystylacji. — A więc inny jest skład chemiczny gazu, wytworzonego z drzewa, a inny — z węgla kamiennego. Tak samo smoły i wody pogazowe, otrzymane np. z drzewa, torfu, węgla brunatnego, węgla kamiennego i t. p. — różnią się wybitnie składem, zawartych w nich związków chemicznych. — Również i wydajność surowych produktów, — tj. gazu, wody, smoły i węgla — dla różnych materjałąw jest rozmaita, jak o tem świadczy przykładowo następująca tablica:

**Tab. XXVI. — Wydajność produktów suchej dystylacji.**

| Materjał 100 *kg* | Gaz $m^3$ | Smoła *kg* | Woda pog. *kg* | Koks, węg. drz. *kg* |
|---|---|---|---|---|
| Drzewo . . . . | 20—25 | 3—9 | 35—45 | 20—30 |
| Torf . . . . . | 17—18 | 5—6 | 52—53 | 25—26 |
| Węgiel kamienny . | 30—31 | 6—7 | 9·5—10 | 64—65 |

3. *Produkty suchej dystylacji.* — **Gaz świetlny.** — 1) Skład. Głównemi składnikami gazu świetlnego są: wodór $H_2$ (ok. 47%) metan $CH_4$ (ok. 34%), tlenek węgla $CO$, etylen $C_2H_4$. Nadto w skład jego wchodzić mogą drobniejsze ilości acetylenu $C_2H_2$, benzolu $C_6H_6$, azotu $N_2$ i bezwodnika $CO_2$, (p. Tab. XXVII).

W zależności od temperatury, w której prowadzona jest sucha dystylacja, jako też od materjału wyjściowego, stosunkowa ilość powyższych składników ulega znacznym wahaniom. Ze wzrostem temperatury zwykle maleje procent metanu (p. w. Tab. XXV str. 353), a wzrasta wodoru i koksu.

2) Wartość opałowa gazu świetlnego jest bardzo znaczna, mianowicie 1 $m^3$ gazu wydziela przy spaleniu ok. 5000 *gkal.* Ponieważ 1 *kg* węgla kamiennego przy bezpośredniem spaleniu wydaje do 8000 *gkal.*, a poddany suchej dystylacji wydziela 0·3 $m^3$ gazu świetlnego, przeto łatwo obliczyć, że w otrzymanym gazie świetlnym zawiera się około 20% całkowitej wartości opałowej węgla.

3) Gaz świetlny pali się płomieniem jasnym, kopcącym. — Zawarty w powietrzu w ilości 10—20% tworzy mieszа-

ninę wybuchającą. Nadto jest on gazem trującym, a to ze względu na znaczną zawartość tlenku węgla. Już 5% gazu świetlnego w powietrzu działa zabójczo na człowieka. Nie należy przeto ani pozostawać w pokoju, w którym czuć obecność gazu, ani zapalać zapałki.

Doświadczenie. — Własności wybuchowe mieszaniny gazu świetlnego z powietrzem można bezpiecznie okazać w następujący sposób. — Górną część przyrządu Kippa (większych rozmiarów), która, jak wiadomo, stanowi baniasty lejek (p. Rys. 39, str. 118), umocowujemy w statywie pionowo końcem odciągniętym ku dołowi. Koniec ten łączymy wężem kauczukowym z kurkiem od gazu i po chwili zapalamy uchodzący gaz u górnego wylotu. Poczem zamykamy kurek od gazu i szybko zdejmujemy rurę kauczukową z dolnej rurki. Płomień u wylotu chwilowo nie gaśnie, a do lejka dołem wchodzi powietrze. Gdy mieszanina gazu z powietrzem w kuli lejka przybierze skład wybuchowy, następuje głośna, lecz nieszkodliwa eksplozja.

**Woda pogazowa.** — Jest to produkt wodnisty, zawierający w sobie różne połączenia, n. p. aceton $CH_3COCH_3$, alkohol drzewny, $CH_3OH$, przedewszystkiem jednak związki amonowe $NH_4R$ w których odnajduje się główna ilość azotu, związanego w pierwotnym materjale węglowym. Woda pogazowa reaguje przeto zasadowo. — Przez zadanie wapnem gaszonem $Ca(OH)_2$ i następnie oddystylowaniu — z wody pogazowej (p. str. 308) otrzymuje się gazowy amonjak $NH_3$, który następnie zostaje albo skroplony i w tym stanie jest rozsyłany we flaszkach stalowych, albo też rozpuszczony w czystej wodzie do nasycenia.

**Smoła pogazowa** — przedstawia czarną oleistą ciecz. Poddana dalszej przeróbce stanowi źródło ogromnej liczby cennych przetworów. Drogą dystylacji otrzymuje się z niej przedewszystkiem: benzol $C_6H_6$, karbol $C_6H_5.OH$, naftalinę $C_{10}H_8$, tiofen $C_4H_4S$, antracen $C_{14}H_{10}$ oraz bardzo liczne inne związki, które stanowią wyjściowy materjał do dalszej przeróbki na barwniki, środki lecznicze, dezynfekcyjne, wybuchowe i t. d. (p. Chemja Organ.).

**Koks i węgiel drzewny.** — Są to produkty stałe, o największej zawartości węgla ok. 97% *(C)*, i jako takie przedstawiają najcenniejszy materjał opałowy. Koks ma ogromne zastosowanie w hutnictwie, szczególniej do wyrobu żelaza jako środek odtleniający (p. „wielki piec"). Do użycia w zwykłych piecach mieszkaniowych, jako materjał rozpalający się trudno i wymagający silnego dopływu powietrza, nie jest pospolicie używany. O zastosowaniu i własnościach węgla drzewnego była mowa poprzednio. Nadto oba te produkty są zużytkowane do otrzymywania sztucznych gazów palnych, jakimi są np. gaz wodny i gaz generatorowy.

**3. Gaz wodny i generatorowy.** — Użycie gazu świetlnego jako źródła energji do motorów spalinowych ma dziś wielkie zastosowanie, a to dlatego, że motory takie nie wymagają wielkich instalacyj (budynków, kominów, kotłów i t. d.), oraz są bardzo przystępne w użyciu. Z tego też powodu coraz to bardziej zyskuje zastosowanie dalsza przeróbka koksu na gaz palny zwany gazem wodnym. Koks bowiem, jako węgiel prawie czysty (90—95%), nadzwyczaj trudno pali się w powietrzu. Poddany działaniu pary wodnej koks rozżarzony utlenia się kosztem tlenu wody i wydziela wodór. Reakcja przebiega, jak o tem była mowa na str. 355, powyżej 1000° głównie według równania:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2.$$

Otrzymana mieszanina $H_2$ i $CO$ jest gazem łatwo palnym. Przy spaleniu jej powstaje wyłącznie $CO_2$ i $H_2O$. Wartość opałowa gazu wodnego jest wielka (p. Tab. XXVII) i wynosi około 98% całkowitej energji cieplnej użytego koksu.

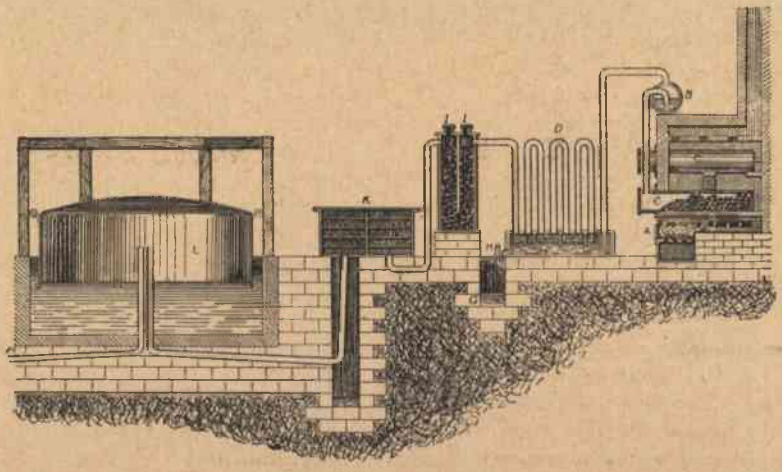
Zbliżony składem i własnościami do gazu wodnego jest gaz generatorowy. — Otrzymuje się on również reakcją rozkładu pary wodnej w wysokiej temperaturze żarzącego się węgla, użytego jednak nie w postaci koksu, lecz w postaci węgli naturalnych, lub węgla drzewnego, a nawet otrzymywanego z torfu. — Przyrządu, używanego do tego celu, noszą nazwę „generatorów“, a stąd nazwa samego gazu. — Wobec ogromnego zapotrzebowania benzyny dla motorów automobilowych i lotniczych, czynione są w ostatnich czasach próby do wprowadzenia gazu generatorowego, jako środka popędowego u tych maszyn. W tym celu skonstruowane zostały małe urządzenia generatorowe, zastępujące zbiorniki benzyny w automobilu.

**Tab. XXVII. Skład i wartość opałowa sztucznych gazów palnych.**

| Nazwa gazu, % składników | $H_2$ | $CO$ | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $C_6H_6$ | $CO_2$ | $N_2$ | Ciepło spalenia 1 $m^3$ w *kgkal.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Świetlny . . . . . | 47 | 9 | 34 | 4 | 1 | 2 | 3 | 5300 |
| Koksowniany . . | 47 | 6 | 28 | 2 | 0·5 | 2·5 | 14 | 4200 |
| Wodny . . . . . | 49 | 40 | 0·7 | — | — | 5 | 5·3 | 2500 |
| Generatorowy . . | 11 | 29 | 1·5 | — | — | 4 | 54·5 | 1300 |

**4. Fabrykacja koksu i gazu świetlnego.** — *Gazownie i koksownie.* — Do wyrobu gazu świetlnego na wielką skalę służą zakłady fabryczne, zwane gazowniami. Ma to miejsce przeważnie w większych miastach, lub w większych ośrodkach fabrycznych, gdzie zapotrzebowanie gazu do celów oświetlania lub do opalania jest znaczne. Niemniej jednak gazownie są również wytwórniami wszystkich innych surowych produktów suchej dystylacji węgla

kamiennego, a więc: wody pogazowej (stąd amonjaku), smoły pogazowej (stąd benzolu, środków dezynfekcyjnych i t. d.) oraz koksu. — W szczególności przy hutach żelaza zakładane są gazownie dla wyrobu koksu, niezbędnego do wytapiania surowca w wielkich piecach (p. n.). Noszą one wtedy nazwę koksowni. — Zarówno wyrób dobrego koksu, jak i dobra wydajność gazu świetlnego zależy w wysokiej mierze od gatunku węgla kamiennego. Są węgle łatwo i trudno „koksujące“. Tylko te ostatnie są przydatne do użytku w gazowniach. Są to węgle gazowniane: „tłuste“. — Węgli tłustych w Polsce dostarczają kopalnie śląskie. Huty w zagłębiu dąbrowskiem sprowadzają koks z koksowni Śląska. Rys. 108 wyobraża schematyczny obraz gazowni w przekroju.



Rys. 108. — Schematyczny przekrój gazowni: *A* — palenisko, *C* — retorta, *H* — zbiornik na smołę (kondensor), *D* — chłodnice powietrzne, *I* — kolumny, gdzie gaz przechodzi przez warstwę koksu, omywanego zimną wodą (skruber), *K* — oczyszczacz od siarkowodoru i dwutlenku węgla, *L* — gazometr.

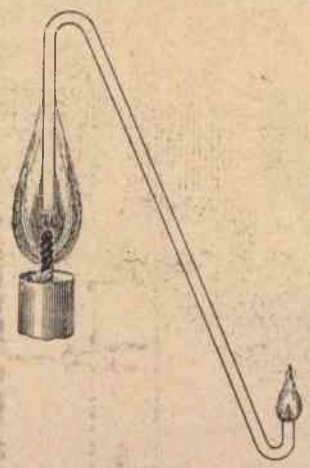
Prażenie węgla kamiennego w gazowniach i koksowniach przeprowadza się w ogniotrwałych retortach. Są to duże pionowo lub poziomo ustawione cylindry żelazne, wmurowane w odpowiednie piece. Pojemność jednej retorty wynosić może zwyż 5000 *kg* węgla. Retorty te są ogrzewane z zewnątrz do temperatury białego żaru, a więc powyżej 1000° *C*. — Wytwarzające się w retortach pary produktów ciekłych wraz z gazem uchodzą do szeregu odbieralników (kondensorów) i oczyszczaczy, gdzie odbywa się ich rozdział. — Ochłodzony i oczyszczony gaz przechodzi następnie do wielkich zbiorników, zwanych gazometrami. Są to ogromne klosze z blachy żelaznej, o pojemności np. 10000 $m^3$, zanurzone otwartą podstawą w basenie wodnym. Zebrany w tych zbiornikach gaz pod naciskiem, przekraczającym tylko nieznacznie ciśnienie barometryczne, może być wpuszczony do rur, które ze zbiornika

*

wychodzą. Te rury gazowe w miastach są prowadzone zwykle podziemnie wzdłuż ulic z licznemi rozgałęzieniami do domów i latarń.

Pierwsze gazownie założone zostały w Anglji z końcem XVIII w. *W. Murdoch* w 1798 r. zaprowadza pierwsze oświetlenie gazowe w fabryce maszyn Watta w Birminghamie. Miastem, którego ulice oświetlono poraz pierwszy gazem, był Londyn (1814). — Z polskich miast oświetlenie gazowe otrzymały najpierw Warszawa w 1856 r, poczem Kraków i Lwów 1858 r.

**5. Płomień, rodzaje płomienia i właściwości.** — 1. *Czem jest płomień.* — Gdy palą się w powietrzu lub tlenie czystym ciała stałe, trudno lotne np. węgiel czysty, magnez, żelazo i t. p. nie widzimy wyróżniającej się jakimś kształtem przestrzeni gazowej, lecz obserwujemy jedynie mniej lub więcej silne iskrzenie i świecenie. — Podczas palenia się świecy, drzewa lub węgli kamiennych powstaje odgraniczona przestrzeń gazowa, swoistego kształtu, ale pochodzi to stąd, że wytworzone wskutek miejscowego ogrzania stearyny lub węgla kamiennego pary i gazy odrazu w miejsce swego powstawania ulegają spaleniu. — To samo zachodzi przy spalaniu się nafty na knocie lampy, gdyż się tu spala para naftowa, wytworzona z jej cieczy. — Przekonać się o tem możemy łatwo, jeżeli we wewnętrzną część płomienia, np. świecy, wstawimy cienką rurkę zgiętą, jak wskazuje Rys. 109. Gazy powstałe na knocie, a jeszcze tu niespalone, częściowo uchodzą tą rurką i mogą być zapalone u jej wylotu. — Tak samo spala się również strumień każdego gazu palnego, np. świetlnego lub gazu ziemnego. — Innemi słowy: uchodzące swobodnie w powietrze gazy i pary ciał palnych spalają się nie inaczej jak z wytworzeniem płomienia.



Rys. 109. — Płomień świecy w swej wewnętrznej części zawiera gazy niespalone jeszcze, które można odprowadzić na zewnątrz.

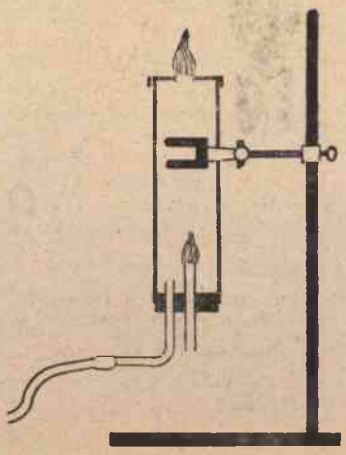
Bez powietrza, dokładniej bez tlenu powietrza, płomień wogóle wytworzyć się nie może. By płomień mógł zaistnieć muszą być w styczności ze sobą: $1^0$ — gaz lub para palnego ciała, $2^0$ powietrze (tlen). Nadto ciała te trzeba zapalić, tj. ogrzać silnie w jednem przynajmniej miejscu, co — jak wiadomo — spowodować może nawet drobna iskierka, wyrzucona z krzesiwka zapalniczki lub słaby wybuch materjału, zawartego w główce zapałki. Powstały płomień przedstawia gorejącą przestrzeń gazową, odgraniczającą się wyraźnie od otaczającej atmosfery np. powietrza.

Graniczna warstewka tej przestrzeni jest miejscem, w którem odbywają się reakcje chemiczne pomiędzy składnikami palnego gazu, a otaczającą go atmosferą.

*Reakcje chemiczne płomienia* zależą oczywista od składu palącego się gazu i atmosfery otoczenia, tak samo jak i ich wynik końcowy. — Wodór palący się płomieniem w atmosferze chloru (p. w. str. 170) daje *HCl*, a w atmosferze powierza wytwarza $H_2O$. — Płomień nafty, benzyny, alkoholu i t. d. w powietrzu wytwarza ostatecznie: $CO_2$ i $H_2O$, tak samo płomień gazu świetlnego, acetylenu i wszystkich węglowodorów, natomiast płomień dwusiarczku węgla $CS_2$ daje $CO_2$ i $SO_2$ i t. d.

Płomień zwykły i odwrócony. — Zwykły płomień gazu palnego, np. wodoru, metanu, par nafty i t. d. wytwarza się w atmosferze (powietrza), zawierającej tlen. Również dobrze jednak można wytworzyć płomień tlenu (powietrza) w atmosferze palnego gazu. Będzie to płomień „odwrócony".

Doświadczenie z odwróceniem płomienia najłatwiej wykonuje się w sposób następujący. Szeroką rurą szklaną, np. cylinder lampy naftowej (Rys. 110), opatrujemy u góry przykrywką blaszaną z otworem, u dołu zaś korkiem z wsuniętemi doń dwiema rurkami. — Jeżeli dostęp gazu jest słaby, to możemy go zapalić u wylotu węższej (lewej) rurki, otrzymując usadowiony na niej zwykły płomień gazowy. — Gdy jednak dopuścimy gaz pełnym strumieniem, to ilość powietrza, dochodzącego sąsiednią rurką szerszą (prawą), jest za mała, aby się gaz mógł wewnątrz cylindra palić; płomień na tej rurce (lewej) gaśnie, a uchodzący gaz, wypełniający obecnie cały cylinder, może być zapalony w górze cylindra. Równocześnie jednak spostrzegamy, że wewnątrz przyrządu samorzutnie zapala się gaz na górnym końcu rurki, doprowadzającej powietrze. W ten sposób obserwujemy odwrócenie zwykłego zjawiska palenia, pali się tu bowiem strumień powietrza w atmosferze gazu świetlnego.



Rys. 110. — Odwrócony płomień powietrza w gazie wytwarza się w środowisku palącego się gazu (w cylindrze), u wylotu rurki, którą dochodzi powietrze. U góry cylindra spala się natomiast gaz w powietrzu.

2. *Kształt i świecenie płomienia.* — Kształt płomienia zależy od wielu czynników zewnętrznych, jako to: formy knota (w lampach i świecach); wylotu palnika (w rożkach gazowych): szybkości wypływu strumienia palącego się gazu i t. d, czego przykłady obserwujemy pospolicie. — A więc kształt płomienia

nie jest jego cechą istotną, nie mniej jednak praktycznie niezmiernie ważną ze względu na cel, który dany płomień ma spełniać.

Świecenie płomienia nie jest również istotną, wyróżniającą cechą, zależy ona od rodzaju płonącego gazu. Wodór wydaje płomień nieświecący choć najbardziej gorący (p. str. 119), tak samo metan. Natomiast „świecącemi“ są te płomienie — które w pewnych warunkach mogą „kopcić“. — Kopcenie jest to wydzielenie się sadzy, a więc niezmiernie rozdrobnionego węgla *C*. Przekonać się o tem można łatwo, przeciągając przez płomień świecy lub lampy naftowej, a także przez świecący płomień gazu — chłodną płytkę porcelanową, która wnet pokrywa się sadzą. — A więc wewnątrz świecącego płomienia istnieć muszą niespalone cząstki węgla. Powstać one w nim mogły jedynie przez chemiczny rozkład związków węglowych w płonącym gazie, spowodowany wysoką temperaturą wewnątrz płomienia, a nie spaliły się całkowicie dla tego, że do wnętrza płomienia, otaczające powietr e nie ma dostatecznego dostępu. Ten dostęp powietrza odbywać się bowiem może w zwykłym płomieniu, jedynie drogą dyfuzji poprzez zewnętrzną graniczną warstewkę płomienia. Tu więc, w tej granicznej zewnętrznej powłoce płomienia, może nastąpić chemiczna reakcja całkowitego utlenienia rozjarzonych cząstek węgla, a co za tem idzie ich zupełny zanik.

A więc świecenie zwykłego płomienia, powstającego przy spalaniu związków węglowych, jest wywołane jedynie obecnością rozjarzonych cząstek węgla we wnętrzu płomienia.

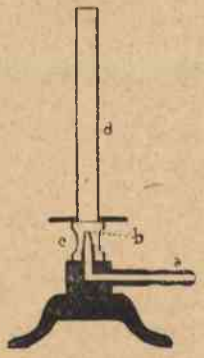
Płomień sztucznie nieświecący — powstałby natomiast zawsze z płomienia świecącego wtedy, gdyby został sztucznie umożliwiony dostateczny dopływ powietrza (tlenu) do wnętrza płomienia. Przekonywa nas o tem płomień dmuchawki (p. Rys. 42, str. 119): gdy miechem wtłaczać będziemy strumień powietrza do wnętrza świecącego płomienia gazowego — płomień odrazu przestaje świecić i wtedy nie można w nim wykryć obecności cząstek niespalonego węgla.

3. *Płomień i palnik Bunsena.* — Opisane powyżej właściwości płomienia odnoszą się do płomienia zwykłego, jakim jest np. płomień gazu wolno wypływającego z wylotu kurka, płomień lampy, lub płomień zapałki. — Odmiennym natomiast typem płomienia są płomienie wytwarzane sztucznie, w specjalnie urządzonych palnikach, do jakich należy np: wzmiankowany powyżej palnik dmuchawkowy lub palniki typu Bunsena.

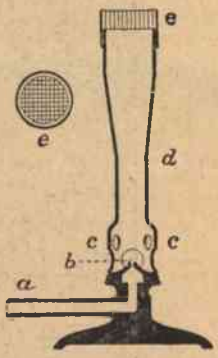
Palnik Bunsena ma konstrukcję następującą. — W zasadzie jego (Rys. 111) znajduje się przewód, którym gaz wchodzi. Przewód ten zakończony jest wąskim wylotem *b*. Z boków tego wylotu w ruchomym bębenku palnika znajdują się okienka *c*, które przez pokręcenie bębenka mogą być zamknięte lub pozostawione otwarte. —

Z tą częścią palnika łączy się dłuższa i szersza rurka *d*, zwana kominkiem. — Gdy okienka w bębenku palnika są otwarte, strumień gazu, uchodzącego wylotem *b*, porywa z sobą powietrze. W kominku tworzy się więc mieszanina powietrza z gazem. — Mieszanina ta zapalona u wylotu kominka daje płomień, który przedstawia Rys. 113. Jest to właśnie płomień *Bunsena*.

Płomień Bunsena. — Wyróżnia się następującemi własnościami: — 1) nie świeci, — 2) jest wyraźnie zróżnicowany na dwie części: — *a)* stożek wewnętrzny, odznaczający się słabem zielonawem zabarwieniem, — *b)* stożek zewnętrzny, przy dziennem świetle ledwie widoczny. — W stożku wewnętrznym panuje stosunkowa niska temperatura (ok. 300°), niema tu jeszcze spalania się gazu. Natomiast stożek zewnętrzny wykazuje bardzo wysoką temperaturę, dochodzącą 1700°, daleko wyższą, niż temperatura wnętrza zwykłego płomienia świecącego. — W całej przestrzeni stożka zewnętrznego odbywa się całkowite spalanie gazu, gdyż wmieszane do gazu powietrze zapewnia potrzebną do tego ilość tlenu. Taki płomień świecić więc nie może, bo niema w nim cząstek niespalonego węgla. — Przez zakręcenie otworów bębenka w płomieniu palnika występuje raptowna zmiana: płomień staje się świecący, niezróżnicowany na dwie części.




Rys. 111.
Palnik Bunsena:



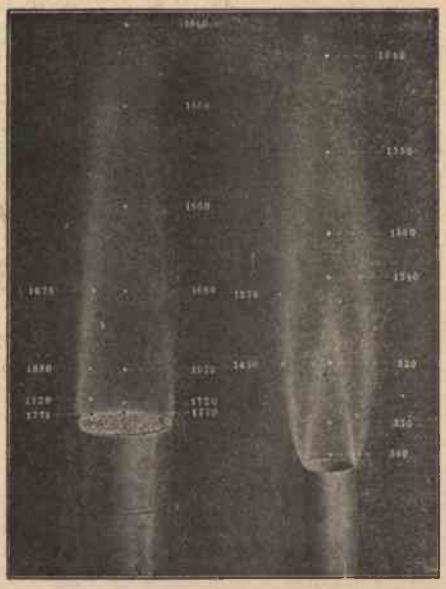

Rys. 112.
Palnik Meckera:

*a* — rurka doprowadzająca gaz; *b* — wylot tejże; *c* — otwory w bębenku, przez które wciągane jest powietrze; *d* — kominek; *e* — nasadka kominkowa, zapobiegająca przeskakiwaniu płomienia.

Jeżeli natomiast dopływ gazu w palniku Bunsena jest niedostateczny, wówczas zdarzyć się może, że już wewnątrz palnika ilość dopływającego powietrza wystarcza do podtrzymania tam palenia, a wtedy gaz palić się poczyna świecącym małym płomykiem w bębenku u wylotu *b*. Zjawitko to zwie się „przeskoczeniem“ płomienia. Takie spalanie się gazu jest nieużyteczne: rozgrzewa jedynie sam pąlnik. Należy wówczas odciąć dopływ gazu zupełnie na krótką chwilę, poczem przy zwiększonym dopływie nanowo zapalić, zmniejszając jednocześnie dopływ powietrza, przez skręcenie bebenka *c*.

Temperatura płomienia Bunsena zależna jest oczywiście od natury chemicznej spalającego się gazu, oraz poczęści od konstrukcji palnika. Najgorętszym płomieniem jest płomień wodoru, płonącego w czystym tlenie: daje on temperaturę, dochodzącą 2500°. Zwyczajne palniki bunsenowskie, zasilane gazem świetlnym, mogą dać temperaturę, dochodzącą 1550°. Rozkład i maksy-

malna wysokość temperatury płomienia w znacznym stopniu zależy od kształtu płomienia i stosunku stożka wewnętrznego (gorącego). — W palniku Meckera, przez nakrycie kominka nasadką *e*, złożoną z kilkudziesięciu odrębnych kanalików (Rys. 112), wewnętrzny zielonawy stożek płomienia rozpada się na liczne drobne, niskie stożki, przez co zewnętrzny stożek gorący wypełnia całkowicie całą przestrzeń płomienia (p. Rys. 113). W ten sposób osiąga się wyższą temperaturę maksymalną płomienia, aż do 1775° i jednostajniejszy jej rozkład. Nadto konstrukcja ta uniemożliwia „przeskakiwanie“ płomienia do wnętrza palnika.

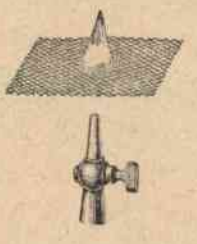


Rys. 113. — Płomień palników *Meckera* i *Bunsena* i rozkład w nich temperatury.

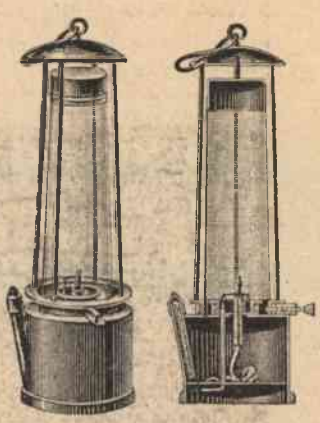
Użycie palników Bunsena jest wielostronne, albowiem spalanie gazów przy ich pomocy jest najbardziej korzystne, ze względu na wysoką temperaturę wytwarzanego przez nie płomienia. — Stąd palniki te mają niezaprzeczalne pierwszeństwo w aparatach służących do celów ogrzewania, jakiemi są np. zwykłe kuchenki i piecyki gazowe oraz wszelkie instalacje w kotłowniach opalanych gazem. — Również i do celów oświetlania, mają one wyższość przed innemi, gdyż nieświecący, ale bardziej gorący płomień bunsenowski, może być użyty do silniejszego rozjarzenia wprowadzanego doń ciała obcego, np. druciku lub siatki platynowej. — Wtedy świeci nie sam płomień, lecz to obce, wprowadzone doń ciało. — Takiem światłem żarowem jest właśnie światło *Auera*, w którem ciałem jarzącem się jest siateczka, wytworzona z popiołu zawierającego tlenek ceru $Ce_2O_3$. — Stąd światło *Auera* zwie się światłem żarowo-gazowem.

4. *Lampka górnicza Davy'ego.* — Jeśli do płomienia zanurzymy cienką siatkę miedzianą, to siatka ta, jako dobry przewodnik ciepła, odbierze dużo ciepła płonącym gazom i oziębia je tak, że już powyżej siatki palić się nie będą mogły. Siatka druciana „ucina“ więc płomień. Odwrotnie znów, jeśli nad wylotem palnika gazowego w odległości kilku centymetrów umieścimy siatkę miedzianą i nad nią gaz zapalimy, to płomień nie przeskoczy do palnika i pod siatką palić się nie będzie (Doświadczenie! Rys. 114). Dopiero po dłuższym

czasie, gdy siatka przez zetknięcie z płomieniem znacznie się już ogrzeje, płomień może pod nią przeskoczyć. Na tej zasadzie opiera się lampka *Davy'ego* (Rys. 115). Jest to zwykła lampka olejna lub naftowa, której płomień ze wszystkich stron otoczony jest zamkniętym szczelnie cylindrem z siatki drucianej. Gdy gazy wybuchające dostaną się do płomienia i wewnątrz lampki zapalają się nawet,



Rys. 114. — Działanie siatki metalowej na płomień: przecinanie płomienia.



Rys. 115. — Lampka górnicza *Davy'ego*: ochronne działanie siatki metalowej.

to płomień ich nie może się z lampki wydostać i nie może wywołać wybuchu w całej kopalni. Działanie ochronne lampki *Davy'ego* nie jest jednak nieograniczone, gdyż w razie powtarzających się raz po raz wybuchów w lampce, siatka ostatecznie się rozgrzewa i nie może wtedy przeszkodzić przedostaniu się płomienia na zewnątrz.

---

XXIII.

# Krzem i związki krzemu.

**1. Krzem jako pierwiastek.** (*Silicium Si* = 28 06). — *Występowanie w przyrodzie.* — W postaci rodzimej krzem nie występuje na ziemi. Niezwykle rozpowszechnione są natomiast tlenowe połączenia tego pierwiastka, bądźto w postaci dwutlenku krzemu $SiO_2$ (krzemionka), bądźto w najrozmaitszych związkach tegoż z tlenkami metali w postaci różnych krzemianów. Podobnie jak związki węgla stanowią osnowę chemiczną przyrody ożywionej, tak samo związki krzemu są szkieletem przyrody martwej. Przemiany związków krzemu mają pierwszorzędne znaczenie w dziejach ziemi od epok najdawniejszych.

*Otrzymywanie.* — Najłatwiej otrzymuje się krzem wolny z krzemionki $SiO_2$ działaniem sproszkowanego magnezu $Mg$, w myśl zasady Berthelota (p. str. 100):

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow 2\,MgO + Si.$$

*Własności fizyczne.* — Krzem w stanie wolnym znany jest w kilku odmianach allotropowych:

1) Krzem bezpostaciowy, o *c.* $g = 2\,35\,g$. Proszek nierozpuszczalny w zwykłych rozczynnikach, dający się spalać w powietrzu z wydzielaniem $SiO_2$.

2) Krzem krystaliczny o *c.* $g = 2{\cdot}5\,g$, powstający przez stopienie krzemu bezpostaciowego w $t > 1480^0$, lub łatwiej przez wykrystalizowanie ze stopu z *Zn*, lub *Al*. Krystalizuje się w postaci długich stalowo-szarych igieł. W powietrzu nie daje się spalać.

*Własności chemiczne.* — W licznych swych połączeniach krzem występuje zawsze jako pierwiastek czterowartościowy. W swem ogólnem zachowaniu chemicznem wykazuje liczne analogje z węglem. Łączy się z chlorowcami w temp. czerwonego żaru, a z fluorem zapala sie nawet w temp. zwykłej, tworząc $SiF_4$ (p. str. 258). — Z różnemi metalami, np. *Mg*, tworzy w temp. pieca elektrycznego (łuku Volty) odpowiednie krzemki metali, np. $Mg_2Si$. — Z metaloidami w tych samych warunkach powstają odpowiednie krzemki metaloidów, np. węglik krzemu $SiC$, azotek krzemu $Si_3N_4$, borek krzemu $Si_3B_4$.

Kwasy z wyjątkiem $HF$ na krzem nie działają, stężone zaś zasady na gorąco tworzą krzemiany i wydzielają wodór, np:

$$Si + 2\,KOH + H_2O \longrightarrow K_2SiO_3 + 2\,H_2.$$

**2. Połączenia krzemu z wodorem.** — Rozpatrzymy tu jedynie najprostszy związek, odpowiadający w związkach węgla metanowi, mianowicie $SiH_4$.

**Krzemowodór $SiH_4$** powstaje przez działanie kwasu solnego na krzemek magnezu:

$$Mg_2Si + 4\,HCl = 2\,MgCl_2 + SiH_4\,(\uparrow).$$

Krzemowodór jest gazem bezbarwnym, w wodzie nierozpuszczalnym, skrapla się łatwo. Na powietrzu samorzutnie się zapala, zamieniając się na wodę i dwutlenek krzemowy:

$$SiH_4 + 2\,O_2 = 2\,H_2O + SiO_2.$$

**3. Połączenia krzemu z tlenem.** — Tu mamy dwutlenek $SiO_2$ i odpowiadające mu hydraty, czyli kwasy krzemowe.

**Dwutlenek krzemowy $SiO_2$.** — *Fizyczne własności.* — W stanie wolnym znajduje się w przyrodzie w ogromnych ilościach, i to w kilku postaciach krystalicznych, jako część składowa wielu skał.

1) Najważniejszą jego odmianą krystaliczną jest kwarc, zwany kryształem górskim. Jest to ciało bezbarwne, przeźroczyste, niekiedy jednak wskutek różnych domieszek zabarwione, np. na fioletowo (ametyst), cięższe od wody (ok. 2·7 razy) i bardzo trwałe. Temp. topnienia ma wysoką: $t_{top.}=1670^0$, a więc dopiero w temp. łuku elektrycznego lub w płomieniu dmuchawki tlenowodorowej można go stopić w tyglach z karborundu (p. n. str. 384). W wodzie rozpuszcza się w znikomo małej ilości; mimo to istnieją w przyrodzie kryształy górskie, dochodzące nieraz długości metra i więcej: powstały one prawdopodobnie przez krystalizację z gorących koloidalnych rozczynów wodnych pod znacznem ciśnieniem.

2) Drugą odmianą dwutlenku $SiO_2$ jest chalcedon, nieznany w wyraźnych kryształach, lecz występujący w postaci zbitych skupień o skrytokrystalicznej budowie jako krzemień, jaspis, agat i t. d. Mają one przełom muszlowy i dają się łupać w kształcie ostrzy. W przedhistorycznem życiu ludzkości używane były przeto do wyrobu pierwotnej broni i najprostszych narzędzi. — Znamy nadto kilka innych jeszcze odmian $SiO_2$, ale są one mało rozpowszechnione.

**Szkło kwarcowe.** — Kryształ górski jest ciałem bardzo opornem na działanie różnych czynników chemicznych (z wyjątkiem alkaljów). Stąd też używa się go do wyrobu dokładnych ciężarków wagowych, lamp kwarcowych *(Hg)*, a także również i do przyrządzania naczyń chemicznych, które muszą być wydmuchiwane w płomieniu tlenowodorowym, gdyż dopiero w tak wysokiej temperaturze dwutlenek krzemu mięknie dostatecznie. Szklisty dwutlenek krzemowy ma niezmiernie mały spółczynnik rozszerzalności, zaledwie $5\cdot4.10^{-7}$ w granicach $0^0 - 1000^0$. Wskutek tego łatwo znosi raptowne i znaczne zmiany temperatury. Naczynie z dwutlenku krzemowego, rozgrzane do czerwoności, można bez obawy pęknięcia zanurzyć do zimnej wody!

*Chemiczne własności.* — Dwutlenek krzemu jest bezwodnikiem kwasowym, nadzwyczaj słabym, który tak jak np. bezwodnik fosforowy tworzyć może bardzo wiele kwasów, przeważnie jednak nieznanych w stanie wolnym, lecz jedynie w postaci swych soli.

Wodniki dwutlenku krzemowego, tj. kwasy krzemowe, otrzymujemy, gdy na roztwór krzemianu sodowego podziałamy np. kwasem solnym. Opada wówczas biały klaczkowaty proszek, zwany krzemionką. Odpowiada ona mniej więcej monohydratowi: $SiO_2 . H_2O = H_2SiO_3$.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3.$$

Pomimo, że krzemionka jest w wodzie nierozpuszczalna, to jednak, jeżeli będziemy roztwór krzemianu strącali ostrożnie (tj. będziemy do kwasu solnego przylewali krzemianu sodowego kroplami), nie otrzymamy widomego osadu krzemionki: krzemionka pozostanie w postaci subtelnej zawiesiny, tworząc zol koloidalny (p. w. str. 76).

**Kwasy krzemowe i krzemiany.** — *Kwasy krzemowe.* — Przez łączenie jednej lub kilku drobin bezwodnika z jedną lub kilkoma drobinami wody powstać mogą następujące kwasy:

$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$ — kw. metakrzemowy,
$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$ — kw. ortokrzemowy,
$2SiO_2 + H_2O = H_2Si_2O_5$ — kw. dwukrzemowy,
$2SiO_2 + 3H_2O = H_6Si_2O_7$ — i t. d.

Ogólny skład tych kwasów dałby się więc wyrazić wzorem: $[mSiO_2\ nH_2O]$. Te wszystkie wodniki krzemowe są z wejrzenia podobne do zwykłej krzemionki. Nie posiadamy reakcji dla odróżnienia tych poszczególnych kwasów, a o ich istnieniu wnioskujemy głównie ze składu chemicznego istniejących w przyrodzie ich soli.

Kwasy krzemowe należą do bardzo słabych kwasów, przeto mogą tworzyć sole tylko z mocnemi katjonami, np. z $Na^{\cdot}$, $Ka^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ i t. d. Niema natomiast krzemianów amonu.

Zole i żele krzemionki. — Działaniem kwasów np. *HCl* na sole kwasów krzemowych powstaje krzemionka: częściowo w postaci koloidalnego roztworu (p. w.), częściowo galaretowego osadu. Przypuszcza się, że krzemionka, pozostająca w stanie hydrozolu, odpowiada właśnie ortokwasowi $Si(OH)_4$. Po odparowaniu i osuszeniu traci ona częściowo wodę i przechodzi w stan nierozpuszczalny, czyli hydrożel. Ta utrata wody nie odbywa się jednak skokami, jak np. dla wodników różnych krystalicznych soli, lecz przeciwnie zawartość wody zmienia się w sposób ciągły. Nie można przeto twierdzić o kwasach krzemowych, że są to odrębne hydraty określonego składu, jak np. w kwasach fosforowych. — Odwodniony częściowo kwas krzemowy może z powrotem przyłączyć wodę i przechodzi w stan hydrozolu.

*Krzemiany* i *glinokrzemiany*. Sole kwasów krzemowych, czyli krzemiany, są związkami nadzwyczaj rozpowszechnionemi w skorupie ziemskiej. Oprócz zwykłych krzemianów, występujących w przyrodzie przeważnie w połączeniach z *Ca*, *Mg* i *Fe*, bardziej rozpowszechnionemi są związki glinokrzemowe, tj. sole kwasów glinokrzemowych ogólnego wzoru: $[H_2Al_2Si_nO_{2n+4}]$. Najprostszy z tych kwasów ma skład: $H_2.Al_2Si_2O_8.H_2O$, jest to właśnie kaolin. Tu należą również np. minerały: skaleń potasowy $K_2.Al_2Si_2O_8$; natrolit $Na_2.Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ i t. d. — Przeważna część minerałów, składających pierwotną skorupę ziemską, należy do glinokrzemianów. Są one w wodzie prawie nierozpuszczalne, z wyjątkiem czystych krzemianów sodowych lub potasowych.

Krzemiany sodowe mogą być sztucznie otrzymane przez stopienie bezwodnika $SiO_2$ z wodorotlenkiem $NaOH$ lub węglanem sodowym $Na_2CO_3$ w myśl przemian:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\ (\uparrow) \quad \ldots \ldots \quad (1)$$
$$SiO_2 + 2\,Na\,OH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O\ (\uparrow).$$

Krzemiany sodowy i potasowy z powodu swej rozpuszczalności w wodzie noszą nazwę szkła wodnego i mają zastosowanie do impregnowania papy dachowej, dekoracyj teatralnych i t. p. przedmiotów, celem ochrony ich od ognia.

Z roztworu krzemianu sodowego inne kwasy np. $HCl$ (jak o tem była mowa wyżej), lub nawet daleko słabszy kwas węglowy strącają kwas krzemowy i tworzą odpowiednie sole sodowe, np:

$$Na_2SiO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,Na\,Cl + SiO_2\ (\downarrow) + H_2O \quad . \quad (2)$$
$$Na_2SiO_3 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + SiO_2\ (\downarrow) \quad \ldots \quad (3)$$

Jak widzimy, reakcja (3) jest odwróceniem reakcji (1). Wynika to z odmiennych warunków, w jakich jedna i druga reakcje zachodzą. Reakcja (1) tyczy się masy stopionej, ognisto-płynnej, w której wydzielający się bezwodnik $CO_2$ pozostać nie może, a zatem z masy reagującej bezustannie się usuwa (↑); reakcja (3) zaś tyczy się roztworów, i to w niskich temperaturach, gdzie $CO_2$ jest stosunkowo znacznie w cieczy rozpuszczalny, a natomiast bezwodnik krzemowy $SiO_2$ czy też jego wodniki wskutek swej niezmiernie małej rozpuszczalności z roztworu wypadają (↓).

*Rozpoznanie krzemianów.* — Krzemiany najłatwiej rozpoznać przez następującą reakcję. Koniec drucika platynowego zaginamy w uszko i, rozgrzawszy go, nabieramy doń odwodnionego fosforanu

sodowego. Poczem sól w uszku stapiamy w płomieniu palnika bunsenowskiego na szklistą perełkę; perełka ta składa się z metafosforanu sodowego. Drobną bryłkę badanego minerału kładziemy na perełkę i powtórnie stapiamy. W razie obecności krzemianów, po ostygnięciu przezroczystej perełki widzimy w niej dokładnie zachowany kształt bryłki. Reakcja ta polega na tem, że metafosforan sodowy rozkłada krzemian, wydzielając czysty $SiO_2$, a ten zachowuje kontury krzemianu, z którego powstał.

*Stosunek bezwodników krzemowego i węglowego w przyrodzie.* — Obie reakcje, tu rozważane, mają ogromną doniosłość w zmianach geologicznych, zachodzących w skorupie ziemskiej. Gdy kula ziemska znajdowała się jeszcze w stanie ognisto-płynnym, węglany istnieć nie mogły, ulegały rozkładowi, a tlenki metali łączyły się z bezwodnikiem krzemowym na stosunkowo trwalsze krzemiany pochodzenia ogniowego, w atmosferze zaś nagromadziła się znaczna ilość bezwodnika węglowego, ilość zapewne o wiele większa od tej, która dziś znajduje się w atmosferze (p. w. str. 364). Wraz z ostyganiem skorupy ziemskiej rozpoczęło się oddziaływanie czynników atmosferycznych, przedewszystkiem pary wodnej, wody i słabych roztworów solnych na owe krzemiany. Działanie tych wszystkich czynników sprowadza się w istocie rzeczy do tego, że owe złożone krzemiany ulegać poczęły rozkładowi, i to tak, że stosunkowo najłatwiej rozpuszczalne ich części, tj. krzemian sodowy i potasowy, zostały wypłókane, następnie ten sam los spotykał krzemian wapniowy. Na miejscu zaś pierwotnego krzemianu pozostał wreszcie mniej lub więcej czysty glinokrzemian żelazowy, zawierający zmienne ilości wody oraz nadmiar bezwodnika krzemowego, który w owym pierwotnym krzemianie się znajdował.

Wypłókiwane krzemiany sodowe i wapniowe, stykając się z bezwodnikiem węglowym atmosfery, ulegać musiały więc reakcji (3), tj. zmieniać się na węglany, a mianowicie ostatecznie na bardzo mało rozpuszczalny węglan wapniowy, a wydzielać w stanie wolnym krzemionkę. Wskutek tego szeregu reakcyj ilość wolnej krzemionki i węglanu wapniowego w skorupie ziemskiej i zwłaszcza na dnie mórz bezustannie wzrasta, natomiast zmniejsza się w równej mierze ilość wolnego bezwodnika węglowego w atmosferze, gdyż ten osadza się w skorupie ziemskiej jako węglan wapniowy. Kolosalny rozwój flory w dawniejszych epokach geologicznych był wywołany zapewne obfitszą niegdyś zawartością bezwodnika węglowego w atmosferze. Że zaś reakcje geologiczne między krzemianami a węglanami i dziś jeszcze przebiegają w tym samym kierunku, to oczekiwać należy, iż w dalszych dziejach ziemi ilość wolnego bezwodnika węglowego wciąż zmniejszać się będzie, i roślinność będzie się musiała przystosować do tej zmniejszonej ilości dostępnego jej pokarmu.

**4. Inne połączenia krzemu.** — Rozpatrzymy tu kilka jeszcze połączeń krzemu z chlorowcami i połączenie z węglem.

**Chlorek krzemu $SiCl_4$.** — Krzem bezpostaciowy, ogrzany w strumieniu chloru, reaguje z nim łatwo, tworząc chlorek krzemowy $SiCl_4$. Jest to ciecz, półtora raza cięższa od wody i wrząca w 59°. Dymi silnie na powietrzu, gdyż bardzo gwałtownie reaguje z wodą, jako typowy chlorek metaloidu, wedle wzoru:

$$SiCl_4 + 4\,H.OH \longrightarrow 4\,HCl + Si(OH)_4\ (\downarrow),$$

tworząc kwas solny $HCl$ i wydzielając $H_4SiO_4$ krzemionkę w postaci klaczkowatego hydrożelu.

**Fluorek krzemu $SiF_4$.** — *Otrzymywanie.* Z fluorem $F$ krzem $Si$ tworzy już w zwykłej temperaturze fluorek gazowy $SiF_4$. Związek ten powstaje też przez działanie $H_2F_2$ na bezwodnik krzemowy lub wogóle na jakiekolwiek krzemiany (p. w. str. 258):

$$SiO_2 + 2\,H_2F_2 \longrightarrow SiF_4\ (\uparrow) + 2\,H_2O$$
$$CaSiO_3 + 3\,H_2F_2 \longrightarrow SiF_4\ (\uparrow) + CaF_2 + 3\,H_2O.$$

Z powodu, że woda i para wodna hydrolizują $SiF_4$, należy reakcję prowadzić w obecności stężonego kwasu siarkowego, który zatrzymuje wodę i przez to usuwa reakcje następcze (p. n: 1, 2, 3).

*Zastosowanie.* — Działanie kw. $H_2F_2$ na krzemiany jest bardzo ważne, gdyż zapomocą tej reakcji możemy z krzemianów usunąć krzem, jako $SiF_4$, a zasady zawarte w krzemianie zamienić na fluorki lub następnie na rozpuszczalne w wodzie siarczany, co jest koniecznie niezbędne w analizie krzemianów. Również reakcji tej używa się do nagryzania szkła dla poczynienia na niem znaków, np. w przyrządach fizycznych i chemicznych, lub też dla otrzymania klisz do reprodukcji artystycznej (fluoroforty). W tym celu przedmiot szklany pokrywa się cienką warstewką stopionej parafiny lub wosku, a po jej zastygnięciu ostrym rylcem rysuje się na niej odpowiednie znaki i tym sposobem obnaża się w tych miejscach powierzchnię szkła, którą nagryzać ma fluowodór.

*Własności.* — Fluorek krzemu jest gazem bezbarwnym, dość trudno się skraplającym. Wrze w $t_{wrz.} = -100°$. Z wodą rozkłada się, ale nie daje krzemionki i kwasu fluorowodorowego, lecz tworzy obok krzemionki kwas fluorokrzemowodorowy, według następujących kolejnych przemian:

$$SiF_4 + 4\,H.OH \longrightarrow Si(OH)_4 + 2\,H_2F_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$SiF_4 + H_2F_2 \longrightarrow H_2SiF_6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$3\,SiF_4 + 4\,H.OH \longrightarrow Si(OH)_4 + 2\,H_2SiF_6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

**Kwas fluorokrzemowodorowy $H_2SiF_6$.** — Związek ten istnieje tylko w rozczynach; przy odparowywaniu roztworu rozkłada się z powrotem na $SiF_4$ i $H_2F_2$.

Sole kwasu $H_2SiF_6$ są dobrze znane i łatwe do otrzymania, np. $Na_2SiF_6$. Mogą one służyć i służyły dawniej do otrzymywania czystego krzemu. W tym celu działano zwykle na fluorokrzemian sodowy metalicznym sodem:

$$Na_2SiF_6 + 4\,Na \longrightarrow 6\,NaF + Si.$$

Otrzymuje się wtedy krzem bezpostaciowy. — Fluorokrzemian potasowy $K_2SiF_6$ jest mało rozpuszczalny w wodzie.

**Węglik krzemu SiC.** — Powstaje w piecu elektrycznym (metoda *Achesona* 1891 r.) w $t =$ ok. 3500° przez działanie węgla na bezwodnik krzemowy, w myśl wzoru:

$$SiO_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,CO + SiC.$$

Karborund $SiC$ jest masą szaro-czarną, bardzo twardą, (ustępuje tylko diamentowi). Obecnie jest powszechnie używany jako materjał szlifierski. Jest to ciało krystaliczne i bardzo odporne na działanie środków chemicznych: w powietrzu ani w tlenie się nie pali.

Z karborundu $SiC$ otrzymuje się czysty sztuczny grafit $C$ drogą rozkładu w temperaturach najwyższych:

$$SiC \longrightarrow Si + C_{grafit}.$$

---

XXIV.

# Bor i związki boru.

**1. Bor jako pierwiastek** (*Borum* $B = 10{\cdot}82$). — Bor jest pierwiastkiem metaloidowym trójwartościowym, zupełnie odosobnionym, gdyż już nawet następny analogiczny pierwiastek, należący do tej grupy, mianowicie glin, jest typowym metalem, którego opis zatem należy dać w dziale metali.

Bor został odkryty w 1807 r. przez *Gay-Lussaca* i *Thenarda*. W przyrodzie nie występuje w stanie wolnym, lecz jedynie w postaci połączeń, np. kwasu borowego $H_3BO_3$, w okolicach wulkanicznych (np. w Toskanji w źródłach gorących, zwanych fumarolami), a także jako minerał boraks $Na_2B_4O_7.10\,H_2O$. Wolny $B$ może być otrzymany przez wyprażenie i redukcję tlenku borowego środkami silnie redukującemi, np. matalicznym magnezem, wedle wzoru:

$$B_2O_3 + 3\,Mg \longrightarrow 3\,MgO + 2\,B.$$

Jako pierwiastek istnieje w kilku odmianach: — 1) Bor bezpostaciowy jest szaro-czarnym proszkiem o *c. g.* = 1·73 *g*, topi się w $t_{top.}$ = 2300°. W zwykłych rozczynnikach nie rozpuszcza się, natomiast z glinem *Al* tworzy stop, skąd po zakrzepnięciu krystalizuje się. — 2) Bor krystaliczny jest prawie tak twardy, jak diament.

**2. Połączenie boru z tlenem.** — Połączenia boru z wodorem nie są dostatecznie poznane. Z tlenowych połączeń najpospolitsze są połączenia następujące:

**Tlenek borowy $B_2O_3$.** — W tlenie bor bezpostaciowy zapala się za ogrzaniem. Tak samo daje się utlenić przez działanie silnie utleniających środków, np. kwasu azotowego. Tlenek boru otrzymuje się zwykle z istniejącego w przyrodzie kwasu borowego przez wyprażenie i wydzielenie wody, a więc jest on bezwodnikiem tego kwasu:

$$2\,H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Bezwodnik kwasu borowego $B_2O_3$ jest ciałem stałem, szklistem, topiącem się w temperaturze ok. 577° na masę lepką, prawie nielotną nawet w 2000°. Ma zastosowanie do wyrobu niektórych gatunków szkła, a także jako środek do wypierania za ogrzaniem lotnych bezwodników z ich soli, np:

$$K_2SO_4 + B_2O_3 \rightleftarrows 2\,KBO_2 + SO_3\,(\uparrow).$$

**Kwas borowy $H_3BO_3$.** — Jest to ciało bezbarwne, krystalizujące się w kryształach o pozorze łusek jakby tłustych; w gorącej wodzie rozpuszcza się znacznie, w zimnej o wiele mniej. Jest bardzo słabym kwasem: jego roztwory prądu elektrycznego prawie wcale nie przewodzą, na lakmus nie działają. Natomiast jest środkiem antyseptycznym; stąd kwas ten ma zastosowanie w medycynie i w fabrykacji konserw.

Kwas borowy składu $H_3BO_3$ nosi nazwę kwasu ortoborowego. Przez odwodnienie w temp. ok. 100° przechodzi w kwas jednozasadowy metaborowy $HBO_2$ i dalej w temp. ok. 140° w kw. czteroborowy $H_2B_4O_7$, aż wreszcie przy jeszcze wyższem ogrzewaniu w bezwodnik $B_2O_3$. Podobne stopniowe odszczepienie wody z hydrantów widzieliśmy np. w kw. ortofosforowym (p. str. 334).

*Wykrycie kw. borowego.* — Kwas $H_3BO_3$ tworzy z alkoholem związki lotne, które zabarwiają płomień alkoholu na zielono. Do małej kolbki wlewamy alkohol z kwasem borowym lub boranami zadanemi kwasem siarkowym i zawartość kolbki zagotowujemy. Parę

alkoholu, uchodzącą przez rurkę szklaną, umieszczoną w szyjce kolbki na korku, zapalamy: płonie ona zielonym płomieniem. Ta reakcja służy do wykrywania związków boru.

**Boraks** $Na_2B_4O_7.10\,H_2O$. — Sól ta krystalizuje się z 10 drobinami wody. Znajduje się obficie w Tybecie i na Cejlonie. Jest to ciało bezbarwne, które przy ogrzewaniu utraca najpierw wodę krystalizacyjną, a następnie topi się na masę szklistą. W stopionym boraksie roztwarzają się tlenki metaliczne, uważać możemy go bowiem za związek metaboranu sodowego $NaBO_2$ z tlenkiem borowym: $2\,NaBO_2 + B_2O_3 = Na_2B_4O_7$, a ów tlenek borowy tworzy w wyższej temperaturze z tlenkami metalicznemi odpowiednie sole.

*Zastosowania boraksu:* — 1) Na tem właśnie polega zastosowanie boraksu do lutowania. Lut spajać może tylko zupełnie czyste powierzchnie metali. Jeśli więc mamy, jak zwykle, powierzchnię metalu nieco utlenioną, to umieściwszy na niej nieco boraksu i ogrzawszy płomieniem lampki blacharskiej, możemy szkodliwą powłokę tlenku rozpuścić w stopionym boraksie i zupełnie ją usunąć.

2) Z tej samej własności boraksu korzystamy też w jakościowej analizie chemicznej. Boraks stopiony w uszku drucika platynowego ze związkami niektórych metali daje charakterystycznie zabarwione „perły boraksowe“ (por. w. perły fosforowe str. 335). — Np. sole kobaltu *Co* dają perłę niebieską, sole chromu *Cr* — zieloną, sole manganu *Mn* — fioletową w płomieniu oksydującym, a bezbarwną w płomieniu redukującym i t. d.

3) Poza tem używamy boraksu jako zaprawy przy barwieniu tkanin; boraks ze skrobią ryżową tworzy tak zwany „błyszczący“ krochmal do prasowania bielizny.

**3. Inne związki boru.** — **Chlorek boru** $BCl_3$. — Z chlorem bor łączy się bezpośrednio na ciecz wrzącą w 17°, która jako typowy chlorek metaloidu hydrolizuje się wodą całkowicie z wydzieleniem kwasu borowego:

$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\,HCl.$$

**Fluorek boru** $BF_3$. — Połączenie boru z fluorem jest związkiem gazowym. Otrzymuje się przez działanie fluorowodoru na bezwodnik $B_2O_3$:

$$B_2O_3 + 3\,H_2F_2 \longrightarrow 3\,H_2O + 2\,BF_3.$$

**Azotek boru BN.** — Rzecz godna uwagi, że bor za ogrzaniem łączy się bezpośrednio z azotem. Azotek boru, podobnie jak chlorek, rozkłada się natychmiast za działaniem wody na kwas borowy i wydziela $NH_3$:

$$BN + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + NH_3.$$

XXV.

# Metale. — Ogólne cechy.

**I. Fizyczne cechy.** — Pod względem własności fizycznych następujące cechy wyróżniają przeważnie pierwiastki metaliczne od metaloidów. Zauważyć przytem należy, że cechy te są nawet dla jednego i tego samego metalu różne, w zależności np. od tego, czy metal był stopiony i wylany, czy też walcowany, ciągnięty lub kuty.

1) Połysk. Wszystkie metale w stanie zwartym posiadają połysk t. zw. metaliczny, a *Mg* i *Al* nawet w stanie sproszkowanym. Połysk ten jest najczęściej srebrno-biały. W stanie doskonałego sproszkowania barwa metali jest szara, a najczęściej czarna.

2) Kowalność jest to cecha rozciągania się kawałka metalu w cienkie płytki pod wpływem uderzeń. — *As*, *Sb*, *Bi*, chociaż podobne do metali, są ciałami kruchemi. — *Zn* staje się kowalny dopiero od 120° do 150°, powyżej 200° znów jest kruchy.

3) Twardość metali może być bardzo różna; *K*, *Na* są miękkie jak wosk, *Cr* jest tak twardy, że rysuje szkło.

4) Topliwość obraca się też w bardzo wielkich granicach (p. Tab. „Stałe fiz. pierwiastków"). — Poniżej 100° topią się: *Hg*, *K*, *Na*. Od 100° — 1000° topią się: *Sn*, *Bi*, *Cd*, *Pb*, *Zn*, *Sb*, *Al*, *Mg*, *Ag*. Powyżej 1000° metale: *Cu*, *Au*, *Ni*, *Fe* (czyste), *Pt*, *Cr*. — Najwyższy punkt top. ma wolfram *W* (ok. 3400°).

5) Lotność może być tak samo bardzo rozmaita. Łatwo destylują się np. metale: *Hg* (357°), *K* (762°), *Cd* (770°), *Zn* (907°). Tej własności wymienionych metali używa się do ich rafinacji. Nawet najmniej lotne mogą być doprowadzone do stanu pary w wysokiej temperaturze pieca elektrycznego.

6) Zdolność tworzenia stopów, tj. rozpuszczania się wzajemnego w stanie stopionym, jest u metali albo nieograniczona (np. *Sn* i *Pb*, które mieszają się w każdym stosunku), albo tylko częściowa (np. *Zn* i *Pb* = 1·6 : 100). — Własności fizyczne stopu, podobnie jak roztworów ciekłych, bynajmniej nie są średnią arytmetyczną tej samej własności składników, np. stop *Cu* (70 %) z *Sn* (30 %) nie jest czerwonawy, jak miedź, lecz zupełnie biały, jak cyna, a stop monet niklowych: *Cu* (75 %) z *Ni* (25 %) jest jasnożółty. — Tak samo i własności chemiczne stopu różnią się od własności składników, np. stop *Au* (75 %) z *Ag* (25 %) opiera się działaniu kwasu azotowego, który doskonale roztwarza czyste srebro i t. d. — Z tych odmian własności danego metalu w stanie stopu korzysta się pospolicie do celów praktycznych.

Amalgamaty są to roztwory metali w rtęci (grec. ἁμαλός = miękki). Najłatwiej tworzą się amalgamaty metali lekkich: *K*, *Na* i t. d, najbardziej opornie zachowuje się w tym względzie *Fe*.

*

7) Ciężar gatunkowy obraca się w granicach: 0·53 *g (Li)* do 22·5 *g (Os)*. Rozróżniamy: — (1) metale lekkie o *c. g.* $< 5$ oraz — (2) metale ciężkie o *c. g.* $> 5$.

8) Przewodnictwo elektryczne. — Własność ta wybitnie odgranicza metale od metaloidów. Przewodnictwo właściwe metali aczkolwiek jest liczbowo bardzo różne, (p. str. 209, Tabela XV), zawsze jednak dla najmniej przewodzącego metalu jest $10^4$ do $10^6$ razy większe, niż dla najbardziej dobrego elektrolitu. Nadto przewodnictwo metali z oziębieniem rośnie, czyli ich opór elektryczny maleje, podczas gdy u metaloidów, np. węgla, przeciwnie opór z oziębieniem wzrasta. W temperaturze absolutnego zera opór elektryczny metali spada do zera.

**2. Chemiczne cechy.** — Chemja metali jest stosunkowo prostsza niż chemja metaloidów. Najważniejsze związki chemiczne należą do kategorji soli, większość zaś soli w roztworach wodnych jest przeważnie zdysocjowana na jony. Ogólną więc cechą chemiczną metali jest zdolność przechodzenia w stan jonowy.

Wszystkie sole potasowe w roztworze będą więc zawierały jony potasu $K^{\cdot}$, wszystkie sole sodowe — jon sodu $Na^{\cdot}$ i, o ile nie komplikuje reakcji jon kwasowy, będą wszystkie wykazywały jednakowe reakcje, jednakowe własności, tj. reakcje jonu potasowego lub sodowego. Własności jonów metali są więc stałe i niezależne od natury jonów ujemnych, obecnych z niemi w roztworze. Dla pierwiastków metali charakterystyczne są następujące, omówione już przeważnie, cechy chemiczne:

1) Metale w solach występują w stanie roztworu jako jony dodatnie (p. w. str. 183).

2) Przynajmniej jeden z tlenków lub wodorotlenków danego metalu ma charakter zasadowy (p. w. str. 85 i 189).

3) Chlorowcowe związki metali, w przeciwieństwie do metaloidów, albo wcale się nie hydrolizują, albo tylko nieznacznie (p. w. str. 296, 333, 339).

4) Niektóre sole mogą tworzyć przez wzajemne połączenie się sole „sprzężone“. — Np. *KCN* i *AgCN* dają sól sprzężoną (kompleksową):

$$K.CN + Ag.CN \longrightarrow K^{\cdot}.Ag(CN)_2',$$

w której potas jest katjonem $K^{\cdot}$, a reszta „sprzężonym“ anjonem $Ag(CN)_2'$. Przekonywa nas o tem to, iż srebro podczas ektrolizy tej soli wędruje nie ku katodzie, lecz ku anodzie, a także fakt, iż do roztworu takiej soli dodane chlorki, a więc jony $Cl'$, nie strącają jonu *Ag* jako *AgCl* (p. w. str. 196, 259). Dowodzi to, że atom metalu *Ag* wchodzi w skład sprzężonego anjonu. — Przypadki takie są dość pospolite (p. np. żelazocyjanki).

W opisie grupujemy metale w rodziny naturalne: łączymy we wspólne grupy te metale, które wykazują reakcje analogiczne,

posiadają jednakową wartościowość i t. d. — Wartościowość metali ocenia się zwykle według ich połączeń tlenowych lub chlorowcowych, gdyż metale tylko wyjątkowo łączą się z wodorem. Również jak metaloidy, metale występują nieraz z różną wartościowością i tworzą wówczas dwa lub więcej zupełnie odmiennych szeregów połączeń. Tak jak u metaloidów połączenia, odpowiadające niższej wartościowości metalu, oznaczamy końcówką — *awy*, odpowiadające zaś wartościowości wyższej — końcówką — *owy*. Np: $FeCl_2$ — chlorek żelazawy, $FeCl_3$ — chlorek żelazowy.

Metalami szlachetnemi nazywamy metale o małej aktywności chemicznej, a więc np. trudno utleniające się na powietrzu w zwykłej temperaturze lub nawet za ogrzaniem. Do nich należą: *Ag*, *Au*, *Pt* i kilka innych, mniej powszednich.

**3. Otrzymywanie metali.** — Niektóre tylko metale znajdują się w przyrodzie w postaci rodzimej, np. *Pt* i jej pokrewne, nadto *Au*, *Cu*, *Hg*. Przeważnie jednak otrzymuje się metale z ich związków rodzimych, czyli z kruszców (rud). Najważniejsze pod względem hutniczym są kruszce tlenowe, tj. istniejące w przyrodzie tlenki lub wodorotlenki metali, oraz siarczki metali. Z kruszców tych zwykle otrzymuje się metale przez redukcję ciałami, mającemi do tlenu silne powinowactwo. W przemyśle przeważnie używa się do tego celu węgla. Przez „wytapianie“ kruszców z węglem otrzymujemy np. żelazo, cynk, miedź, nikiel. Budowa aparatów do tego używanych zależy oczywiście od własności wytapianego metalu.

W niektórych przypadkach używa się do redukcji nie węgla *C*, ale innych silniejszych środków redukcyjnych, np. łatwo utleniających się metali: magnezu *Mg* lub glinu *Al*, do kruszców siarkowych zaś żelaza *Fe*. W ostatnich czasach wciąż wzrastające znaczenie w metalurgji ma prąd elektryczny, który przepuszcza się bądź przez roztwory soli danego metalu (elektrolityczne otrzymywanie miedzi, niklu), bądź przez sole stopione, najpospoliciej przez stopione chlorki (otrzymywanie glinu, magnezu i t. d. p. str. 412, 417).

---

## XXVI.

# Potasowce (Metale alkaljów).

**Ogólna charakterystyka.** — Do grupy potasowców należą metale jednowartościowe: — lit *Li*, sód *Na*, potas *K*, rubid *Rb* i cez *Ce* (te dwa ostatnie bardzo rzadkie). Są to metale, nie występujące nigdy w przyrodzie w postaci rodzimej, lecz wyłącznie tylko w solach, jako: chlorki, bromki, siarczany, azotany, glinokrzemiany i t. d.

Sód *Na* i potas *K* otrzymane zostały przez elektrolizę stopionych wodorotlenków na początku XIX wieku (*Davy* 1806). Lit *Li*, rubid *Rb* i cez *Ce* wydzielić można również tą samą drogą elektrolityczną.

*Własności.* — 1) Potasowce są metalami o metalicznym połysku, barwie srebrzystej i małym ciężarze właściwym. Są bardzo miękkie, tak że w temp. zw. dają się łatwo krajać nożem. — Jak to z gęstości ich pary wynika, drobiny ich w stanie gazowym są jednoatomowe. Jednoatomowemi są również drobiny innych zbadanych pod tym względem metali, jako to np. rtęci *Hg*, kadmu *Cd*, cynku *Zn*.

2) Potasowce są bardzo czynne pod względem chemicznym i łatwo tworzą połączenia. — W powietrzu, zwłaszcza wilgotnem, utleniają się szybko, powlekając się skorupą tlenku i wodorotlenku: dlatego muszą być przechowywane bez dostępu powietrza i wody, np. pod naftą. — Na wodę działają gwałtownie, wydzielając *H* i tworząc odpowiedni wodorotlenek:

$$2\,H.OH + 2\,K \rightarrow 2\,K.OH + H_2.$$

Działanie jest tak szybkie i połączone z wydzieleniem takiej ilości ciepła, że wywiązujący się wodór może się zapalić (np. przy użyciu potasu). — Z chlorowcami, z siarką potasowce również gwałtownie łączą się bezpośrednio.

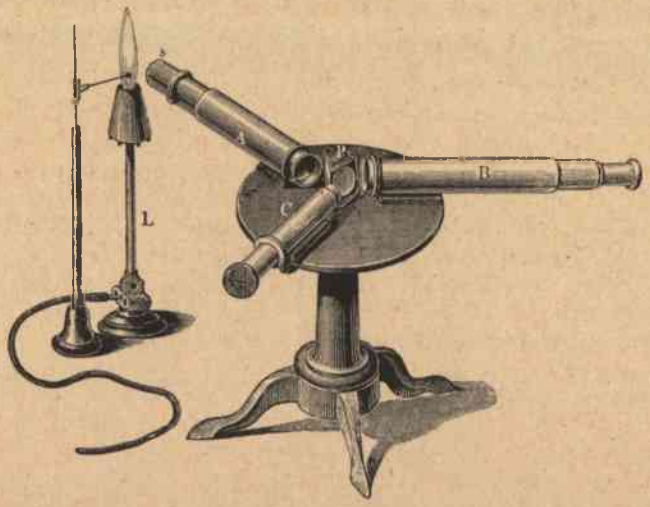
3) Wodorotlenki i prawie wszystkie sole potasowców są w wodzie obficie rozpuszczalne.

Jeśli uwzględnimy, że w takich rozczynach znajdują się wolne jony tych metali, to fakt wielkiej dzielności chemicznej potasowców daje się streścić w tem, że posiadają one nadzwyczajną skłonność do przechodzenia ze stanu metalicznego w stan jonowy: $K - \ominus \rightarrow K^{\cdot}$. Skoro rekcja potasu, sodu i t. d. z wodą wywiązuje bardzo wiele ciepła, wnosić stąd należy, że tworzenie się jonu potasowego z metalu potasu jest reakcją wysoce egzotermiczną, a więc, jak istotnie widzimy, łatwo zachodzi samorzutnie.

*Rozróżnianie potasowców.* — Wszystkie sole potasowców są białe, a roztwory ich są bezbarwne, o ile anjon kwasowy, wchodzący w skład owej soli, nie jest barwny. Znaczy to, że jony potasowców są bezbarwne. — Rozpoznać i rozróżnić możemy sole potasowców, wprowadzając na druciku platynowym sól lub roztwór solny potasowca do nieświecącego płomienia bunsenowskiego palnika: płomień przybiera wówczas charakterystyczne zabarwienie. Zabarwienia te pochodzą stąd, że w temperaturze płomienia lampki gazowej sól użyta rozkłada się i w płomieniu znajduje się wtedy rozżarzona i dopro-

wadzona do świecenia para metalu. Sole *Li* barwią płomień na karmazynowo, sole *Na* — na żółto, sole *K* — na fioletowo, sole *Rb* — na fioletowo-czerwono, sole *Cs* — na niebiesko (p. Tab. widmowa).

**Analiza widmowa**. — 1. *Widmo ciągłe.* — Jeżeli wiązkę światła słonecznego lub światła zwykłego świecącego płomienia (gazowego, naftowego i t. d.) załamiemy przez pryzmat w przyrządzie, zwanym spektroskopem (Rys. 116), wówczas płomień się rozszczepi, tj. owa wiązka światła białego rozszerzy się na mniej lub więcej długie pasemko barwne, którego barwy: fioletowa, niebieska, zielona, żółta, czerwona łączą się z sobą w jeden szereg bez żadnych przerw.




Rys. 116. Spektroskop: *A* — rura z soczewką skupiającą; *S* — szczelina do wpuszczania wiązki światła; *P* — pryzmat załamujący i rozszczepiający wiązkę promieni. *B* — luneta do obserwowania widma; *C* — luneta pomocnicza dla wyznaczania położenia prążków widmowych.

Zjawisko to nazywamy widmem światła białego. Widmo takie, o ile jest bez przerw, nazywa się widmem ciągłem. Widma ciągłe powstają ze światła rozżarzonych do białości ciał stałych lub ciekłych. Takie właśnie widmo daje światło rozżarzonego żelaza, światło rozpalonej siatki auerowskiej, światło lampy naftowej, wreszcie wogóle światło płomienia, w którym świecą rozżarzone cząstki węgla. Długości fal świetlnych $\lambda$ objęte widzialną częścią widma światła białego, zawierają się pomiędzy $\lambda = 360$ a $800\ \mu\mu$ na długości ($1\ \mu\mu = 0{\cdot}000001\ mm$).

2. *Widma emisyjne.* — Doprowadzone do świecenia pary lub gazy natomiast dają zupełnie odmienne widmo, mianowicie widmo nieciągłe. Wiązka wydzielanego przez nie światła rozszczepia się w pryzmacie nie na jedno ciągłe tęczowe pasmo, lecz na kilka lub kilkanaście oddzielnych wiązek, poprzedzielanych ciemnemi przerwami (p. Tab. widmowa).

Tego rodzaju widma nazywamy: widmami prążkowemi lub smugowemi, w zależności od tego, czy przedstawiają one barwne, ostro odgraniczone linje odrębne, czy też zbite gęsto wiązki takich linij, które występują jako smugi barwne o mniej ostrych granicach. Przykładami widm linjowych (prążkowych) są np. widma: *H*, *He*, *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Tl*, *In*. Natomiast widma smugowe dają drobiny $N_2$, atomy *Ba* itd. — Przy użyciu silnie rozszczepiających aparatów spektralnych przekonać się można, że każda smuga widmowa składa się właściwie z ogromnej ilości niezmiernie delikatnych odrębnych linij.

Światło białe rozżarzonych ciał stałych składa się zatem z promieni o wszelkich rodzajach długości fali, podczas gdy światło świecących par i gazów wysyła tylko promienie o pewnych ściśle określonych długościach fali. Widmo każdego pierwiastka jest w rozległych granicach temperatur zawsze jednakowe i niezmienne, może przeto służyć do scharakteryzowania i wykrywania pierwiastków. Jeśli uwzględnimy, że nawet nadzwyczaj drobna ilość świecącego pierwiastka (miljonowe części grama) wystarcza, aby w spektroskopie wystąpiło charakterystyczne widmo tego pierwiastka, to zrozumiemy, że optyczna metoda wyróżniania pierwiastków jest niezmiernie czuła, a niekiedy nawet jedynie możliwa, np. jedynie tą drogą można było poznać skład pierwiastkowy słońca i gwiazd i przekonać się, iż materja tych ciał składa się z tych samych zasadniczych pierwiastków, co i ziemia. Ta metoda nosi nazwę analizy spektralnej. Opracowali ją pierwsi *Bunsen* i *Kirchhoff* (1860 r.). Odtąd zapomocą niej właśnie wykryto wiele nowych, dawniej nieznanych rzadkich pierwiastków. Z pomiędzy potasowców np. rubid *Rb* i cez *Cs* znalezione zostały po raz pierwszy metodą widmową przez Bunsena i Kirchhoffa w solankach z Dürkheim.

Wytwarzanie widm emisyjnych uskutecznia się w dwojaki sposób: — 1) W bezbarwnym płomieniu palnika bunsenowskiego, jak o tem była mowa wyżej, wtedy mamy — widmo płomienia napojonego parami badanego ciała. — 2) W iskrze lub łuku elektrycznym, przebijającym pary badanego ciała, wtedy mamy — widmo iskrowe. W zależności od własności i stanu skupienia badanego ciała, te widma iskrowe wytwarzane są rozmaicie: bądźto między cienkiemi drucikami platynowemi, bądźto między elektrodami sporządzonemi z danego metalu, bądźto w kapilarnych rurkach szklanych, wypełnionych silnie rozrzedzonym gazem, czyli w rurkach *Pflückera*, *Geisslera*. Bardzo wysoka temperatura iskry elektrycznej czyni widma iskrowe jaśniejszemi od widm, wytwarzanych w płomieniu bunsenowskim. Stąd też minimalna ilość substancji, dająca się stwierdzić spektralnie, osiąga granicę nawet miljardowych części grama, jak np. dla *Na* aż do $0{\cdot}3 \times 10^{-9}\,g$.

Załączona barwna Tab. widmowa zawiera obraz odwróconego widma słonecznego, oraz 13 najbardziej charakterystycznych emisyjnych widm pierwiastków. Barwy widmowe umieszczone są w niej od fal najmniejszej długości (fioletowej barwy $\lambda =$ ok. 400 $\mu\mu$) na

lewo do fal największej długości (czerwonej barwy $\lambda$ = ok. 800 $\mu\mu$) na prawo. Z dokładnego zmierzenia położenia obserwowanych przy badaniu barwnych prążków i porównania ze znanemi widmami, wnioskujemy, z jakim pierwiastkiem mamy w danym wypadku do czynienia.

3. *Widmo słoneczne,* jako też widma gwiazd stałych przedstawiają widma odwrócone, tj. rodzaj widma ciągłego, na którem występują ciemne prążki, dokładnie w tych samych położeniach, jakie zajmują prążki te w jasnych widmach emisyjnych danych pierwiastków. Te ciemne prążki widma słonecznego, zbadane przez *Fraunhofera*, noszą nazwę linij fraunhoferowskich. Właśnie wskutek obecności pewnych takich linij, nieodpowiadających żadnemu ze znanych pierwiastków na ziemi, wywnioskowano (*Lockyer*, 1868 r.) o obecności w materji słońca pierwiastka helu *He*, który dopiero później (p. str. 306) został na ziemi wykryty przez *Ramsay'a*.

4. *Widma absorbcyjne.* — Wiele ciał w stanie stałym lub cieczy (roztworów) posiada własność pochłaniania pewnych promieni światła białego. Po przejściu przez tego rodzaju ciała, wychodzące zeń światło jest zabarwione. Spektroskop wykazuje wtedy, że ciągłe widmo padającego światła białego po przejściu przez absorbujące ciało — zostaje przerwana ciemnemi wstęgami w różnych, lecz zawsze charakterystycznych dla danego ciała częściach widma ciągłego. Ten rodzaj widma zwie się widmem absorbcyjnem. Widma absorbcyjne, podobnie jkk widma emisyjne, służą do scharakteryzowania wielu ciał i rozpoznania ich w mieszaninach, nawet bardzo złożonych, jak np. w krwi, w roztworach barwników roślinnych i zwierzęcych, w szkłach barwnych i t. p.

## 1. Lit.

**Lit** (*Lithium* $Li = 6{\cdot}94$). — *Występowanie.* — Najważniejszemi z nielicznych połączeń litu są minerały: ambligonit $Li(Al\,F).PO_4$, trifillin $Li(FeMn)PO_4$. Poza tem w postaci nieznacznych domieszek do wielu minerałów pierwiastek ten jest bardzo rozpowszechniony na ziemi. Niektóre rośliny, w szczególności tytoń i burak ćwikłowy, asymilują go z gleby, wobec czego obecność *Li* w popiele tych roślin może być stwierdzona spektroskopowo.

Lit metaliczny otrzymuje się przez elektrolizę stopionego chlorku *LiCl*. Wśród pierwiastków alkalicznych (potasowców) lit ma najwyższą temp. top. ($+ 180^0$) i wrzenia (ok. $1400^0$), a najmniejszy ciężar właściwy ($s = 0{\cdot}53\,g$). Jest wogóle najlżejszem ciałem stałem.

*Połączenia litowe* są analogiczne z połączeniami *Na, K*. Atom litu jest więc jednowartościowy. Lit łączy się energicznie i bezpośrednio z wodorem *LiH*, z azotem $Li_3N$, tlenem $Li_2O$. — Znamienna jest mała rozpuszczalność: wodorotlenku $Li(OH)$, węglanu $Li_2CO_3$ i fosforanu $Li_3PO_4$ w przeciwieństwie do analogicznych związków innych potasowców. — Połączenia litowe zabarwiają płomień bunse-

nowski purpurowo (p. Tab. widmowa). — Lit metaliczny, ani jego sole znaczniejszego zastosowania nie mają. Niektóre z nich, np. $Li_2CO_3$ używane są w lecznictwie.

## 2. Sód.

**Sód** (*Natrium Na* = 23·0) — 1. *Sód jako pierwiastek* — nie występuje w świecie mineralnym w stanie wolnym lecz w połączeniach, a mianowicie: jako minerał halit czyli chlorek *NaCl*, saletra czyli azotan $NaNO_3$, oraz w wielu krzemianach i glino-krzemianach sodowo-wapniowych, a także w wodzie morskiej jako najgłówniejszy katjon $Na^{\cdot}$ rozpuszczonych w niej różnych soli.

Sód metaliczny otrzymuje się dziś wyłącznie przez elektrolizę stopionego *Na.OH*, a więc w zasadzie tą samą metodą, zapomocą której *Davy* w 1806 r. po raz pierwszy wyosobnił ten metal.

Sód *Na* jest metalem o barwie srebrzystej, topi się w 97·7°, wrze ok. 880° ma *c. wł.* = 0·97 *g*. Utlenia się bardzo łatwo i dlatego działa jako środek silnie redukujący, np. ogrzewany z węglanem sodowym odbiera odeń tlen i wydziela węgiel w myśl przemiany:

$$Na_2CO_3 + 4\,Na \longrightarrow 3\,Na_2O + C.$$

Doświadczenie to można łatwo wykonać w tygielku porcelanowym: kawałki sodu należy umieścić pomiędzy warstwami sody i zwolna ogrzewać przykryty tygiel zwykłym palnikiem, a następnie sczerniałą zawartość tygla zmyć wodą do kubka. W ten sposób otrzymać można sporo węgla *C* w postaci osadu na dnie kubka.

2. *Sole sodowe.* — **Chlorek sodowy NaCl** czyli sól kuchenna występuje w przyrodzie w olbrzymich ilościach jako minerał halit, zwany solą kamienną. W wodzie morskiej znajduje się przeważnie w postaci jonów, przeciętnie ok. 2·5% tak samo w źródłach słonych czyli w solankach. Sól kopalna (Wieliczka, Bochnia, Stassfurt), powstała wskutek odparowywania wody morskiej w nadbrzeżnych zatokach poprzednich epok geologicznych. Warstwy soli kamiennej mają niekiedy miąższość kilkudziesięciu metrów. W handlu znajduje się głównie albo sól solankowa, sztucznie odparowywana, zwana inaczej warzonką, pochodząca ze źródeł, albo sól kamienna — wydobywana z kopalń.

*Własności.* — Sól kuchenna jest to ciało bezbarwne, przezroczyste, krystaliczne; topi się w 800°. Rozpuszcza się w zwykłej temperaturze w wodzie w stosunku = 36 *cz.* *NaCl* : 100 *cz.* $H_2O$. — Sól kuchenna ma powszechne zastosowanie jako przydawka do potraw,

używana przez wszystkie prawie ludy. Przeciętnie człowiek dorosły spożywa około 7 *kg* soli rocznie. Jako najpospolitsze połączenie sodu i chloru, sól kuchenna ma zastosowanie również jako materjał do otrzymywania w przemyśle innych związków chlorowych i sodowych.

*Wydobywanie NaCl.* — Z solanek niedość stężonych otrzymuje się sól przez zgęszczanie roztworu na tężniach (np. w Ciechocinku). W tym celu wodę solankową przepuszcza się po ścianach skleconych z chróstu; wskutek olbrzymiego zwiększenia powierzchni parującej, parowanie odbywa się na tężniach o wiele szybciej. Na chróście osiadają również inne sole w wodzie solankowej rozpuszczone, a mniej od soli kuchennej rozpuszczalne, przedewszystkiem gips $CaSO_4 . 2 H_2O$. Pod tężniami zbiera się stężony roztwór soli, zawierający nieraz do 20% *NaCl*. Roztwór ten dalej odparowuje się na panwiach.

**Bromek NaBr i jodek sodowy NaJ** są zupełnie analogiczne do soli kuchennej. — *NaJ* otrzymuje się z popiołów wodorostów i gąbek morskich i służy do fabrykacji jodu i preparatów jodowych.

**Siarczan sodowy $Na_2SO_4 . 10 H_2O$,** czyli sól glauberska, otrzymuje się przez działanie stężonego kwasu siarkowego na *NaCl*, jako produkt uboczny przy fabrykacji kwasu solnego (p. w. str. 172). Jest to ciało bezbarwne, krystalizuje się w dużych przezroczystych, łatwo wietrzejących kryształach z 10 drobinami wody krystalicznej (p. str. 130). W 33° traci wodę krystalizacyjną i zamienia się na siarczan sodowy bezwodny $Na_2SO_4$.

**Azotan sodowy $NaNO_3$** czyli saletra chilijska, znajduje się w ogromnych ilościach na płaskowzgórzu chilijskiem. Pokłady te o miąższości 1·5 — 3 *m* rozciągają się na kilkaset *km* wzdłuż oceanu na wysokości około 1000 *m* i znajdują się przeważnie bardzo płytko pod powierzchnią, niekiedy na 0·5 *m*. Tylko dzięki bardzo suchemu klimatowi oraz nieprzepuszczającemu wody podłożu mogły się utworzyć i utrzymać takie warstwy tej łatwo rozpuszczalnej soli. Utworzyła się ona wskutek gnicia najprawdopodobniej szczątków roślinnych, a może też częściowo i zwierzęcych, pod działaniem specyficznych bakteryj nitryfikujących, które w ciągu swych procesów życiowych mogą przy udziale tlenu powietrza utleniać związki organiczne, pochodzące z ciał białkowych, na pochodne kwasu azotowego. Bogactwo tych pokładów oblicza się na 300 miljonów ton. Produkcja w przedwojennych czasach ok. 1910 r. wynosiła rocznie ponad 2¼ miljona ton. Saletra chilijska ma bezpośrednie

zastosowanie jako bardzo cenny nawóz, a także jako materjał do otrzymywania kwasu $HNO_3$ (p. str. 315).

**Węglan sodowy $Na_2CO_3$**, czyli soda, jest bardzo ważnym produktem podstawowym dla wielu gałęzi przemysłu chemicznego, np. do wyrobu szkła i t. d. Wobec tego fabrykacja sody jest jednym z ważniejszych procesów technologicznych. W przyrodzie, jako produkt naturalny, węglan sodowy występuje tylko w niewielkich ilościach (w Egipcie).

*Własności.* — Soda jest solą bezbarwną, w wodzie znacznie rozpuszczalną. Roztwory jej reagują alkalicznie wskutek hydrolizy (p. w. str. 336). Soda tworzy liczne wodniki: najpospoliciej krystalizuje się z 10 drobinami wody, jako $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$. Na powietrzu łatwo wietrzeje, albowiem już w $36 \cdot 2^0$ przechodzi w węglan jednowodny $Na_2CO_3 . H_2O$. Przez wyprażenie w wysokiej temperaturze otrzymujemy sodę bezwodną.

Soda ogrzewana z węglem $C$ do wysokiej temperatury bez dostępu powietrza redukuje się i wydziela wolny sód:

$$Na_2CO_3 + 2\,C \longrightarrow 3\,CO + 2\,Na.$$

Reakcji tej używano pospolicie dawniej do otrzymywania metalicznego sodu i potasu z ich węglanów.

**Fabrykacja sody $Na_2CO_3$.** — W technice stosowane są do otrzymywania sody przeważnie trzy sposoby.

1. *Metoda Leblanca* (1793 r.). — W tej metodzie zamienia się najpierw sól kuchenną na siarczan sodowy:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

przyczem jako produkt uboczny otrzymuje się kwas solny. Następnie w ruchomych, obracających się naokoło osi, piecach t. zw. rewolwerowych ogrzewa się potłuczony siarczan sodowy z węglem i węglanem wapniowym (kredą). Odbywają się wtedy dwie następujące reakcje:

$$Na_2SO_4 + 4\,C = 4\,CO + Na_2S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

tj. siarczan sodowy redukuje się na siarczek sodowy, i dalej powstaje siarczek wapnia i soda. Surową masę, wydobytą z pieców, ługuje się wodą, w której soda znacznie, a siarczek wapnia mało się rozpuszcza. Oczyszcza się sodę przez krystalizację.

Ujemną stroną metody Leblanca jest to, że surowa soda tak otrzymana jest niezbyt czysta i że zużywa się przytem znaczne

ilości kwasu siarkowego, który w końcu operacji zamienia się na siarczek wapnia, produkt prawie zupełnie bezwartościowy. Natomiast cenny jest produkt uboczny *HCl*.

2. *Metoda Solvaya* (1885), czyli metoda amonjakalna. — Do rozczynu soli kuchennej wprowadza się jednocześnie amonjak i bezwodnik węglowy, tworzą one wtedy z sobą kwaśny węglan amonowy, który strąca kwaśny węglan sodowy:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4.HCO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows Na.HCO_3\,(\downarrow) + NH_4Cl \quad . \quad (2)$$

Kwaśny węglan sodowy ma niewielkie zastosowanie; przez słabe wyprażenie otrzymuje się zeń zwykłą sodę:

$$2\,NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Uchodząca część bezwodnika węglowego powraca znowu do roztworu soli kuchennej. Również z otrzymanego w reakcji (2) chlorku amonowego $NH_4Cl$ przez działanie wapna odtwarza się z powrotem amonjak:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3\,(\uparrow) + 2\,H_2O.$$

W procesie *Solvaya* zużywa się więc cała ilość wprowadzonego bezwodnika węglowego, a ilość amonjaku nie doznaje teoretycznie żadnej straty i systematycznie wraca do reakcji. Metoda *Solvaya* wskutek tych korzyści prawie zupełnie wyparła metodę Leblanca. Już w 1895 r. według metody Solvaya produkowano 85% całkowitej ilości sody.

3. *Metoda elektrolityczna.* — Sodę otrzymuje się dziś również elektrolitycznie. Przepuszczając prąd elektryczny przez roztwór chlorku *NaCl*, otrzymujemy na katodzie (żelaznej lub rtęciowej) sód *Na*, który z wodą rozczynu daje wodorotlenek sodowy *NaOH*. Do tak uzyskanego rozczynu wodorotlenku wprowadzamy bezwodnik węglowy, otrzymywany np. przez rozkład $CaCO_3$ lub przez spalanie koksu, i otrzymujemy sodę $Na_2CO_3$.

**Kwaśny węglan sodowy $NaHCO_3$** otrzymuje się w procesie *Solvaya*, lub też przez działanie bezwodnika węglowego na rozczyny sody. Rozpuszczalność jego jest mniejsza niż sody. Ma pewne zastosowanie w medycynie, fotografji i w analizie chemicznej.

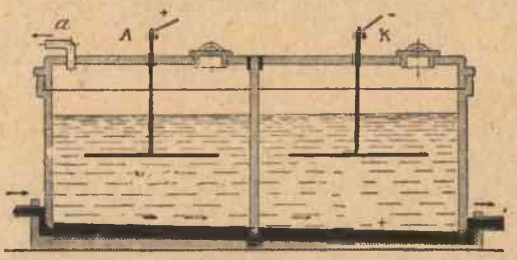
**Wodorotlenek sodowy NaOH** czyli soda żrąca. — Otrzymuje się w przemyśle albo przez działanie wapna gaszonego $Ca(OH)_2$ na węglan sodowy:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3\,(\downarrow) + 2\,NaOH,$$

lub też przez elektrolizę soli kuchennej z katodą rtęciową (p. n.).

Soda żrąca jest ciałem białem, krystalicznem; na powietrzu się rozpływa; w wodzie rozpuszcza się obficie; topi się dość łatwo. Stężony roztwór *NaOH* działa silnie żrąco na ciała organiczne — stąd też jego nazwa. Jest obok wodorotlenku potasu najsilniejszą znaną zasadą: rozcieńczony jego rozczyn jest zupełnie rozłożony na jon metalu $Na^{\cdot}$ i na jon wodorotlenowy $OH'$, warunkujący zasadowe własności ciał (p. w Tab. XII, str. 193). Ma wielkie zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

**Fabrykacja sody żrącej NaOH.** — Na zasadzie elektrolizy chlorków alkaljów opiera się właśnie metoda *Castnera-Kellnera*, stosowana obecnie w technice. Załączony rysunek (Rys. 117) przedstawia przekrój komory elektrolitycznej. Składa się ona z dwu części. W jednej (lewej na rycinie) prądem przepływającym od grafitowej anody *A* ku rtęciowej katodzie elektrolizuje się roztwór *NaCl*, przyczem strącony metaliczny *Na* rozpuszcza się w przepływającej po dnie naczynia warstwie rtęci, a *Cl* wydziela się na anodzie. W komorze drugiej natomiast amalgamat rozkłada się pod działaniem wody, wytwarzając *NaOH*. Rozkład ten z powodu, że amalgamat jest bardzo rozcieńczony, ułatwia się pod wpływem prądu elektrycznego, przebiegającego tę część przyrządu od rtęci ku górnej żelaznej katodzie *K*.




Rys. 117. — Elektroliza chlorków w roztworach wodnych: *A* — anoda grafitowa, *K* — katoda żelazna; rtęć *Hg* — przepływająca strumieniem po dnie obu komór.

Przemiana elektrolityczna, która odbywa się w tej prawej komorze polega: na przejściu metalicznego *Na* w stan jonowy $Na^{\cdot}$ (na elektrodzie rtęciowej) i jednoczesnem wydzieleniu równoważnej ilości jonu $H^{\cdot}$ w postaci gazowego *H* na katodzie tj:

1) $Na - \ominus \longrightarrow Na^{\cdot}$ 2) $H^{\cdot} + \ominus \longrightarrow H$

W roztworze więc pozostaje $Na^{\cdot}$ i równoważna ilość anjonu $OH'$, pochodzącego z drobin *H.OH*.

Metoda ta ma tę zaletę, że służy nietylko do wytwarzania *NaOH*, lecz także do jednoczesnego otrzymywania chloru *Cl* i wodoru *H*, które się wywiązują każdy oddzielnie na obu elektrodach i mogą być z górnych części komór odprowadzone nazewnątrz. W ten sposób elektroliza roztworu *NaCl* prowadzi do jednoczesnego otrzymywania aż trzech produktów: — *NaOH*, $Cl_2$ i $H_2$.

## 3. Potas.

**Potas** (*Kalium* $K = 39 \cdot 1$). — 1. *Potas jako pierwiastek.* Sole potasowe są ogromnie pospolite w świecie mineralnym, w szczególności jako glinokrzemiany: skalenie, łyszczki, a także jako składniki złóż solnych (Stassfurt, Kałusz), gdzie występują przeważnie w postaci minerałów: sylwinu $KCl$, kainitu $KCl.MgSO_4.3\,H_2O$ i karnalitu $KCl.MgCl_2.6\,H_2O$. Z tych właśnie soli potasowych otrzymują się wszystkie inne połączenia potasu. Zawartość $K$ w wodzie morskiej, obliczona na $KCl$, wynosi ok. $0 \cdot 2\,\%$.

Potas metaliczny otrzymuje się bądź przez elektrolizę stopionego wodorotlenku potasowego, bądź też przez reakcję analogiczną do reakcji wskazanej wyżej przy sodzie, z węglanu potasowego pod działaniem węgla w wysokiej temperaturze:

$$K_2CO_3 + 2\,C \longrightarrow 3\,CO + 2\,K.$$

Potas jest metalem srebrzysto-białym o *c. wł.* $= 0 \cdot 86\ g$, $t_{top.} = 63 \cdot 5^0$ i $t_{wrz.} = 762^0$. Wodę rozkłada nadzwyczaj gwałtownie.

2. *Sole potasowe.* — **Chlorek potasu KCl**, jako minerał, nosi nazwę sylwinu. Jest solą bezbarwną, obficie w wodzie rozpuszczalną. Używa się go jako materjału do otrzymywania innych cenniejszych soli potasowych.

**Bromek potasu KBr** ma zastosowanie w lecznictwie, jako środek uspokajający, a także w fotografji do otrzymywania $AgBr$.

**Jodek potasu KJ** otrzymuje się pod działaniem jodu na wodorotlenek potasowy. Jest solą bezbarwną, obficie w wodzie rozpuszczalną. Roztwory jodku potasu rozpuszczają w sobie jod, który w czystej wodzie jest bardzo mało rozpuszczalny (p. w. str. 253).

**Chloran potasowy $KClO_3$**, czyli sól Bertholleta powstaje przez działanie chloru na gorący roztwór wodorotlenku potasowego (p. w. str. 264) w myśl ostatecznej przemiany:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Obecnie chloran potasowy lub chloran sodowy otrzymuje się prawie wyłącznie przez elektrolizę $KCl$ lub $NaCl$. W tej elektrolizie bowiem na anodzie powstaje chlor, na katodzie zaś wodorotlenek sodowy lub potasowy. Jeśli więc będziemy mieszali stale ciecz, znajdującą się obok anody, z cieczą katodową, wówczas będziemy mieli warunki potrzebne do powstawania chloranów, w myśl wzoru podanego wyżej.

Chloran potasowy krystalizuje się w drobnych kryształkach, w wodzie mało się rozpuszcza. Używa się go do fabrykacji zapałek, środków wybuchowych, do otrzymywania tlenu (str. 82), oraz w lecznictwie, jako środka słabo odkażającego (płókanie gardła).

**Azotan potasowy** $KNO_3$, czyli saletra indyjska, zwana inaczej saletrą strzelniczą, jest solą bezbarwną, bezwodną. Jako produkt naturalny występuje w przyrodzie dość pospolicie, np. w grotach wapiennych na Cejlonie. Powstała z utlenienia odpadków zwierzęcych przy współudziale pewnych bakteryj. W wodzie rozpuszcza się znacznie (p. str. 52); topi się w 337°, a powyżej tej temperatury rozkłada się na tlen i azotyn potasowy $KNO_2$:

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O.$$

*Otrzymywanie* $KNO_3$. — Sól tę w krajach suchych i gorących otrzymywano dawniej sztucznie przez wolny rozkład resztek organicznych, zawierających azot, w obecności tlenu powietrza, soli potasowych i silnych zasad (wapna). Obecnie otrzymuje się saletrę potasową z saletry sodowej i sylwinu w myśl reakcji:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl\ (\downarrow).$$

Trzy pierwsze ciała $NaNO_3$, $KCl$, $KNO_3$ są w gorącej wodzie o wiele więcej rozpuszczalne niż sól kuchenna, to też gdy na gorąco zmieszamy stężone roztwory $NaNO_3$ i $KCl$, wydzieli się $NaCl$, jako sól najmniej rozpuszczalna. Po odlaniu i oziębieniu roztworu osadza się saletra potasowa, gdyż sól kuchenna w wodzie zimnej jest prawie tak samo rozpuszczalna, jak w gorącej, saletra natomiast w niskiej temperaturze o wiele mniej się rozpuszcza (p. str. 52).

**Proch strzelniczy.** — Najważniejsze zastosowanie saletra potasowa ma w fabrykacji prochu strzelniczego. Proch strzelniczy, wynaleziony w Grecji w VIII w, pierwotnie służył do przerzucania ognia *(ignis volabilis)*. Jest to mieszanina ok. 75% $KNO_3$, 10% $S$ i ok. 15% $C$ drzewnego. Ilości tych składników ulegają pewnym wahaniom. Podczas wybuchu $C$ spala się kosztem tlenu saletry na $CO_2$, azot z saletry uchodzi w postaci wolnego azotu, $S$ zaś tworzy z potasem siarczek potasowy, najprawdopodobniej według reakcji:

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C \longrightarrow K_2S + N_2 + 3\,CO_2.$$

Poza tem, zależnie od warunków wybuchu, tworzy się również węglan i siarczan potasowy. Temperatura gazów, otrzymanych przez spalenie, dochodzi 2000°, ciśnienie przez nie wywarte do 6000 *atm*. Wybuch gazów, powstałych z prochu, rozpyla ciała stałe, tworzące się przy tem, na pył tak drobny, że przez czas dłuższy utrzymuje się on w powietrzu jako dym.

Do celów wojennych i technicznych używa się dziś w wielu przypadkach prochu bezdymnego, który przy wybuchu daje wyłącznie produkty gazowe. Proch bezdymny składa się z różnych azotowych związków organicznych, np. z nitrocelulozy, żelatynowanej acetonem lub octanem amilu, z trójnitrotoluolu i t. d. *), albo z azotanu amonu $NH_4.NO_3$ (p. str. 326).

**Węglan potasowy $K_2CO_3$**, zwany też potażem, otrzymywano dawniej z popiołu roślinnego. Dziś otrzymuje się go przeważnie z chlorku potasu, tak jak sodę według metody Leblanca. Węglan potasowy jest solą bezbarwną, hygroskopijną, obficie w wodzie rozpuszczalną. Topi się w 891°. Ma zastosowanie do fabrykacji mydeł miękkich (mydła szare) oraz do wyrobu szkła trudnotopliwego (p. n. str. 409).

**Wodorotlenek potasowy KOH** otrzymuje się przez reakcje analogiczne do reakcji otrzymywania wodorotlenku sodowego. Jest bardzo silną zasadą: jego rozcieńczony roztwór jest prawie zupełnie zdysocjowany na jony $K^{\cdot}$ i $OH'$. Jest to ciało hydroskopijne. Z powietrza przyciąga gwałtownie bezwodnik węglowy i przemienia się w węglan.

### 4. Rubid i Cez.

**Rubid** ($Rb = 85{\cdot}5$) i **Cez** ($Cs = 132{\cdot}8$) są to dwa rzadkie pierwiastki, co do reakcyj swoich zupełnie analogiczne do potasu. — Rubid ma ciężar właściwy $1{\cdot}52\,g$, topi się w 39°. — Cez ma ciężar właściwy $1{\cdot}87\,g$, topi się w $28{\cdot}5$°. — Ani w życiu przyrody, ani w przemyśle pierwiastki te nie mają wybitniejszego znaczenia.

## 5. Sole amonowe.

**1. Amon jako rodnik $NH_4$.** — Do soli sodowych i potasowych pod każdym względem analogiczne są sole, które amonjak tworzy przez połączenie z kwasami i w których przyjmujemy istnienie rodnika $NH_4$ — amonu. Rodnik ten w rozczynach jako jon niewątpliwie istnieje (p. w. str. 310), gdyż przewodnictwo prądu i reakcje chemiczne soli amonowych np. $NH_4Cl$ wykazują niezbicie, że składają się one z anjonu kwasowego $Cl'$ i katjonu $NH_4^{\cdot}$. — W stanie wolnym otrzymanie rodnika $NH_4$ dotąd się nie udało. Jego budowa musiałaby być analogiczna do budowy cyjanu, a więc odpowiadać wzorowi:

$$H_4{\equiv}N{-}N{\equiv}H_4.$$

*) p. *Bruner-Tołłoczko:* „Chemja Organ.“ Wyd. V.

Amalgamat amonu. — Na istnienie wolnego amonu wskazuje także to, że możemy łatwo otrzymać roztwór amonu w rtęci, jeżeli w niskiej temperaturze podziałamy amalgamatem sodowym na stężony roztwór chlorku amonowego (Doświadczenie!). Po chwili amalgamat sodowy zaczyna pęcznieć i zamienia się na lekki, gąbczasty amalgamat amonowy, który utworzył się według wzoru:

$$\underset{\text{w rtęci}}{2\,Na} + 2\,NH_4Cl \longrightarrow 2\,NaCl + \underset{\text{w rtęci}}{(NH_4)_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Z tego amalgamatu powoli uchodzi wodór $H_2$ i amonjak $NH_3$:

$$(NH_4)_2 \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

a pozostaje czysta rtęć. Amonjak i wodór mogły być rozpuszczone w rtęci tylko jako amon $(NH_4)$, gdyż ani wolny amonjak, ani wolny wodór w rtęci się nie rozpuszczają. Trwałość amonu nawet w roztworze rtęciowym jest jednak bardzo mała.

Wszystkie sole amonowe są lotne, gdyż przez ogrzanie rozkładają się na amonjak i kwas (p. str. 312). W wyższych temperaturach są one zdysocjonowane zupełnie, np. ok. 400° para $NH_4.Cl$ ma dwa razy mniejszą gęstość, niżby wynikało ze wzoru $NH_4Cl$; jest więc ona zupełnie rozłożona na $NH_3$ i $HCl$, gdyż wówczas zajmie ona właśnie według zasady Avogadry podwójną objętość:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl.$$

**2. Sole amonowe.** — **Siarczan amonowy $(NH_4)_2SO_4$** otrzymuje się z wody pogazowej, np. przy wyrobie gazu świetlnego. Z innych soli amonowych wymienimy jeszcze chlorek amonowy czyli salmjak $NH_4Cl$, używany do ogniw galwanicznych, węglan amonowy obojętny $(NH_4)_2CO_3$ i kwaśny $(NH_4)HCO_3$, mające zastosowanie w chemji analitycznej.

**Siarczek amonowy.** — Z soli amonowych, którym analogiczne nie były wspomniane przy potasowcach, należy wymienić siarczek amonu kwaśny $(NH_4)HS$ i siarczek $(NH_4)_2S$, które powstają przy przepuszczeniu gazowego siarkowodoru przez rozczyny amonjaku. W postaci czystej, jako ciała stałe, krystaliczne, mogą być otrzymane przez działanie równoważnych ilości gazowego $NH_3$ na gazowy $H_2S$.

Rozczyny siarczku amonowego $(NH_4)_2S$ mają ważne zastosowanie w praktyce laboratoryjnej do strącania siarczków, które się w kwasach roztwarzają (p. w. str. 281). Jeżeli np. będziemy działali siarkowodorem na roztwory żelaza:

$$FeSO_4 + H_2S \rightleftarrows FeS + H_2SO_4,$$

to nie otrzymamy osadu *FeS*, albowiem roztwarza się on w rozcieńczonym kwasie. Dla strącenia siarczku żelazawego musimy więc użyć nie siarkowodoru, lecz siarczka amonowego, gdyż wtedy, razem z siarczkiem, zamiast kwasu wolnego powstanie odpowiednia sól amonowa:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S \rightleftarrows FeS(\downarrow) + (NH_4)_2SO_4.$$

Siarczki metali, jak wspomniano już wyżej (str. 281 i 341) są ważne dla oznaczenia i poznawania poszczególnych katjonów.

*Wykrycie soli amonowych* sprowadza się do wykrycia amonjaku $NH_3$ (p. w. str. 312), który może być znowu z nich wyparty alkaljami lub zapomocą $Ca(OH)_2$.

---

**Przegląd grupy potasowców.** — Poniżej umieszczona tabliczka streszcza fizyczne własności potasowców:

**Tab. XXVIII. — Stałe fizyczne potasowców.**

| Pierwiastek | *Li* | *Na* | *K* | *Rb* | *Cs* |
|---|---|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . | 6·94 | 23·0 | 39·1 | 85·5 | 132·8 |
| Ciężar właściwy . . | 0·53 | 0·97 | 0·86 | 1·52 | 1·87 |
| Temp. topnienia . . | 180° | 97·7° | 63·5° | 39° | 28·5° |
| Temp. wrzenia . . | >1400° | 880° | 762·2 | 696° | 670° |

---

## XXVII.

# Wapniowce (Metale ziem alkalicznych).

**Ogólna charakterystyka.** — Do grupy wapniowców należą trzy metale dwuwartościowe: wapń *Ca*, stront *Sr* i bar *Ba*, które pod wieloma względami zbliżone są jeszcze do metali alkalicznych, różnią się zaś między innemi tem, że wodorotlenki ich, np. $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, o wiele mniej rozpuszczają się w wodzie, są jednak zasadami silnie zdysocjowanemi, podobnie jak *KOH* i *NaOH* (p. str. 193, Tab. XII).

*Występowanie w przyrodzie.* — Wapniowce nie występują nigdzie w postaci rodzimej. Najczęściej znajdują się w postaci węglanów: kalcyt $CaCO_3$, stroncyjanit $SrCO_3$ i siarczanów:

gips $CaSO_4.2H_2O$, baryt $BaSO_4$. Wapń znajduje się także w większych ilościach jako fluorek: fluoryt $CaF_2$, fosforan w fosforytach i apatytach $Ca_3(PO_4)_2$, oraz wchodzi w skład wielu glinokrzemianów.

*Własności.* — W postaci pierwiastka wapniowce otrzymuje się zwykle przez elektrolizę stopiowych chlorków. Są to metale dość miękkie, srebrzysto-białe, o cięż. właściwym $s < 5$, należą więc do metali lekkich. Topią się w temperaturach około 800°, na powietrzu łatwo się utleniają. Reagują natychmiast z chlorowcami, siarką. Na wodę działają już w zwykłej temperaturze, podobnie jak potasowce, np:

$$2H.OH + Ba \longrightarrow Ba(OH)_2 + H_2.$$

Sole wapniowców są bezbarwne, roztwory ich soli, a więc i ich jony są bezbarwne. Odmienne od potasowców, których sole z wszystkiemi zwykłemi kwasami są obficie rozpuszczalne, wapniowce tworzą tylko minimalnie rozpuszczalne: węglany, fosforany oraz mało rozpuszczalne siarczany. Najmniej rozpuszcza się $BaSO_4$ (0·00023 *cz.*: 100 *cz.* $H_2O$), najbardziej — $CaSO_4$ (0·209 : 100 $H_2O$). Rozpuszczalność wodorotlenków zmienia się w odwrotnym kierunku: $Ba(OH)_2$ rozpuszcza się w ilości ok. 4·2%, $Ca(OH)_2$ zaledwie w ilości ok. 0·156% (p. str. 51, Tab. VII).

*Rozróżnianie.* — Dla rozpoznania wapniowców ważne są zabarwienia, które ich sole nadają płomieniowi bunsenowskiemu: sole *Ca* dają zabarwienie pomarańczowe, niezbyt charakterystyczne; sole *Sr* — zabarwienie purpurowe; sole *Ba* — wybitne zabarwienie zielone. Przyczyna tych zabarwień jest ta sama, co i w solach potasowców (p. w. Tablica widmowa).

## 1. Wapń.

**1. Wapń jako pierwiastek** (*Calcium Ca* = 40·07). — Wapń metaliczny otrzymuje się obecnie na wielką skalę przez elektrolizę stopionej mieszaniny $CaCl_2$ i $CaF_2$. — Jest to metal o barwie srebrzystej, *c. wł.* = 1·5 *g*, twardy, daje się łatwo toczyć i strugać. W suchem powietrzu utlenia się wolno. Rozkłada z łatwością wodę. Na gorąco łączy się z *O* i *N*, na $Ca_2O$ i $Ca_3N_2$, a z *H* na krystaliczny $CaH_2$. — Nie znalazł on jeszcze dotąd większych zastosowań, choć łatwość jego otrzymywania zapewnić mu może większe znaczenie w praktyce.

**2. Sole wapniowe.** — **Chlorek wapniowy $CaCl_2.6HO$** — otrzymywany przez roztworzenie węglanu wapniowego w kwasie solnym, ma zastosowanie do otrzymywania metalicznego wapnia. Odwodniony $CaCl_2$ służy do osuszania gazów (p. w. str. 131).

**Podchloryn wapniowy $CaCl(OCl)$,** czyli wapno bielące, potocznie często zwane „chlorkiem wapnia“, lub poprostu „chlorkiem“, powstaje jednocześnie z chlorkiem wapniowym pod działaniem chloru na wodorotlenek wapniowy, według wzoru (p. w. str. 263):

$$Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = CaCl(OCl) + H_2O.$$

Produkt reakcji, używany w przemyśle, jest masą sypką, białą, której zastosowanie polega na tem, że pod działaniem nawet bardzo słabych kwasów, jak kwas węglowy, wywiązuje chlor:

$$CaCl(OCl) + H_2CO_3 = CaCO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Podchlorynu wapniowego używa się do wybielania, do prania oraz do dezynfekcji ulic i ścieków (p. w. str. 263).

**Fluorek wapniowy $CaF_2$,** czyli fluoryt, występuje w przyrodzie w dużych pięknych sześcianach, nieraz przez domieszki pięknie zabarwionych. W wodzie jest bardzo mało rozpuszczalny. Służy do otrzymywania fluorowodoru (p. str. 257).

**Siarczan wapniowy $CaSO_4.2H_2O$,** dwuwodny, istnieje w przyrodzie jako minerał gips, oraz może być otrzymany z bardziej rozpuszczalnych soli wapniowych pod działaniem kwasu siarkowego lub siarczanów:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4\,(\downarrow) + 2\,HCl.$$

Siarczan dwuwodny $CaSO_4.2H_2O$ w podwyższonej temperaturze wykazuje znaczniejszą prężność pary, poczem w temp. 107° przechodzi w hemihydrat $(CaSO_4)_2.H_2O$.

Przez wyprażenie do 110—150° gips prawie całkowicie traci wodę krystalizacyjną. Odwodniony gips, zarobiony z wodą, daje plastyczną masę, którą można łatwo formować: masa ta w krótkim czasie twardnieje z powodu ponownego przyłączenia drobin wody i przejścia na siarczan wapniowy dwuwodny. Gips za silnie wyprażony do 220° (przepalony), t. j. absolutnie bezwodny, czyli anhydryt $CaSO_4$, wody krystalizacyjnej z powrotem już nie przyłącza. Gipsu używa się do odlewów, do wyrobu ozdób sztukatorskich i do opatrunków chirurgicznych dla unieruchomienia części ciała.

**Fosforan wapniowy** $Ca_3(PO_4)_2$ występuje w postaci buł fosforytowych; stanowi główny składnik mineralny kości. Służy do fabrykacji fosforu (p. str. 328). Pod działaniem kwasu siarkowego zamienia się na fosforan jednowapniowy i siarczan:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4) + 2\,CaSO_4.$$

Produkt tej reakcji jest jednym z najważniejszych nawozów, używanych dla dostarczenia roli niezbędnej ilości kwasu fosforowego. Jest to sztuczny nawóz, zwany superfosfatem.

Fosforany wapniowe, używane na nawóz, zamienia się na fosforan jednowapniowy, dlatego, że fosforan ten $Ca(H_2PO_4)_2$ jest w wodzie rozpuszczalny, podczas gdy $CaHPO_4$ i $Ca_3(PO_4)_3$ są w wodzie prawie nierozpuszczalne. W glebie, która zawsze zawiera różne sole wapniowe, fosforan jednowapniowy z biegiem czasu powrotnie zamienia się na sól trójwapniową, jednak nawet mimo tego zamiana początkowa na $Ca(H_2PO_4)_2$ jest pożyteczna, gdyż wskutek tego sól fosforowa rozdziela się w glebie bardzo dokładnie.

**Węglan wapniowy** $CaCO_3$ jako kalcyt występuje nieraz w bardzo pięknych, dużych romboedrach, układu heksagonalnego (Islandja). Ma zastosowanie do budowy przyrządów optycznych w celu otrzymania światła spolaryzowanego (polarymetry, sacharymetry). Skała ziarnista drobnokrystaliczna (marmur), składająca się z ziarn kalcytu, używana jest w architekturze i rzeźbie. Węglan wapniowy zbity (kreda, wapienie) służy przeważnie do wypalania wapna i otrzymywania bezwodnika węglowego:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2\ (\uparrow).$$

Ta dysocjacja, jak wszystkie reakcje endotermiczne (np. synteza $NO$, str. 321), ze wzrostem temperatury przesuwa się w prawo. Jeśli się odbywa w zamkniętej przestrzeni, prężność $CO_2$ wzrasta. W $t = 898^0$ prężność ta osiąga $p = 1\ atm.$, a w $t = 950^0$ wynosi $p = 2\ atm.$ Przy wypalaniu $CaCO_3$ na wolnem powietrzu $CO_2$ uchodzi, przeto w tych warunkach już poniżej $900^0$ można osiągnąć całkowity rozkład tego węglanu.

Sztucznie otrzymuje się węglan wapniowy działaniem rozpuszczalnych węglanów na roztwory soli wapniowych, np:

$$CaCl_2 + K_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\ (\downarrow) + 2\,KCl.$$

Węglan wapniowy rozpuszcza się w wodzie bardzo mało, ($0{\cdot}0013\ g : 100\ g\ H_2O$). O wiele znaczniej rozpuszcza się w wodzie, zawierającej wolny bezwodnik węglowy, gdyż wtedy tworzy się kwaśny węglan $Ca(HCO_3)_2$:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2,$$

który się w wodzie bardziej rozpuszcza (0·385 $g$ : 1000 $g$ $H_2O$). Roztwory węglanu jednowapniowego $Ca(HCO_3)_2$ przez gotowanie utracają bezwodnik węglowy i opada z nich nadmiar węglanu wapnia $CaCO_3$.

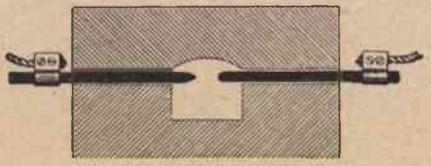
Twardość wody. — Ilość rozpuszczonych w wodzie soli wapnia $Ca$ i magnezu $Mg$ (przeważnie węglanów: obojętnego i kwaśnego, oraz siarczanu) rozstrzyga o tak zwanej twardości wody (p. w. str. 125).

Woda twarda nie pieni się z roztworem mydła *), dopóki sole wapniowe nie będą z niej usunięte. Gdy do wody twardej dodamy po kropli roztworu mydła, tworzy się osad soli wapniowej kwasu stearynowego i woda taka po skłóceniu się nie pieni. Skoro przez dalsze dodawanie roztworu mydlanego wytrącimy zupełnie sole wapniowe jako stearynian wapniowy, to wówczas mały nawet nadmiar mydła wystarcza, by dać po skłóceniu wybitną i trwałą pianę. W ten sposób oznacza się zwykle twardość wody. — Stopniami twardości przyjęto najpospoliciej nazywać ilość gramów $CaCO_3$, zawartą w 100000 $g$ $H_2O$, t. zn. ilość miligramów $CaCO_3$, w 100 $g$ $H_2O$ (francuskie stopnie). — Twardość wody bywa bardzo rozmaita. Woda dobra do picia powinna wykazywać twardość od 7·5—15 °, tj. 75—150 $mg$ $CaCO_3$ w 1 $l$ wody. Zbyt miękka woda wydaje się niesmaczna.

**Węglik wapnia $CaC_2$** — tworzy się z $C$ i $CaO$ w piecu elektrycznym (p. Rys. 118). Ma ogromne zastosowanie jako produkt wyjściowy do otrzymywania acetylenu $C_2H_2$ oraz cyjanamidku wapnia $NCa.CN$ w myśl reakcji:

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow NCa.CN + C$$
$$t = 600^0 - 800^0.$$

*Piec elektryczny.* — W najprostszej formie (Rys. 118) składa się z dwóch odpowiednio wyciętych brył wapna palonego lub cegieł szamotowych. Bryła dolna posiada w górnej powierzchni zagłębienie, służące do umieszczenia mieszaniny, którą się ma ogrzewać. Gdy, po założeniu elektrod węglowych $C$ i przykryciu przyrządu pokrywą, puścimy prąd elektryczny, tworzy się między zakończeniami elektrod łuk Volty, który ogrzewa mieszaninę pod nim się znajdującą do temperatury, wynoszącej do 3000° lub nawet więcej, w zależności od użytej energji prądu.



Rys. 118. — Piec elektryczny łukowy w przekroju, utworzony z grafitowych elektrod szamotowych cegieł.

*) Mydło jest solą sodową lub potasową pewnych kwasów organicznych, przeważnie kwasu stearynowego $C_{17}H_{35}.COOH$ (p. Chemja Organ.).

**Cyjanamidek wapnia NCa.CN** — jest dziś na wielką skalę używany jako sztuczny nawóz azotowy. Woda z gleby rozkłada go w myśl przemiany:

$$NCa.CN + 3\,H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3$$

**Tlenek wapniowy CaO**, pospolicie zw. wapnem palonem i **wodorotlenek wapniowy $Ca(OH)_2$**, czyli wapno gaszone, otrzymuje się przez prażenie wapieni, tj. węglanu wapnia $CaCO_3$ i przez działanie wody na otrzymany stąd tlenek:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

To przyłączenie wody odbywa się ze znacznem wydzieleniem ciepła, przez co cała mieszanina rozgrzewa się bardzo. Tlenek wapniowy $CaO$ jest białym proszkiem bezpostaciowym, który topi się dopiero w temperaturze ok. 2570°.

Zawiesina wapna gaszonego w wodzie, czyli mleko wapienne, ma rozliczne zastosowania, jako najtańsza w przemyśle silna zasada i ług żrący. Używa się go do otrzymywania amonjaku, wodorotlenku sodowego i potasowego, w garbarniach do oczyszczania skór z włosia i t. d. Klarowny roztwór $Ca(OH)_2$ jest odczynnikiem na $CO_2$ (p. w. str. 4 i 361).

*Wykrycie wapnia.* — Rozpuszczalne sole wapniowe ze szczawianem amonu $(NH_4)_2C_2O_4$ dają biały, krystaliczny osad szczawianu wapniowego $Ca.C_2O_4$ według reakcji:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightleftarrows 2\,NH_4Cl + Ca.C_2O_4(\downarrow).$$

**Zaprawa murarska.** — Wapno gaszone, zmieszane z piaskiem, służy jako zaprawa do budownictwa. Zastosowanie zaprawy do spajania brył kamiennych i cegieł polega na tem, że w masie zaprawnej z biegiem czasu piasek $SiO_2$ wiąże wapno na krzemian wapniowy:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

oraz tworzy się węglan wapniowy z udziałem bezwodnika węglowego $CO_2$, zawartego w powietrzu:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Węglan i krzemian wapniowy nadają zaprawie twardość i spójność, woda zaś związana w wodorotlenku wapniowym wydziela się. Stąd pochodzi wilgoć świeżych murów. Ostateczne odbycie tych reakcyj, a więc stwardnienie zaprawy, trwać może całe lata.

**Szkło.** — *Skład.* Przez stopienie piasku z wapnem lub węglanem wapniowym oraz z sodą lub siarczanem sodowym otrzymuje się masę bezpostaciową, przeźroczystą, która w ogólnym składzie jest

krzemianem wapniowo-sodowym [$x\,Na_2O$, $y\,CaO$, $z\,SiO_2$], ale nie odpowiada żadnemu ściśle określonemu wzorowi, gdyż ilość składników $(x, y, z)$ zmieniać można w znacznym stopniu. Pochodzi to stąd, że bezwodnik krzemowy tworzyć może kwasy, należące do bardzo rozmaitych typów (p. str. 380). Powstała stąd przeźroczysta masa stopiona — jest to szkło.

W hutach szklanych używa się do stapiania szkła pieców z gliny ogniotrwałej o rozmaitej konstrukcji.

Zwykłe szkło, np. używane do szyb, zawiera ok. 70% $SiO_2$, 15% $CaO$ i 15% $Na_2O$. — Te składniki można zastępować innemi, jak to wykazuje poniżej załączona tabliczka, w której po lewej stronie pionowej kreski umieszczone są typowe składniki szkła, a po prawej składniki, któremi częściowo lub całkowicie można tamte zastąpić:

| | |
|---|---|
| $Na_2O$ | $K_2O$ |
| $CaO$ | $PbO$, $MgO$, $FeO$, $MnO$ |
| $SiO_2$ | $B_2O_3$, $P_2O_5$.— |

*Własności.* — Przez zmianę składu chemicznego można bardzo znacznie zmienić własności szkła. Szkło potasowe (krzemian wapniowo potasowy) jest daleko trudniej topliwe od zwykłego szkła, które mięknąć poczyna już ok. 500°. Szkła potasowego używa się do wyboru różnych naczyń i przyrządów chemicznych. — Szkło, zawierające zamiast tlenku wapnia tlenek ołowiu (krzemian potasowo- lub sodowo-ołowiany), czyli flint, jest cięższe od zwykłego szkła i posiada daleko współczynnik załamania światła. Używa się go do wyrobów ozdobnych i przyrządów optycznych.

Również odmienna jest u różnych gatunków rozszerzalność szkła. Można nadawać szkłu żądany stopień rozszerzalności, a oczywiście szkło takie da się bezpośrednio stapiać z różnemi metalami.

Tlenki niektórych metali rozpuszczają się w stopionem szkle i po zastygnięciu udzielają całej masie intensywnego zabarwienia; tlenek kobaltu *Co* np. barwi szkło na niebiesko, tlenek miedzi *Cu* na czerwono, tlenek żelazawy *Fe* na zielono, manganowy *Mn* na fioletowo i t. d. Na tem polega fabrykacja szkieł kolorowych (p. w. szkło fosforowe str. 335, boraksowe str. 386).

Woda i bardziej jeszcze roztwory alkaliczne działają na szkło w ten sposób, że rozpuszczają w sobie krzemian sodowy, pozostawiając na szkle warstwę, bogatszą w krzemionkę. Rozpuszczalność szkła w wodzie łatwo okazać można, gdy skłócimy miałko tłuczone szkło z wodą destylowaną. Woda przybiera reakcję alkaliczną. Odporność na działanie wody zmienia się także ze składem chemicznym.

*Uwaga.* — Początki przemysłu szklarskiego datują się z Egiptu, gdzie już na dwa tysiące lat przed Chrystusem znano i używano szkieł zwykłych i kolorowych. Szklarstwo rozpowszechniło się w Aleksandrji. W Rzymie za czasów cesarstwa liczne huty wyrabiały

artystyczne wyroby szklane, nie ustępujące dzisiejszym. Wykopaliska pompejskie świadczą, że używano już szyb. Podczas średniowiecza przemysł szklany kwitnął i rozwijał się dalej w Konstantynopolu i w Wenecji, ale jeszcze w XVI wieku szkło należało do przedmiotów zbytkowych i domy prywatne obywały się bez szyb. W wieku XVII szkło upowszechniło się i stało się wreszcie przedmiotem pospolitego użytku. Przemysł szklarski rozwinięty jest dziś we wszystkich krajach.

Doświadczenia: — 1) Wytwarzanie szkła można okazać następującem doświadczeniem: w tyglu platynowym lub niklowym miesza się piasek, sodę lub sól glauberską i wapno i ogrzewa się na palniku Bunsena. Gdy masa się stopi i przestanie się burzyć, możemy ją wylać na płytkę żelazną lub, zanurzywszy do niej drut żelazny, wyjąć zawieszoną na nim kropelkę szkła. — 2) Wydymanie szkła: doświadczenia z wydymaniem szkła na dmuchawce.

## 2. Stront. — Bar.

**Stront** (*Strontium Sr* = 87·6). — Sole strontowe nie posiadają ważniejszych zastosowań. Reakcje ich są prawie identyczne z reakcjami soli wapniowych. Wodorotlenku strontowego $Sr(OH)_2$ używa w cukrownictwie, chloranu $Sr(ClO_3)_2$ i azotanu $Sr(NO_3)_2$ — w pirotechnice, gdyż sole strontowe barwią płomień na kolor szkarłatny.

**Bar** (*Barium Ba* = 137·4). — Z soli barowych w przemyśle najważniejszy jest $BaSO_4$, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i kwasach. Używa się go jako cennej farby malarskiej, gdyż nie ulega zmianom pod wpływem rozmaitych czynników, znaleźć się mogących w atmosferze. Inne sole barowe, np. $BaCl_2$, mają również zastosowanie w pirotechnice, gdyż barwią płomień na zielono. Do miareczkowania ma zastosowanie $Ba(OH)_2$ jako zasada. Tlenek $BaO$ podobnie jak $CaO$ — odznacza się bardzo wysoką temperaturą topliwości $t_{top.}$ = ok. 2500°.

*Wykrycie soli strontowych i barowych.* — Sole strontu i baru dają z jonami $SO_4''$, a więc z kwasem siarkowym i siarczkami białe ciężkie osady $SrSO_4$ i $BaSO_4$, np. według wzorów:

$$SrCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,HCl + SrSO_4\,(\downarrow)$$
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2\,NaNO_3 + BaSO_4\,(\downarrow).$$

**Przegląd grupy wapniowców.** — Niżej umieszczona tabliczka streszcza najważniejsze własności fizyczne wapniowców:

Rozpuszczalność siarczanów: $CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$
Rozpuszczalność wodorotlenków: $Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$.

**Tab. XXIX. — Stałe fizyczne wapniowców.**

| Pierwiastek | *Ca* | *Sr* | *Ba* |
|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . . . | 40·07 | 87·6 | 137·4 |
| Ciężar właściwy . . . . | 1·55 | 2·54 | 3·6 |
| Temp. topl. . . . . | 800° | ok. 800° | 850° |
| Temp. wrz. . . . . | 1240° | — | — |
| Barwa . . . . . | | srebrno-biała | |

## XXVIII.

# Magnezowce.

**Ogólna charakterystyka.** — Beryl *Be*, magnez *Mg*, cynk *Zn* i kadm *Cd* są metalami dwuwartościowemi, których wodorotlenki posiadają już o wiele słabsze zasadowe własności, niż wodorotlenki grup poprzednich, i w wodzie są prawie zupełnie nierozpuszczalne. Wody magnezowce w zwykłej temperaturze wcale już nie rozkładają. Sole magnezowców są bezbarwne. Ich jony, a więc roztwory soli, są też bezbarwne.

*Występowanie.* — W przyrodzie magnezowce nie znajdują się jednak w postaci rodzimej. — Beryl występuje przeważnie w postaci glinokrzemianów (minerał „beryl“). — Magnez, jako chlorek magnezowy, znajduje się w solach wody morskiej, gdzie stanowi mniej więcej czwartą część wszystkich zawartych w niej składników. Jako węglan, wapniowo-magnezowy $CaMg(CO_3)_2$, tworzy skały, zwane dolomitami. Istnieją również bardzo liczne glinokrzemiany magnezowe, które jednak dla otrzymywania magnezu lub jego soli nie mają znaczenia. — Cynk znajduje się w przyrodzie głównie jako siarczek cynku *ZnS* sfaleryt, — oraz krzemian $Zn_2SiO_4 . H_2O$ galman i — węglan cynku $ZnCO_3$ smitsonit. — Kadm towarzyszy zwykle jako domieszka niektórym kruszcom cynkowym np. śląsko-dąbrowieckim).

### 1. Beryl.

**Beryl** (*Berylium* $Be = 9·02$) jest pierwiastkiem mało rozpowszechnionym, który ani sam, ani w postaci soli, nie ma ważniejszych zastosowań. Połączenia berylu są analogiczne do połączeń

magnezowych z jednej strony, a glinowych z drugiej. Sole jego mają smak słodkawy, stąd używana dla pierwiastka tego także nazwa *glicynium*, od grec. *γλυκύς* = słodki.

## 2. Magnez.

**1. Magnez jako pierwiastek.** (*Magnesium* $Mg = 24{\cdot}32$). — Metaliczny magnez otrzymuje się najłatwiej przez elektrolizę stopionego chlorku magnezowego lub odwodnionego karnalitu $KCl.MgCl_2$.

*Własności.* — Jest to metal o barwie jasnoszarej, o połysku srebrzystym, *c. wł.* $= 1{\cdot}74\,g$. W suchem powietrzu się nie utlenia: zapalony płonie nadzwyczaj jaskrawem światłem, którego używa się do efektów scenicznych, oraz do fotografij migawkowych w ciemności. Wody na zimno nie rozkłada, działa jednak na parę wodną: zapalony drucik magnezowy płonie dalej w parze wodnej, biorąc z wody tlen i wydzielając wodór (p. w. str. 116). Wskutek silnego powinowactwa do tlenu i łatwego użycia, magnez stosuje się często jako środek redukcyjny dla reakcyj przebiegających na sucho w wyższej temperaturze, np. do otrzymywania *Si* krzemu (p. w. str. 378), a także i innych pierwiastków np. boru *B* (p. str. 384).

**2. Sole magnezu.** — **Chlorek magnezowy** $MgCl_2$. Krystalizuje się zazwyczaj w postaci sześciohydratu $MgCl_2.6H_2O$, jest solą białą, obficie rozpuszczalną w wodzie. Może być otrzymany z wody morskiej. Wraz z chlorkiem potasu występuje w złożach soli potasowych, jako minerał karnalit: $KCl.MgCl_2.6H_2O$. — Przez prażenie wodny chlorek magnezowy ulega całkowicie hydrolizie:

$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgO + HCl:$$

tworząc tlenek oraz kwas solny. Reakcja ta ma zastosowanie jako metoda wyrobu kw. solnego $HCl.aq$.

**Siarczan magnezowy** siedmiowodny $MgSO_4.7H_2O$ występuje w przyrodzie w wodach niektórych źródeł, t. zw. gorzkich. Otrzymuje się sztucznie przez działanie kwasu siarkowego na węglan magnezowy:

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2.$$

Obficie rozpuszcza się w wodzie. Narówni z innemi solami magnezowemi ma smak gorzki; używa się go w medycynie jako środka przeczyszczającego (sól gorzka).

**Węglan magnezowy** $MgCO_3$ istnieje w przyrodzie jako minerał magnezyt; służy w laboratorjach do otrzymywania bezwodnika węglowego, albowiem rozkłada się w temperaturze niższej, niż węglan wapniowy. W wodzie się nie rozpuszcza.

**Tlenek magnezowy MgO**, czyli magnezja palona, pozostaje po wyprażeniu węglanu lub wodnego chlorku magnezowego. Jest to ciało białe, niekrystaliczne, nierozpuszczalne w wodzie. Należy do narbardziej trudno topliwych ciał: jego $t_{top.} > 2800^0$.

Z wodą tylko powoli łączy się na wodorotlenek magnezu: $MgO + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2$, który jest jeszcze mniej rozpuszczalny, niż wapno gaszone. Z kwasami tworzy sole, np:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O.$$

Magnezji palonej używa się w medycynie, np. przy nadmiernej kwasocie żołądka, a także w niektórych przypadkach otrucia.

*Wykrycie magnezu.* — Fosforan magnezowy kwaśny $MgHPO_4$ powstaje przez działanie fosforanu sodowego na sole magnezowe; w wodzie jest nierozpuszczalny. Jeżeli reakcja ta odbywa się w obecności znacznej ilości amonjaku i soli amonowych, tworzy się fosforan magnezowo-amonowy $MgNH_4PO_4.6\,H_2O$, jako biały osad krystaliczny (p. w. str. 336).

## 3. Cynk.

**1. Cynk jako pierwiastek** (*Zincum Zn* = 65·37). — Cynk otrzymuje się z kruszców cynkowych, jako to: z galmanu $Zn_2SiO_4.H_2O$, smitsonitu $ZnCO_3$, lub sfalerytu $ZnS$, przez wyprażenie i następną redukcję powstałego tlenku $ZnO$ zapomocą węgla.

Główne miejsca otrzymywania kruszców cynku są: Śląsk Górny, Nadrenja, Belgja, Anglja i Stany Zjednoczone. — W Polsce cynkowe złoża znajdują w pasmie olkusko-bytomskiem i w zagłębiu dąbrowskiem i tam też przerabia się je hutniczo na cynk.

*Własności.* — Cynk jest metalem srebrzysto-białym, o *c. wł.* 7·1 *g*, należy więc już do metali ciężkich. Topi się w 419°, wrze w 907°. — W zwykłej temperaturze jest kruchy i pęka pod uderzeniem młota. Od 120° do 150° staje się podatnym i kowalnym tak, że można go przerabiać na blachę. Powyżej 200° staje się znowu tak kruchym, iż daje się utłuc na proszek. — Na powietrzu utlenia się bardzo powoli. W kwasach cynk roztwarza się bardzo łatwo: reakcja ta służy zwykle do otrzymywania *H* (p. w. str. 117).

*Zastosowanie.* — Używa się cynku w postaci blachy do pokrywania dachów oraz w innych przypadkach, gdzie chodzi o znaczną odporność wobec chemicznego działania wody. Dlatego to blachy i druty żelazne nieraz powleka się cynkiem dla ochronienia ich od skutków działania wilgoci i powietrza. Nadto używa się cynku do wielu pospolitych ogniw elektrycznych np. *Daniella* (p. str. 226), *Leclanché* i t. d.

**2. Sole cynku.** — **Chlorek cynkowy $ZnCl_2$** powstaje pod działaniem kwasu solnego na cynk. Jest to sól biała, rozpuszczalna w wodzie. Przez działanie nadmiaru wody rozkłada się (hydrolizuje), przyczem tworzy się zasadowy chlorek cynku $Zn(OH)Cl$ w myśl równania:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)Cl + HCl.$$

Wodny roztwór $ZnCl_2$ reaguje przeto kwaśno (p. str. 336). Chlorku cynku używa się jako środka przeciwgnilnego, np. do napajania podkładów kolejowych.

**Siarczan cynkowy $ZnSO_4$** jest solą białą, w wodzie obficie rozpuszczalną (ok. 60%). Jest izomorficzny z siarczanem magnezowym i krystalizuje się tak samo z 7 drobinami wody: $ZnSO_4 . 7\,H_2O$.

**Siarczek cynku ZnS** powstaje pod działaniem $(NH_4)_2S$ na sole cynkowe, jako osad biały, roztwarzający się w kwasach (p. wykrycie cynku). — Ma zastosowanie jako malarska biała farba olejna.

**Tlenek cynkowy ZnO** powstaje przez wyprażenie węglanu cynkowego, który znów otrzymać można przez działanie węglanu sodowego na rozpuszczalne sole cynkowe:

$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + ZnCO_3\,(\downarrow) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Tworzy się również przez ogrzewanie pyłu cynkowego na powietrzu. Jest to ciało białe, w wodzie nierozpuszczalne; używa się go również jako farby malarskiej (biel cynkowa).

**Wodorotlenek cynkowy $Zn(OH)_2$** powstaje pod działaniem rozpuszczalnych wodorotlenków, np. $NaOH$, $KOH$ na sole cynkowe:

$$ZnSO_4 + 2\,KOH \rightleftarrows K_2SO_4 + Zn(OH)_2\,(\downarrow).$$

Jest to ciało białe, w wodzie prawie nierozpuszczalne, które przy prażeniu łatwo utraca wodę i zamienia się na tlenek cynkowy:

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow H_2O + ZnO.$$

Jako zasada $Zn(OH)_2$ tworzy z kwasami sole, przeważnie dość rozpuszczalne w wodzie:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Roztwarza się zatem w kwasach.

Wodorotlenek cynkowy roztwarza się jednak też w silnych zasadach, wobec których odgrywa rolę kwasu, gdyż wodór jego daje się zastąpić przez metale sód i potas:

$$Zn(OH)_2 + KOH = Zn(OK)_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Sam cynk również może się roztwarzać w silnych zasadach, np. w wodorotlenku potasowym, wywiązując wodór:

$$Zn + 2\,KOH = Zn(OK)_2 + H_2.$$

**Dwurodzajowa dysocjacja elektrolityczna.** — Z tego przykładu widoczna, że wodorotlenki niektórych metali mogą mieć jednocześnie własności kwasowe i zasadowe: wobec kwasów $Zn(OH)_2$ jest zasadą, wobec zaś innych zasad zachowuje się jak kwas i tworzy sole, np. $Zn(OK)_2$ czyli cynkan potasowy.

Wodorotlenek cynkowy dysocjować więc może na jony w dwojaki sposób, w myśl równowag:

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + ZnO_2''.$$

W dysocjacji na lewo cynk tworzy katjon $Zn^{\cdot\cdot}$, w dysocjacji na prawo wchodzi w skład anjonu $ZnO_2''$.

Gdy do $Zn(OH)_2$ dodamy roztworu jakiegokolwiek kwasu, to jony $H^{\cdot}$ tego kwasu, działając swym nadmiarem, niweczą dysocjację prawej strony, natomiast łączą się z jonami $OH'$ na niezdysocjowaną $H_2O$, przesuwając równowagę w lewo aż do zupełnego wyczerpania jonów $OH'$. Wodorotlenek cynkowy musi przeto ich dostarczać coraz więcej: roztwarza się więc w kwasach.

Gdy zaś do wodorotlenku cynkowego dodamy roztworu silnej zasady, to jony $OH'$ tej zasady będą się łączyły znów z jonami $H^{\cdot}$ na niezdysocjowane drobiny $H_2O$ a więc w miarę ubywania $H^{\cdot}$ jonów $Zn(OH)_2$ będzie ich dostarczał: roztwarzać się więc będzie również i w roztworach zasad. Podobnie zachowują się i niektóre inne wodorotlenki metali (p. n.), np. wodorotlenek glinu $Al(OH)_3$.

*Wykrycie cynku.* — Sole cynkowe dają z siarczkiem amonowym $(NH_4)_2S$ charakterystyczny biały osad $ZnS$:

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2S \rightleftarrows (NH_4)_2SO_4 + ZnS\ (\downarrow).$$

Ten siarczek $ZnS$ roztwarza się w kwasach, nie można przeto strącić go działaniem siarkowodoru $H_2S$.

### 4. Kadm.

**Kadm** *(Cadmium Cd = 112·4.)* — Kadm jest pod każdym względem zbliżony do cynku. Jest to metal szary o *c. wł.* = 8·6 *g*, topi się w 321°, wrze w 770°. W kwasach roztwarza się trudniej od cynku. Roztwory soli kadmowych tak samo jak i cynkowych są bezbarwne. Z nierozpuszczalnych połączeń kadmowych godny uwagi jest siarczek *CdS* żółtego koloru.

**Siarczek kadmowy CdS.** — Otrzymuje się pod działaniem $H_2S$ na sole kadmowe, jako żółty charakterystyczny osad. Reakcja ta służy do wykrycia kadmu w roztworach jego soli. — Siarczek *CdS* ma również zastosowanie jako farba malarska.

---

**Przegląd grupy magnezowców.** — Niżej umieszczona tabliczka streszcza własności fizyczne magnezowców:

**Tab. XXX. — Stałe fizyczne magnezowców.**

| Pierwiastek | *Be* | *Mg* | *Zn* | *Cd* |
|---|---|---|---|---|
| Ciężar atomowy . . . . | 9·02 | 24·32 | 65·37 | 112·4 |
| Ciężar właściwy . . . . | 1·84 | 1·74 | 7·1 | 8·6 |
| Temp. topliwości . . . . | 1280° | 650° | 419° | 321° |
| Temp. wrzenia . . . . . | — | 1120° | 907° | 770° |
| Barwa . . . . . | srebrno-biała | | | |

---

## XXIX.

# Glinowce.

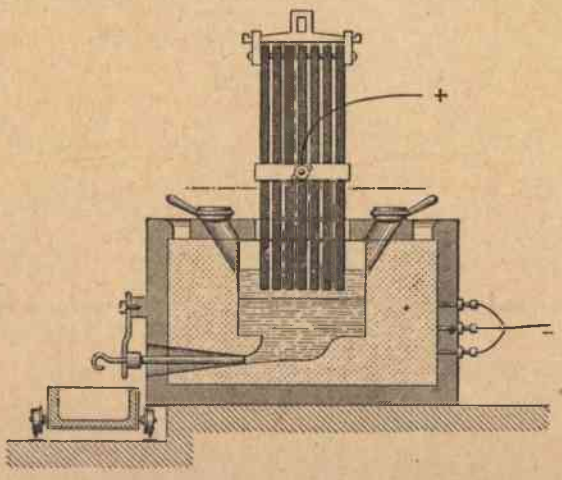
### 1. Glin.

**1. Glin jako pierwiastek** *(Aluminium Al = 26·96)*. — Glin jest pierwiastkiem bardzo rozpowszechnionym w przyrodzie jako składnik różnych glinokrzemianów (p. str. 381), np. skaleni, łyszczyków, glin i t. d, oraz jako minerały: tlenek $Al_2O_3$ (korund) i wodorotlenek glinowy $Al(OH)_3$: (hydrargilit $Al_2O_3.3\,H_2O$ i boksyt $Al_2O_3.2\,H_2O$). Drogie kamienie: szafir i rubin są korundem, zabarwionym domieszkami na niebiesko i czerwono.

*Fizyczne własności.* — Glin jest metalem barwy srebrzystej, o *c. wł.* = 2·70 *g*. Topi się ok. 658°. Na powietrzu nie zmienia się znacznie, gdyż tworząca się cieniutka warstewka tlenku chroni go do dalszego działania tlenu. Glin daje się wyciągać na druty i kuć.

*Otrzymywanie glinu.* — Glin metaliczny otrzymuje się obecnie działaniem prądu elektrycznego na roztwór tlenku glinowego $Al_2O_3$ w stopionym fluoroglinianie sodowym, czyli w kryolicie $Na_3AlF_6$, w temp. około 1000°. W tych warunkach tlenek glinowy ulega elektrolizie, wydzielając na katodzie metaliczny glin. W piecu, (p. Rys. 119) którego ściany stanowią katodę, topi się kriolit z tlenkiem glinowym i przepuszcza prąd elektryczny przy pomocy anody węglowej, zanurzonej w stopionej masie. Zbierający się na dnie pieca płynny metal można przez usunięcie bocznej zatyczki wylać do ruchomego zbiornika, wyłożonego masą ogniotrwałą.

Ze względu na użycie energji elektrycznej produkcja glinu koncentruje się tam, gdzie są naturalne źrodła energji, np. potężne spadki wód. W Ameryce wytwarza się glin nad Niagarą, w Europie — w Szwajcarji, nad wodospadem Renu w Szafuzie (Schaffhausen), w Norwegji i w wielu innych miejscach.




Rys. 119. — Otrzymywanie metalicznego glinu *Al* — w piecu elektrycznym przez elektrolizę $Al_2O_3$ w stopionym kryolicie $Na_3AlF_6$.

*Zastosowanie glinu.* — Z powodu małej gęstości glinu, którego cena przy elektrycznej metodzie otrzymywania spadła bardzo znacznie, przepowiadano temu metalowi wielkie zastosowanie przemysłowe, metal ten jest jednak zbyt miękki i zbyt łatwo ulega działaniu czynników chemicznych (alkaljów). Czystego glinu używa się przeważnie do wyrobów galanteryjnych i naczyń kuchennych. Ważniejsze zastosowanie mają stopy jego. — Stop z miedzią *Cu* o zawartości 5—12% *Al* nosi nazwę bronzu glinowego i pod wielu względami zastępuje bronz zwykły. Również bardzo cennym stopem jest magnaljum, który jest stopem glinu *Al* z 6—30% *Mg*, oraz „duraluminjum“, tj. stop *Al* z *Mg*, *Cu* i *Mn*, dający się hartować.

Glinu używa się także jako środka silnie redukującego do otrzymywania innych metali, np. manganu *Mn* i chromu *Cr* (p. str. 431),

oraz do przyrządzania mieszanin ogrzewających, czyli termitów (*Goldschmidt* 1899). Termit składa się z mieszaniny tlenku żelaza $Fe_2O_3$ i glinu $Al$: po zapaleniu odpowiednim lontem magnezowym — glin, redukując tlenek żelaza, utlenia się na tlenek glinowy $Al_2O_3$, przyczem wskutek wywiązania wielkiej ilości ciepła temperatura podnosi się do 2000°. Masę tę stosuje się do spajania np. szyn żelaznych.

*Chemiczne własności.* — Glin roztwarza się w kwasie $HCl$, a na gorąco i w kw. $H_2SO_4$. — W połączeniach swych występuje wyłącznie jako pierwiastek trójwartościowy. — Roztwory soli glinowych, a więc jony glinowe, są bezbarwne. — Również roztwarza się w wodorotlenku potasowym, tworząc gliniany: wodorotlenek glinowy $Al(OH)_3$, tak samo jak cynkowy, posiada więc wobec silnych zasad własności kwasowe (p. w. str. 415). Strącany z roztworów soli glinowych wodorotlenek $Al(OH)_3$ opada w postaci bezbarwnego kłaczkowatego, koloidalnego żelu, który ma silną zdolność absorbcyjną (p. w. str. 199). Bezwodny $Al_2O_3$ — ma zastosowanie jako produkt trudno topliwy: jego $t_{top} = 2050°$.

**2. Związki glinowe. — Chlorek glinowy $AlCl_3$** bezwodny otrzymuje się bezpośrednio pod działaniem chloru na glin:

$$2\,Al + 3\,Cl_2 = 2\,AlCl_3.$$

Jest to ciało białe, krystaliczne, hygroskopijne, sublimujące się bez stopienia; w 183° posiada prężność pary $p = 1\ atm.$ Pod ciśnieniem topi się w 190°. Ma zastosowanie do wielu syntez w chemji organicznej. Przy odparowywaniu produktu działania $HCl$ na glin powstaje krystaliczny chlorek glinowy sześciowodny $AlCl_3.6H_2O$.

Z soli tej niepodobna przez ogrzanie wydzielić wody krystalizacyjnej (por. $MgCl_2.6H_2O$), gdyż wtedy woda reaguje z chlorkiem glinowym, tworząc kwas solny i tlenek glinowy:

$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6\,HCl.$$

**Fluorek glinowo-sodowy $Na_3AlF_6$** występuje w przyrodzie jako minerał kryolit (w Grenlandji). W przemyśle otrzymuje się zeń sodę $Na_2CO_3$ oraz wodorotlenek glinowy $Al(OH)_3$ następującemi reakcjami:

$$Na_3AlF_6 + 3\,CaO = 3\,CaF_2 + Al(ONa)_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$2\,Al(ONa)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3 \quad . \quad (2)$$

**Siarczan glinowy** powstaje przez działanie kwasu siarkowego na wodorotlenek glinowy lub też na niektóre krzemiany glinowe.

Jest to ciało białe, krystaliczne, w wodzie znacznie rozpuszczalne. Krystalizuje się z 18 drobinami wody: $Al_2(SO_4)_3\ 18H_2O$. Jako połączenie słabej zasady z silnym kwasem w roztworach wskutek hydrolizy reaguje kwaśno.

**Bejcowanie tkanin.** — Siarczan glinowy ma ważne zastosowanie w farbiarstwie jako łącznik, czyli t. zw. „bejca". Wiele barwików nie łączy się bezpośrednio z włóknem tkaniny; barwiki te więc łatwo dają się wypłókać z tkaniny przez mycie lub pranie. Jeżeli jednak napoimy tkaninę roztworem siarczanu glinowego, to włókna łączą się z wodorotlenkiem glinowym, który powstaje wskutek hydrolizy w stanie koloidalnym. Z drugiej strony i barwiki tworzą z wodorotlenkiem glinowym nierozpuszczalne, bardzo trwałe i pięknie zabarwione związki, t. zw. laki. Powstanie tych lak na tkaninie jest przyczyną, że barwik utwierdzony solami glinowemi już wypłókać się nie daje. Jako bejca analogicznie działają wodorotlenki cyny, żelaza i chromu. Od rodzaju bejcy zależy w wielu razach barwa wytworzonego laku. Tak np. barwik, zwany alizaryną, daje z bejcą $FeCl_2$ zabarwienie fioletowe, z octanem $Al$ zabarwienie jasnoczerwone, a z octanem $Cr$ zabarwienie ciemnoczerwone.

**Ałuny.** — Siarczan glinowy tworzy z siarczanami $K$, $Na$, amonu i innych potasowców charakterystyczne sole podwójne o wzorze np. $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, które występują w bardzo pięknych, dużych kryształach i noszą nazwę ałunów glinowych. Najpospolitszy jest ałun glinowo-potasowy, którego do niedawna używano do tych samych celów, gdzie dzisiaj stosuje się zwykle czysty siarczan glinowy. Zamiast glinu ałuny mogą zawierać inne pierwiastki trójwartościowe, np. chrom $Cr$, żelazo $Fe$, będą to więc ałuny chromowe, np. $KCr(SO_4)_2.12H_2O$, lub ałuny żelazowe, np. $KFe(SO_4)_2.12H_2O$.

Z powodu, że wszystkie ałuny są między sobą izomorficzne, tworzenie się ałunów jest nieraz bardzo ważne dla oznaczenia wartościowości, a zatem wzoru związków i ciężaru atomowego rozmaitych metali. Glin jest pierwiastkiem trójwartościowym, co wynika niezbicie z gęstości pary chlorku glinowego, która w wysokich temperaturach wskazuje na wzór $AlCl_3$. Metale więc, które tworzą ałuny, są w tych związkach swoich również jak glin trójwartościowe i wzory ich ałunów muszą być analogiczne. Więc np. ałunowi chromowemu przypada wzór $KCr(SO_4)_2.12H_2O$.

*Uwaga.* — Wspominaliśmy np. poprzednio, że metal *Be* beryl jest pod wielu względami analogiczny do glinu. Jednym z powodów, dla których mimo to umieszczamy go w grupie magnezowców, nie zaś glinowców, jest to, że siarczan berylowy nie tworzy ałunów.

*

**Kwas glinowo-krzemowy,** $H_2.Al_2Si_2O_8.H_2O$, czyli glinka porcelanowa albo kaolin, jest jednym z produktów hydrolizy wielu glinokrzemianów wapniowo-potasowych, wchodzących w skład granitów, gnejsów, porfirów i t. d., pod wpływem wody i bezwodnika węglowego (por. w. str. 382).

Jest to ciało białe, nie roztwarzające się w wodzie ani w kwasach, topliwe ok. 2000°, w stanie czystym rzadko spotykane w przyrodzie. Najbogatsze złoża kaolinu znajdują się w Chinach i w Japonji; w Europie — na Wołyniu, w Saksonji i we Francji.

Mieszaniny przyrodzone kaolinu z niewielką ilością tlenku żelaza, tlenku magnezu, węglanu wapniowego oraz piasku, noszą ogólną nazwę gliny — ciała bardzo pospolitego w przyrodzie.

**Wyroby gliniane i porcelanowe.** — Zastosowanie gliny do wyrobu naczyń polega na tem, że tworzy ona z wodą masę plastyczną, która łatwo daje się formować, po wysuszeniu zaś zachowuje swój kształt, a przy wypalaniu częściowo się stapia i zamienia na masę twardą, odporną na działanie wody. Wyroby te noszą rozmaite nazwy: porcelana, fajans, kamionka, glina, — zależnie od użytych materjałów i od sposobu ich wypalania. Najczystszym i najsilniej przepalonym wyrobem jest porcelana, znana w Chinach i w Japonji od odległej starożytności. W Europie wyrób porcelany wprowadzono dopiero w początkach XVIII w. w Saksonji *(Böttger)*.

Naczynia porcelanowe formuje się z gliny kaolinowej (ok. 40—65%), pomieszanej ze skaleniem (15—30%), tj. glinokrzemianem potasowym, i kwarcem (12—40%), i wypala się je do temperatury 1700°, w której cała ta masa mięknąć i topić się poczyna. Porcelana ma złom szklisty, nieporowaty.

Naczynia gliniane o masie porowatej, wodę przepuszczającej, wypala się w temperaturze nieco niższej i powleka się polewą. Wyroby fajansowe, majolikowe, kamionkowe i t. d. wszystkie pokryte są więc polewą, a w środku mają złom porowaty. Najprostsza polewa tworzy się, gdy naczynie przed wypaleniem pociągniemy stężonym roztworem soli kuchennej. Pod działaniem pary wodnej w wysokiej temperaturze pieca gancarskiego powstaje wodorotlenek sodowy, który z krzemianem glinowym gliny tworzy łatwiej topliwy glinokrzemian sodowy. Stopiona warstwa tego krzemianu stanowi właśnie polewę naczyń glinianych.

**Cegła.** — Najpospolitszych gatunków gliny używa się do wyrobu cegieł, znanych już w odległej starożytności. Glinę najpierw szlamuje się dla usunięcia grubych domieszek (np. żwiru, niezwietrzałych części skał i t. d.). Następnie po zarobieniu z wodą formuje się w należyte kształty (kostki, rury, dachówki i t. d.), potem powoli suszy się na słońcu, a następnie wypalą w piecach cegielnianych, których konstrukcja bywa bardzo rozmaita.

**Cement.** — Bardzo ważnym produktem technicznym, wyrabianym z gliny, jest cement. Cementem nazywamy masę, która pod wpływem wody twardnieje i zamienia się na ciało odporne na działanie wilgoci i składników powietrza. Używa się go przeto po wymieszaniu z piaskiem, jako spoidła do budowli podwodnych, do wyrobów betonowych, do tynkowania ścian i t. d. — Cement wyrabia się z gliny i wapieni. Zmieloną mieszaninę tych materjałów formuje się w bryłki, wypala się następnie i miele na nowo. Otrzymany proszek jest cementem: składa się z glinokrzemianu ok. 30%, oraz z tlenku wapnia $CaO$, przeszło 60%. Pod działaniem wody już po kilku godzinach tworzą się wodne glinokrzemiany, które nadają cementowi jego twardość i odporność.

**Ultramaryna.** — Przez prażenie kaolinu z sodą $Na_2CO_3$, węglem $C$ i siarką $S$ otrzymuje się bardzo piękną farbę niebieską, zw. ultramarynę. Dawniej używano wyłącznie jako farby tej rzadkiego minerału lazurytu *(lapis lasuli)*. Ultramaryna jest związkiem kaolinianu sodowego z siarczkiem sodowym. Lazuryt naturalny ma skład, odpowiadający wzorowi: $3\,Na_2Al_2Si_2O_8 . 2\,Na_2S_3$.

## 2. Pozostałe glinowce. — Pierwiastki ziem rzadkich.

Do metalicznych pierwiastków trójwartościowych, których przedstawicielem jest glin *Al*, — należą jeszcze następujące:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Skand | ($Sc$ = 44·1) | Gal | ($Ga$ = 69·7) |
| Itr | ($Y$ = 89·0) | Ind | ($In$ = 114·8) |
| Lantan | ($La$ = 138·9) | Tal | ($Tl$ = 204·4). |

Wszystkie te pierwiastki są niezmiernie rzadkie. Rozróżniamy w nich dwie podgrupy.

1. Podgrupa galu. — Tu należą: gal *Ga*, ind *In*, tal *Tl*. Stanowią one podgrupę, najbardziej własnościami zbliżoną do glinu. — Ich wodorotlenki: $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ mają charakter obojnaczy, tj. zasadowy — wobec silnych krasów, a kwaśny — wobec silnych zasad. Ich chlorki w wodzie są mało rozpuszczalne.

2. Podgrupę skandu — tworzą pozostałe pierwiastki: skand *Sc*, itr *Y*, lantan *La*. Należą one do drugiej podgrupy, do pierwiastków ziem rzadkich, albowiem „ziemie rzadkie“ są to ich tlenki. — Głównem źródłem ich otrzymywania jest piasek monazytowy z Brazylji, Kanady, St. Zjedn., składający się przeważnie z fosforanu *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, oraz minerały: ceryt, euksenit, gadolinit, ortyt ze Szwecji i Grenlandji.

3. Pierwiastki cerytowe. — Do pierwiastków „ziem rzadkich“ zaliczają się także pierwiastki cerytowe o ciężarze atomowym 140—175, o niezmiernie zbliżonych do siebie własnościach chemicznych w liczbie 14. — Dokładniej zbadane są:

Cer ($Ce = 140{\cdot}2$) Neodym ($Nd = 144{\cdot}3$).
Praseodym ($Pr = 140{\cdot}9$) Iterb ($Yb = 173{\cdot}5$).

Tworzą one jednak zarówne połączenia trój- jak i czterowartościowe. Tlenek cerowy $Ce_2O_3$ ma znaczne zastosowanie do wyrobu siatek auerowskich (p. str. 376), używanych dziś powszechnie do światła gazowo-żarowego.

## XXX.

# Żelazowce.

## 1. Żelazo.

**1. Żelazo jako pierwiastek** (*Ferrum Fe* = 55·84). — Żelazo jest najważniejszym w przemyśle materjałem. Powszechne jego użycie datuje się od VII—VIII w. pd. Chr. Żelazo w nieznacznych tylko ilościach znajduje się w przyrodzie w postaci rodzimej, np. w meteorytach. Głównemi zaś rudami żelaza są: — tlenek $Fe_2O_3$ hematyt, czyli czerwony tlenek żelaza; $Fe_3O_4$ magnetyt; rozmaitego składu wodorotlenki, np. $Fe(OH)_3$ limonit; węglan żelazawy $FeCO_3$ syderyt; dwusiarczek żelaza $FeS_2$ czyli piryt.

Rudy żelaza są nader pospolite w wielu krajach. W Europie najbogatsze rudy żelaza znajdują się w Anglji, Francji, Niemczech, Belgji, Szwecji. — W Polsce rudy żelaza występują przeważnie w południowo-zachodnich częściach b. Kongresówki oraz na Górnym Śląsku, gdzie też wytapia się znaczne ilości żelaza.

Dla otrzymania żelaza ważne są przedewszystkiem rudy tlenowe. Jeśli to są siarczki, lub węglany, przez przedwstępne prażenie na wolnem powietrzu przeprowadza się je w tlenki. Otrzymywanie żelaza polega zatem zawsze na redukcji jego tlenków pod działaniem węgla, a właściwie pod działaniem tlenku węgla:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 3\,CO_2 + 2\,Fe.$$

**Metalurgja żelaza.** — 1) *Wytapianie surowca* żelaza z rud wykonywa się w „wielkich piecach“, tj. w piecach około 20 *m* wysokości. Wielki piec, p. Rys. 120, zbudowany jest z materjału ogniotrwałego i ma kształt dwu ściętych stożków, złączonych podstawami. Górny stożek opatrzony jest wylotem, dolny — rusztą. Przez otwór górny wsypuje się kolejno warstwy rudy, pomieszanej jeszcze z wapieniem, oraz warstwy koksu. Na wypełnienie wielkiego pieca średniej wielkości, który dziennie daje 150 *t* surowca, zużywa się 135 *t* koksu i 310 *t* rudy z wapieniem. Dodatek wapienia ma na celu wytworzyć z domieszkami rudy (krzemianami i tlenkami metali) żużel, tj. stop łatwo topliwy i zawierający tylko niewiele żelaza.

Ponieważ koks jest ciałem trudnopalnem, do pieca należy doprowadzać gorące powietrze (700°—800°), które się wtłacza potężnemi pompami przez otwory, zwane dyszami *D*. — Koks, obecny w nadmiarze, tworzy wówczas według wzoru:

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

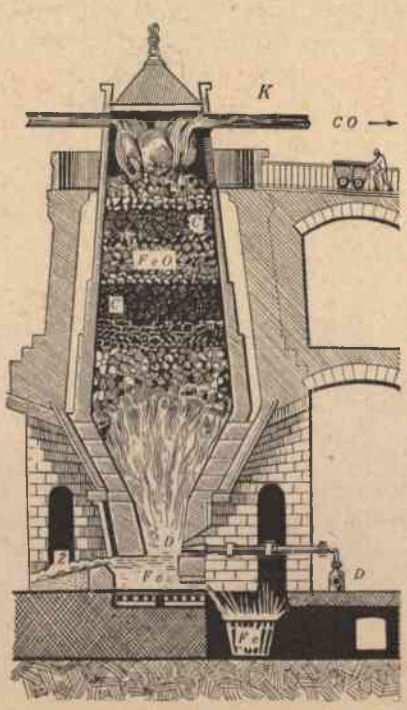
tlenek węgla, który przechodzi kolejno warstwy rudy i koksu. Tlenek węgla, obecny w nadmiarze, redukuje rudę na żelazo według reakcji:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftarrows 2\,Fe + 3\,CO_2 \quad . \quad . \quad (2)$$

a utworzony dwutlenek węgla, przechodząc znów nad warstwą rozżarzonego koksu, na nowo redukuje się na tlenek węgla według przemiany:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Stosunek $CO_2 : CO$ w stanie równowagi chemicznej wynosi w $t = 650°$ ok. 61 : 39, w $t = 800°$ natomiast tylko 7 : 93. Zupełna redukcja tlenków żelaza odbywa się dopiero w dolnej części, gdzie panuje temperatura ok. 900°. Żelazo w obecności nadmiaru węgla, który się w nim rozpuszcza, daje „surowiec“, który, dostając się do najniższych i najgorętszych części pieca, topi się w temperaturze ok. 1200°, niższej znacznie, niż czyste żelazo. W tej części pieca powinna więc panować ta najwyższa temperatura. Stopiony surowiec spływa do zbiornika. Zarazem w tych miejscach pieca wytwarza się żużel, który jako lżejszy pływa po żelazie. Żużel ten odpływa stale otworem *Z*, a surowiec ze zbiornika odpuszcza się co kilka godzin przez otwór, zatykany gliną. Uchodzące z pieca gazy palne, zawierające jeszcze tlenek węgla *CO* (do 20%), a odprowadzane szeregiem rur *K* używa się do ogrzewania kotłów i wtłaczanego do pieców powietrza.

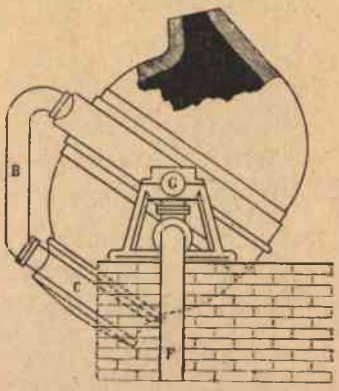


Rys. 120. — Przekrój wielkiego pieca do wytapiania żelaza surowego.

Tak otrzymane surowe żelazo, prócz niektórych domieszek, pochodzących z samej rudy (*Si*, *Mn*, *P*, *S*), zawiera jeszcze znaczniejsze ilości węgla *C*, bądź połączonego chemicznie (surowiec biały), który jest bardzo kruchy i zawiera węgiel w postaci węglika $Fe_3C$,

bądź takiego, który był rozpuszczony w stopionej masie, a w chwili krzepnienia wydzielił się częściowo w postaci grafitu, nadając żelazu kolor szary (surowiec szary). — Surowiec zawiera 2·5—4·5% *C*. Topi się w zależności od ilości węgla około 1150 — 1250° i daje się łatwo odlewać w formy.

2. *Otrzymywanie stali i żelaza kowalnego.* — Zmieniając ilość węgla w technicznem żelazie, można mu nadawać rozmaite własności. — Usuwanie węgla *C* odbywa się zawsze w ten sposób, że topi się surowiec i dba się zarazem o to, aby możliwie cała masa stykała się z powietrzem, które daleko prędzej utlenia węgiel niż żelazo. W tym celu nad stopioną masą surowca przepuszcza się strumień powietrza (fryszowanie), a nadto zapomocą żelaznych mieszadeł miesza się go i przewraca (pudlowanie) na podłożu z materjału o zasadowym krzemianie i tlenku $Fe_2O_3$. Wtedy *C*, *Si*, *P* łączą się z tlenem tlenku, a powstałe stąd *CO* uchodzi, $SiO_2$ zaś i $P_2O_5$ wytwarzają żużel.



Rys. 121. — Konwertor Bessemera, widziany z boku. *G* — oś obrotu; *F*, *B*, *C*, — przewody do wtłaczania powietrza.

Odwęglanie surowca prowadzi się również sposobem *Bessemera* (1885), który pozwala odwęglić kilkanaście ton surowca w przeciągu kilkunastu minut. W tym celu stapia się surowiec w naczyniach znacznej pojemności, mogących się obracać dokoła osi *G*, czyli „konwertorach", zbudowanych (Rys. 121) z żelaza i wyłożonych gliną ogniotrwałą. Gdy surowiec jest już stopiony, przez dysze *C*, umieszczone w dnie konwertora wdmuchuje się silny strumień powietrza przez działanie potężnych pomp tłoczących rurą *FGB*. Powietrze, przeciskając się przez stopioną masę, spala węgiel surowca na $CO_2$ i utlenia zarazem inne domieszki, np. krzem, zamieniając go na bezwodnik $SiO_2$, który razem z tlenkami $Fe_2O_3$ tworzy krzemiany, pływające na powierzchni żelaza jako żużel. Cała czynność odwęglenia jednego ładunku surowca trwa przy tej metodzie około 20 minut, gdy dawniej odwęglenie takiej ilości ciągnęło się przez kilka tygodni. Po skończonej reakcji konwertor wypróżnia się przez przechylenie, a gotowa stal wlewa się do odpowiednich form.

Zaletą procesu Bessemera jest i to, że można do wyrobu żelaza używać rud, zawierających *P*. Obecność fosforu w technicznem żelazie czyni je kruchem i niezdatnem do użytku; w metodzie Bessemera można jednak usunąć fosfor w ten sposób, że się „gruszę bessemerowską" wykłada płytami z wapna i magnezji, lub wprost dolomitem. W strumieniu powietrza fosfor utlenia się na bezwodnik $P_2O_5$, który z obecności *CaO* i *MgO* tworzy fosforany wapniowe

i magnezowe, zbierające się na powierzchni jako żużel, zwany żużlem Thomasa. — Żużel Thomasa ma bardzo ważne zastosowanie jako doskonały nawóz fosforowy, czyli tomasyna (por. str. 328). Żelazo zaś w ten sposób oczyszcza się zupełnie od fosforu.

W procesie bessemerowskim można albo odrazu otrzymać stal (o zawartości 0·5—1·5% *C*), albo też posunąć odwęglenie dalej, aż do żelaza kowalnego (o zawartości 0·1—0·5% *C*), a stąd znów otrzymać stal bądź przez dodanie odpowiedniej ilości czystego *C*, bądź przez stopienie go z obliczoną ilością surowca (metoda *Siemens-Martiniego*).

*Fizyczne własności żelaza i stali.* — Czyste żelazo topi się w $t_{top.} = 1525^0$. Już znacznie niżej od tej temperatury mięknie, daje się kuć i spajać. — Stal natomiast topi się w temperaturze ok. 1400°, lub jeszcze niższej, w zależności od ilości zawartego węgla. Jest ona zawsze twardsza od żelaza i sprężystsza. Własności stali mogą się bardzo znacznie zmieniać, i to nietylko zależnie od zawartości *C* i innych domieszek (*Si, Mn, Cr, Ni, Al.* i t. d.), lecz także od metody przygotowania, sposobu oziębiania i t. d. Jeżeli stal ogrzaną powyżej 1000° raptownie oziębimy, staje się ona twardą i kruchą; oziębiana powolnie staje się miękka, jak czyste żelazo.

**Metalograficzne cechy Fe.** — Te niezwykłe i rozmaite własności stali, które właśnie stanowią o jej ogromnej użyteczności i wielostronnem zastosowaniu, zostały w ostatnich czasach dokładniej zbadane i wyjaśnione dzięki postępom metalografji, tj. nauki o wewnętrznej budowie metali.

1. *Stal.* — Przy pomocy badania mikroskopowego stwierdzono, że budowa różnych gatunków stali jest bardzo skomplikowana. Stal jest zawsze stopem czystego żelaza *Fe* z węglem (0·5—1·5% *C*), który jednak w zależności od sposobu oziębiania rozmaicie zachowuje się względem masy żelaza: — 1) albo częściowo chemicznie z niem się łączy na węglik $Fe_3C$, tj. cementyt, — 2) albo się rozpuszcza, tworząc roztwór stały, przechłodzony, tj. austenit, — 3) albo się wydziela, tworząc mieszaninę niejednorodną: martensyt, perlit.

W szczegółowe wyjaśnienia tego nader złożonego procesu wchodzić tu nie możemy. Aby jednak choć w najogólniejszej formie zdać sobie sprawę z wyniku szybkiego i powolnego ochładzania stopionej mieszaniny żelaza i węgla, należy wiedzieć, iż czyste żelazo, czyli ferryt, tak jak i wiele innych pierwiastków *S, P, As,* i t. d, występuje w kilku postaciach. Postaci tych ma żelazo kilka, a mianowicie: — 1) $\alpha$-ferryt, istniejący w temp. $< 768^0$, posiadający własności magnetyczne; — 2) $\beta$-ferryt, mogący trwale istnieć tylko w temp. $768^0 — 898^0$, niemagnetyczny; — 3) $\gamma$-ferryt, istniejący trwale tylko w temp. $> 898^0$, również niemagnetyczny, posiadający natomiast jedynie zdolność tworzenia stałych roztworów z cementytem $Fe_3C$.

Wszystkie trzy odmiany ferrytu ze zmianą temperatury przechodzić mogą jedna w drugą a więc:

$$Fe_\alpha \underset{768^\circ < t < 898^\circ}{\rightleftharpoons} Fe_\beta \rightleftharpoons Fe_\gamma$$

Ponieważ jednak te wzajemne przemiany odbywają się między ciałami stałemi, przebieg ich jest bardzo powolny. — Przy szybkiem oziębianiu ciekłego roztworu węgla w żelazie, z którego ma powstać stal, skrzepła masa przedstawiać będzie mieszaninę $\gamma$-ferrytu z cementytem $Fe_3C$. Jest to odmiana stali, zw. martensytem, powodująca twardość stali. — W zwykłej temperaturze odmiana ta znajduje się w stanie anormalnym (przechłodzonym), podobnie jak odmiana bezpostaciowej siarki lub żółtego fosforu, w tej jednak temperaturze niskiej szybkość przemiany na modyfikację trwałą jest niezmiernie mała i dlatego właśnie otrzymany stop skrzepły zatrzymać może swe pierwotne własności. — Przy powolnem natomiast oziębianiu ciekłej stali kolejne przejście jednej odmiany ferrytu w drugą może się urzeczywistniać. Przemianom tym towarzyszą bardzo skomplikowane zjawiska, na których opis także niema tu miejsca.

2. *Surowiec.* — W podobny sposób tłumaczą się też własności surowca szybko lub powolnie oziębianego. — Przy szybkiem oziębianiu ciekłego stopu żelaza z zawartością od $2 \cdot 5 - 5\,\%$ $C$, węgiel nie zdąża się wydzielić i pozostaje w oziębionym stopie chemicznym, związanym jako cementyt $Fe_3C$: jest to surowiec biały. — Przy powolnem natomiast oziębianiu węgiel $C$ rozpuszczony w ognisto-płynnej masie ma czas przeważnie wydzielić się w postaci grafitu i tylko nieznaczna część pozostaje w postaci $Fe_3C$: jest to surowiec szary.

3. *Stale szlachetne.* — Obecność różnych domieszek metali, np. *Mn*, *Cr*, *Ni*, *Al* i t. d, znacznie zmniejsza szybkość przemiany $\gamma$-ferrytu w $\alpha$-ferryt przy powolnem oziębianiu stopu stali. — Nadto domieszki te nadają stali osobliwe a pożądane własności. I tak: *Mn* (do $12\,\%$), *Cr* (do $14\,\%$) czynią stal niezmiernie twardą; *Al*, *Ni* (do $5\,\%$) — bardziej elastyczną i bardziej kowalną. — Stal „chromista“, zawierająca: $11-14\,\%$ *Cr* a tylko do $5\,\%$ *Mn* z małą domieszką $0 \cdot 2-0 \cdot 4\,\%$ $C$, jest odporna na rdzewienie.

*Chemiczne własności.* — Żelazo, chemicznie czyste, otrzymuje się najłatwiej przez redukcję tlenku żelaza strumieniem wodoru. Żelazo jest metalem ciemnoszarym, o *c. wł.* $= 7 \cdot 9$ *g*. Na powietrzu, zwłaszcza wilgotnem, łatwo się utlenia; powstające tlenki i wodorotlenki żelaza (rdza) nie tworzą na powierzchni trwałej warstwy i dlatego nie chronią żelaza od dalszego utleniania. Aby żelazo osłonić od rdzewienia, używa się różnych sposobów, np. powleka się je warstwą innego szlachetniejszego metalu (cynku, cyny,

niklu) lub też pociąga się je odpowiedniemi pokostami. — W kwasie solnym, siarkowym i rozcieńczonym kwasie azotowym $HNO_3$ żelazo się roztwarza.

Żelazo „pasywne". — Stężony kw. $HNO_3$ nie działa na żelazo. Przyczyna tej bierności (pasywności) żelaza nie jest dostatecznie wyświetlona. Zapewne stężony kwas azotowy wytwarza odrazu na żelazie bardzo cienką, spoistą warstewkę tlenku żelaza, która chroni metal od dalszego działania kwasu. Za tem tłumaczeniem przemawia np. to, że własności „pasywne" znikają, gdy na *Fe* pasywne podziałamy środkami redukcyjnemi, np. wodorem.

**2. Związki żelaza.** — Żelazo w połączenia występuje jako pierwiastek dwuwartościowy — połączenia żelazawe — i trójwartościowy — połączenia żelazowe. Roztwory soli żelazowych mają zabarwienie czerwono-pomarańczowe.

Jon żelazawy $Fe^{\cdot\cdot}$ ma zabarwienie zielonawe, natomiast jon żelazowy $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ jest prawie bezbarwny. Roztwory soli żelazowych są mimo to przeważnie pomarańczowo-czerwone, gdyż skutkiem hydrolizy (p. str. 336) zawierają koloidalnie rozpuszczony wodotlenek żelazowy barwy brunatnej. Czerwona barwa roztworów soli żelazowych zanika, gdy przez dodanie nadmiaru kwasu zmniejszymy stopień hydrolizy: barwa roztworu staje się wtedy jaśniejsza.

Sole żelazowe są znacznie trwalsze od żelazawych, gdyż te ostatnie nawet pod działaniem tlenu powietrza utleniają się łatwo na związki żelazowe. Na odwrót pod działaniem środków silnie redukujących ($H_2S\,aq$, $SnCl_2\,aq$ i t. d.) sole żelazowe przechodzą na sole żelazawe.

1. *Związki żelazawe.* — **Chlorek żelazawy $FeCl_2$** powstaje przez działanie rozcieńczonego kwasu solnego na żelazo.

**Siarczan żelazawy $FeSO_4$** w postaci krystalicznej $FeSO_4.7H_2O$, pospolicie zwany witrjolem żelaza lub koperwasem zielonym. Powstaje przez działanie kwasu siarkowego na żelazo.

W przemyśle otrzymuje się go przez utlenianie $FeS_2$ na powietrzu. Rudę pirytową wystawia się przez czas dłuższy na działanie powietrza, utworzony siarczan żelazawy ługuje się wodą.

Jest to sól barwy zielonej, znacznie rozpuszczalna w wodzie, z siarczanami potasowców nie tworzy ałunów, w stanie roztworu przez dalsze działanie powietrza i wody utlenia się, tworząc zasadowy siarczan żelazowy:

$$4\,FeSO_4 + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ten zaś siarczan żelazowy przy prażeniu wydziela kwas siarkowy, $H_2SO_4$ zmieszany z $SO_3$, tj. kwas siarkowy dymiący, czyli nordhauzeński, (p. w. str. 294) a pozostaje tlenek żelazowy, używany jako farba ciemnoczerwona:

$$2\,Fe(OH)SO_4 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_3 + Fe_2O_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

**Wodorotlenek żelazawy $Fe(OH)_2$** powstaje przez działanie roztworu $NaOH$ na roztwór siarczanu żelazawego:

$$FeSO_4 + 2\,NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Jest to osad jasnozielony, w wodzie nierozpuszczalny; najmniejsze ilości tlenu powodują jego brunatnienie, gdyż tworzą się brunatno zabarwione związki żelazowe.

**Siarczek żelazawy FeS** powstaje przez ogrzanie mieszaniny żelaza $Fe$ i siarki $S$, lub też przez działanie $(NH_4)_2S$ na roztwory soli żelazawych lub żelazowych:

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S \rightleftarrows FeS\,(\downarrow) + 2\,NH_4Cl$$
$$2\,FeCl_3 + 3\,(NH_4)_2S \rightleftarrows 2\,FeS\,(\downarrow) + 6\,NH_4Cl + S.$$

Ma zastosowanie do otrzymywania siarkowodoru (p. str. 278).

2. *Związki żelazowe.* — **Chlorek żelazowy $FeCl_3$**, mający postać łusek czerwono-brunatnych, tworzy się przez działanie chloru na żelazo. Jest bardzo hygroskopijny, obficie rozpuszcza się w wodzie. Z wodą krystalizacyjną tworzy rozmaite wodniki. W roztworach wodnych ulega całkowicie hydrolizie.

**Siarczan żelazowy $Fe_2(SO_4)_3$** powstaje przez działanie kwasu siarkowego na chlorek żelazowy. Jest to sól żółtawa, w wodzie rozpuszczalna. Z siarczanami potasowców poddana krystalizacji tworzy ałuny, izomorficzne z ałunami glinowemi, np. $KFe(SO_4)_2.12\,H_2O$ o barwie jasnofioletowej.

**Wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$** powstaje jako osad brunatny pod działaniem wodorotlenku sodowego lub amonowego na sole żelazowe. Jako zasada, łatwo roztwarza się w kwasach. W $NaOH$ się nie roztwarza; nie posiada zatem, odmiennie od wodorotlenku glinowego, własności kwasowych.

1) *Wykrycie soli żelazowych.* — Gdy się stopi odpadki organiczne zwierzęce (np. krew suszoną, skórę, rogi, kopyta i t. d.) z potażem i opiłkami żelaznemi i masę tak otrzymaną wyługuje wodą, to z roczynu tego krystalizuje się żelazocyjanek pota-

sowy $K_4.Fe(CN)_6$ w kształcie dużych żółtych kryształów, znanych pod nazwą „żółta sól“ Gmelina*).

Żelazocyjanek potasowy jest odczynnikiem na sole żelazowe, gdyż z niemi, tj. katjonami $Fe'''$, tworzy charakterystyczne błękitne ciało $Fe_4.[Fe(CN)_6]_3$, czyli błękit pruski (żelazocyjanek żelazowy), używany również jako farba malarska:

$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4.Fe(CN)_6 \rightleftarrows 12\,KCl + Fe_4.Fe_3(CN)_{18}\ (\downarrow).$$

Również odczynnikiem na sole żelazowe $Fe'''$ jest siarkocyjanek potasowy $KCNS$, który daje z solami żelazowemi siarkocyjanek żelazowy $Fe(CNS)_3$, sól w wodzie obficie rozpuszczalną z barwą ciemno-czerwoną:

$$3\,KCNS + FeCl_3 = 3\,KCl + Fe(CNS)_3.$$

2) *Wykrycie soli żelazawych.* — Z roztworów żelazocyjanku potasowego pod działaniem środków utleniających, np. chloru, powstaje żelazicyjanek potasowy $K_3.Fe(CN)_6$,

$$K_4(FeCN)_6 + Cl \longrightarrow KCl + K_3.Fe(CN)_6,$$

krystalizujący się w dużych czerwonych, kryształach**).

Żelazicyjanek jest odczynnikiem na sole żelazawe, gdyż z niemi tworzy osad błękitny $Fe_3.[Fe(CN)_6]_2$, zwany błękitem Turnbulla (żelazicyjanek żelazawy):

$$3\,FeSO_4 + 2\,K_3.Fe(CN)_6 \rightleftarrows 3\,K_2SO_4 + Fe_3.Fe_2(CN)_{12}\ (\downarrow).$$

## 2. Nikiel — Kobalt.

*Występowanie i otrzymywanie.* — Nikiel *Ni* i kobalt *Co* są to dwa metale o nadzwyczaj bliskich ciężarach atomowych i bardzo zbliżonych własnościach chemicznych. — W przyrodzie występują zwykle razem a dokładnie oddzielenie jednego od drugiego należy

*) Z żelazocyjanku potasowego wodorotlenek $NaOH$ nie strąca wodorotlenku $Fe(OH)_2$, siarczek $(NH_4)_2S$ nie strąca siarczku $FeS$ i t. d. Wynika stąd więc, że w roztworach żelazocyjanku potasowego żelazo znajduje się w innym stanie, niż w roztworach zwykłych soli żelazawych. Istotnie, sole żelazawe zawierają w sobie dwuwartościowy jon $Fe''$, który z jonami $OH'$ daje wodorotlenek $Fe'' + 2\,OH' = Fe(OH)_2$, z jonami $S''$ siarczku amonowego daje siarczek żelaza $Fe'' + S'' = FeS$. — Żelazocyjanek potasowy nie może więc zawierać jonów żelaza — co przejawia się już chociażby w odmiennej jego barwie — a elektrolitycznie dysocjuje się na cztery jony $K'$ i czterowartościowy anjon „sprzężony“ $Fe(CN)_6''''$. Anjon ten oczywiście ma reakcje zupełnie odmienne od katjonu $Fe''$.

**) Żelazo w soli tej również nie znajduje się jako katjon $Fe'''$, ale jako anjon „sprzężony“ $Fe(CN)_6'''$, zatem sól ta nie okazuje reakcyj soli żelazowych.

do trudnych operacyj. W stanie rodzimym znajdują się w meteorytach. Najpospolitszemi kruszcami zaś są siarczki i arsenki niklu i kobaltu, np. nikielin *NiAs* i smaltyn *(Co, Ni, Fe) $As_2$*. Znaczne ilości niklu otrzymuje się również z krzemianu niklu i magnezu garnierytu *(Mg, Ni)$SiO_3$*. — Metaliczny nikiel i kobalt otrzymuje się przez redukcję tlenków tych metali węglem *C* zapomocą urządzeń podobnych do tych, których się używa do otrzymywania żelaza.

**Nikiel** (*Ni* = 58·68) i **Kobalt** (*Co* = 58·97) — są metalami o barwie srebrzystej, silnym połysku, o *c. wł.* = 8·8 *g*. — Nikiel topi się ok. 1452°, kobalt w 1490°; niewielki dodatek glinu lub magnezu obniża znacznie punkt topliwości i ułatwia ich mechaniczne obrabianie. W powietrzu i w wilgoci nie utleniają się. W kwasach z wyjątkiem *$HNO_3$* roztwarzają się trudno.

Kobalt nie posiada dotąd znaczniejszego zastosowania przemysłowego. — Nikiel natomiast służy dzisiaj do wyrobu naczyń laboratoryjnych i kuchennych, do bicia drobnej monety oraz do niklowania, tj. do pokrywania niklem na drodze elektrolitycznej przedmiotów metalowych.

*Chemiczne własności.* — Nikiel i kobalt zachowują się jako pierwiastki dwu- i trójwartościowe. Sole dwuwartościowego niklu i kobaltu są trwalsze i pospolitsze.

Sole niklawe, np. *$NiCl_2$*, *$NiSO_4$* i t. d., są w stanie stałym i w roztworach zielone, zatem katjon *$Ni^{\cdot\cdot}$* jest również zielony. Siarczan niklawy ma zastosowanie w galwanoplastyce.

Sole kobaltawe, np. *$CoCl_2$*, *$Co(NO_3)_2$*, są w roztworach czerwone. W stanie stałym wodniki z większą ilością wody krystalizacyjnej są również czerwone, np. *$CoSO_4.7H_2O$*, z mniejszą zaś ilością wody lub bezwodne — są niebieskie. Na tem polega użycie soli kobaltawych jako hygroskopów: tkanina napojona solą kobaltawą, w powietrzu wilgotnem staje się różowo-czerwoną, w powietrzu suchem — błękitną.

*Smalta.* — Wśród związków kobaltawych ważne zastosowanie mają krzemiany kobaltu, tworzące się przez dodanie związków tego metalu do masy, służącej do wyrobu szkła. Sproszkowane szkło kobaltowe czyli „smalta“ znane już było Egipcjanom jako farba malarska. Służy ona obecnie do emaljowania na niebiesko szkła lub porcelany.

*Wykrycie niklu i kobaltu.* — Związki niklu *Ni* barwią perłę fosforową na różowo, związki kobaltu *Co* — na niebiesko.

XXXI.

# Chrom — Mangan.

Te dwa pierwiastki tworzą kilka szeregów trwałych połączeń, odpowiadających rozmaitej wartościowości. Chrom *Cr* daje połączenia dwu-, trój- i sześciowartościowe, mangan *Mn* — dwu-, trój-, cztero-, sześcio- i siedmiowartościowe. Stąd też i analogje tych pierwiastków do innych są bardzo rozmaite, zależnie od tego, jakiej wartościowości połączenia będziemy uwzględniać.

## 1. Chrom.

**1. Chrom jako pierwiastek** (*Chromum Cr* = 52·0). — Chrom występuje w przyrodzie przeważnie jako chromin żelazawy $FeCr_2O_4$ chromit oraz jako chromian ołowiawy $PbCrO_4$ krokoit.

*Otrzymywanie* związków chromowych nie przedstawia trudności, natomiast chrom metaliczny był do niedawna nadzwyczajną rzadkością, gdyż tlenki chromowe nader trudno się redukują, a sam chrom jest bardzo trudno topliwy. Obecnie chrom otrzymuje się metodą *Goldschmidta* (p. str. 100) przez redukcję tlenku chromowego metalicznym glinem w myśl przemiany:

$$\underset{140\,000\ gkal.}{Cr_2O_3} + 2\,Al \longrightarrow \underset{380\,000\ gkal.}{Al_2O_3} + 2\,Cr + 240\,000\ gkal.$$

*Własności.* — Chrom jest metalem bardzo twardym, trudno topliwym $t_{top} = 1520^0$. Jego *c. wł.* = 6·7 *g*. Na powietrzu się nie utlenia. Stali nadaje odporność na rdzę (p. w. stal chromista). Z tego też powodu nadaje się doskonale (lepiej nawet niż nikiel) do pokrywania wyrobów z żelaza, co uskutecznia się obecnie również metodą galwaniczną. Chrom metaliczny roztwarza się w *HCl* i $H_2SO_4$.

Otrzymywanie metalicznego *Cr* w pokazie: — W tyglu glinianym miesza się starannie $Cr_2O_3$ z proszkiem *Al*. Reakcję zapoczątkowuje się przy pomocy „zapalnika“, złożonego z proszku glinowego, magnezu i jakiegokolwiek ciała silnie utleniającego, np. dwutlenku baru. — Ciepło tworzenia sie $Al_2O_3$ wynosi 380 000 *gkal*, natomiast rozkład $Cr_2O_3$ tylko 140 000 *gkal*. Redukcja więc $Cr_2O_3$ z pomocą glinu jako reakcja egzotermiczna po zapoczątkowaniu odbyć się może gwałtownie (por. str. 100). Znaczna ilość wywiązującego się ciepła sprawia, że temperatura całej mieszaniny

może podnieść się powyżej 2000°. Na powierzchnię wypływa żużel ze stopionego tlenku glinowego, a stopiony *Cr* jako gatunkowo cięższy zbiera się na dnie tygla.

**2. Związki chromu.** — 1. *Związki chromawe* (chromu dwuwartościowego) są bardzo nietrwałe i łatwo się utleniają.

2. *Związki chromowe* (chromu trójwartościowego) w stanie stałym mają barwę ciemno-fioletową. Roztwory soli chromowych są również fioletowe, za ogrzaniem jednak przybierają barwę zieloną (Doświadczenie!). Ta zmiana barwy pochodzi stąd, że w wysokiej temperaturze przez działanie wody sole chromowe tworzą nowe jony złożone, zabarwione na zielono.

**Chlorek chromowy $CrCl_3$** powstaje pod działaniem chloru na chrom lub na mieszaninę tlenku chromowego z węglem w wysokiej temperaturze. Jest to ciało krystalizujące się w łuskach o barwie czerwono-fioletowej, w wodzie nierozpuszczalne. Wodniki chlorku chromowego otrzymuje się przez roztworzenie chromu lub wodorotlenku chromowego w kwasie solnym.

**Siarczan chromowy $Cr_2(SO_4)_3 . nH_2O$** krystalizuje się z rozmaitą ilością wody. — Z siarczanami potasowców tworzy, tak jak glin i żelazo, bardzo piękne krystaliczne ałuny, np. $KCr(SO_4)_2 . 12 H_2O$ o barwie ciemno-fioletowej. Ałun chromowy ma zastosowanie jako zaprawa przy drukowaniu tkanin, oraz jako środek do garbowania skór.

3. *Związki sześciowartościowego chromu.* — **Bezwodnik chromowy $CrO_3$**. Pod działaniem ciał silnie utleniających (saletry, tlenu, powietrza w wyższej temperaturze) połączenia chromowe mogą się dalej utleniać na związki sześciowartościowego chromu, a więc na trójtlenek $CrO_3$. Związek ten jest już typowym bezwodnikiem kwasowym: wodne rozczyny jego są silnym kwasem, który wykazuje wszystkie typowe reakcje kwasów, np. z zasadami tworzy pięknie krystalizujące się sole, zabarwione na żółto lub na pomarańczowo:

$$CrO_3 + 2\,KOH = H_2O + \underset{\text{chromian potasowy}}{K_2CrO_4}$$

$$2\,CrO_3 + 2\,KOH = H_2O + \underset{\text{dwuchromian potasu.}}{K_2Cr_2O_7}$$

Na przykładzie tym widzimy więc interesujące zjawisko, że ten sam pierwiastek, który według własności fizycznych zaliczyć musimy

do metali, w niższych stopniach utlenienia daje typowe zasady, w wyższych zaś tworzy tlenki, będące bezwodnikami kwasowemi *).

Bezwodnik chromowy $CrO_3$ powstaje pod działaniem stężonego kwasu siarkowego na chromiany lub dwuchromiany:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3.$$

Jest to ciało krystaliczne, barwy ciemno-czerwonej, w wodzie rozpuszczalne. Jest ciałem silnie utleniającem. Za ogrzaniem rozkłada się na tlenek $Cr_2O_3$ i tlen $O_2$:

$$2\,CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3\,O.$$

Łatwiej odbywa się wywiązywanie tlenu w obecności kwasów, np:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O + 3\,O.$$

Doświadczenia: — Utleniające własności bezwodnika $CrO_3$ można okazać następującemi doświadczeniami:

1) Zapalność alkoholu: do zwykłej lampki spirytusowej wstawiamy knot azbestowy i szczypczykami kładziemy nań kryształek $CrO_3$. Alkohol natychmiast samorzutnie zapala się na knocie.

2) Zapalność amonjaku: gazowy $NH_3$, osuszony w kolumnie z $CaO$, przewodzony przez rurkę z $CrO_3$ również zapala się samorzutnie.

3) Odtlenianie dwuchromianu $K_2Cr_2O_7$ w stężonym kwasie siarkowym za pomocą alkoholu: roztwór zielenieje wskutek redukcji $CrO_3$ na $Cr_2O_3$ i wytwarzania się $Cr_2(SO_4)_3$.

**Chromiany.** — Kwas chromowy tworzy dwa szeregi soli: chromiany, np. $K_2CrO_4$ i pirochromiany, zwane też według dawnej terminologji dwuchromianami, np. $K_2Cr_2O_7$. Chromiany odpowiadają normalnemu kwasowi $H_2CrO_4$, dwuchromiany zaś kw. $H_2Cr_2O_7$:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$
$$2\,CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7.$$

Wodne roztwory, w których rozpuszczony jest bezwodnik chromowy, są kwasem pirochromowym $H_2Cr_2O_7$, o czem świadczy już ich ciemnoczerwona barwa. Dwuchromiany mają bowiem barwę pomarańczową, chromiany — jasno-żółtą. Mają zastosowanie jako środki

*) *Uwaga.* — Fakt ten sprawił, że początkowo główną rolę w tworzeniu się kwasów przypisywano tlenowi. Dotychczasowa nazwa łacińska tlenu *Oxygenium* i utworzona z niej niemiecka, rosyjska i inne: *Sauerstoff*, *kisłorod* dawny polski *kwasoród*, są pozostałością tego poglądu. Dawna polska nazwa zasad „niedokwasy“ też polegała na spostrzeżeniu, że przez dalsze utlenienie, niektóre tlenki metali mogą zamieniać się na bezwodniki kwasowe.

silnie utleniające, np. w ogniwach elektrycznych, jako depolaryzatory. — Chromiany są izomorficzne z siarczanami i są zupełnie analogiczne do nich, np. pod względem rozpuszczalności.

**Chromian sodowy** $Na_2CrO_4$ i **potasowy** $K_2CrO_4$ otrzymuje się w przemyśle z minerału chromitu, czyli chrominu żelazawego $FeCr_2O_4$, przez wyprażenie do 1000° z sodą i wapnem, lub też przez stopienie z wodorotlenkiem potasowym w temp. ok. 500°. Utlenienie odbywa się tu wówczas kosztem tlenu powietrza.

**Chromian ołowiawy** $PbCrO_4$, otrzymany działaniem roztworu chromianu potasowego na roztwór jakiejkolwiek soli ołowiawej, ma zastosowanie jako żółta farba malarska (żółcień chromowa).

$$Pb(NO_3) + K_2CrO_4 \rightleftarrows PbCrO_4(\downarrow) + 2\,KNO_3.$$

**Heljograwura.** — Mieszaniny chromianu z pewnemi koloidami organicznemi, np. z klejem, gumą, żelatyną i t. d, są w wysokim stopniu czułe na światło, gdyż redukcja chromianów na sole chromowe pod wpływem światła odbywa się o wiele szybciej. Tworząca się szybko na świetle sól chromowa daje z żelatyną związki nierozpuszczalne, podczas gdy niezmieniony chromian i żelatyna w wodzie się rozpuszczają. Na tej zasadzie opierają się bardzo liczne metody fotodrukowe (heljograwura).

*Wykrycie chromu.* — Najprościej wykrywa się obecność chromu z pomocą perły boraksowej lub fosforowej, którą połączenia chromu barwią na zielono.

## 2. Mangan.

**1. Mangan jako pierwiastek** (*Manganum* $Mn = 54{\cdot}93$). — Mangan znajduje się w przyrodzie najczęściej jako dwutlenek manganu $MnO_2$ piroluzyt czyli braunsztyn (w Brazylji, Kaukazie). Otrzymywanie czystego manganu przeprowadza się obecnie wyłącznie redukcją tlenków manganu glinem $Al$ w tych samych warunkach, co i redukcja tlenków chromu:

$$3\,MnO_2 + 4\,Al \longrightarrow 2\,Al_2O_3 + 3\,Mn.$$

*Własności.* — Mangan jest metalem jasno-szarym, twardym o *c. wł.* $= 7{\cdot}3\ g$ i $t_{top.}$ = ok. 1250°. Na powietrzu mangan czysty się nie utlenia. W kwasach roztwarza się bardzo łatwo, wydzielając wodór. W postaci czystej nie ma zastosowań, stanowi jednak bardzo cenną domieszkę do stali (stal manganista 14% *Mn*), której nadaje wtedy większą twardość (p. str. 426).

**2. Związki manganu.** — Mangan może występować jako pierwiastek: dwuwartościowy (związki manganawe), trójwartościowy (związki manganowe), dalej cztero-, sześcio- (kw. manganowy i maganiany) i siedmiowartościowy (kw. nadmanganowy i nadmanganiany). Związki manganawe są analogiczne do cynkowych, manganowe — do żelazowych i glinowych, manganiany analogiczne są do siarczanów i chromianów, nadmanganiany zaś — do nadchloranów.

1. *Sole manganawe.* — Odpowiadają bezwodnikowi $MnO$, czyli tlenkowi manganu. — Mogą być otrzymane przez roztwarzanie manganu w odpowiednich kwasach, np:

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2.$$

Zwykle otrzymuje się je działaniem kwasów, np. kwasu siarkowego, na $MnO_2$, przyczem jednocześnie wywiązuje się tlen:

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2\,(\uparrow).$$

Sole manganawe, tj. katjon $Mn^{\cdot\cdot}$, mają barwę różową; w wodzie są przeważnie rozpuszczalne. Na powietrzu ani w postaci stałej, ani w rozczynach się nie utleniają. Przyspieszają natomiast utlenianie wielu ciał, gdyż prawdopodobnie, tworząc nietrwałe połączenia z tlenem powietrza, następnie odstępują go utleniającemu się ciału. Są więc przenośnikiem tlenu. Dodatek np. małej ilości soli manganawych silnie przyśpiesza schnięcie (utlenienie) rozmaitych olejów roślinnych.

**Wodorotlenek manganawy $Mn(OH)_2$**, biały osad, powstający za działaniem $NaOH$ na sole manganawe, posiada wyłącznie zasadowe własności: w zasadach się nie roztwarza. Na powietrzu utlenienia się w obecności wody bardzo łatwo, zamieniając się na brunatny osad $Mn(OH)_3$ wodotlenku manganowego.

2. *Sole manganowe.* — Sole trójwartościowego manganu, odpowiadające bezwodnikowi $Mn_2O_3$ są bardzo nietrwałe i nadzwyczaj łatwo dalej się utleniają. Mają barwę jasno-fioletową. — **Wodorotlenek manganowy** $Mn(OH)_3$ jest słabszą zasadą, niż wodorotlenek manganawy, przeto sole manganowe ulegają pod działaniem wody prawie zupełnej hydrolizie (p. str. 336).

3. *Związki czterowartościowego manganu.* — **Dwutlenek manganu $MnO_2$** piroluzyt istnieje rodzimy w przyrodzie. W postaci zupełnie czystej może być otrzymany działaniem silnie utleniających środków, np. chloru, podchlorynów na sole manganowe. — Jest to

*

proszek ciemno-brunatny, w wodzie zupełnie nierozpuszczalny. Za ogrzaniem powyżej 500° ulega rozkładowi:

$$4\,MnO_2 \rightleftarrows 2\,Mn_2O_3 + O_2.$$

Sole, odpowiadające czterowartościowemu manganowi, są jeszcze mniej trwałe od soli manganowych: nie wszystkie kwasy tworzą nawet te sole. Rozkładają się one już przy miernem ogrzaniu.

Dwutlenku manganu $MnO_2$ używa się oddawna do odbarwiania szkła zielonego. Jeśli piasek, użyty do wyrobu szkła, zawiera domieszkę tlenku $FeO$, to szkło przybiera barwę zieloną, pochodzącą od utworzonych krzemianów żelaza. Przez dodanie braunsztynu krzemian żelazawy (zielony) utlenia się na krzemian żelazowy, który ma zabarwienie słabo żółte; zarazem tworzy się fioletowy krzemian manganowy, którego barwa jako dopełniająca kompensuje żółtawe zabarwienie krzemianu żelazowego.

**Manganiny** — odpowiadają dwutlenkowi manganu $MnO_2$, który zachowuje się częściowo także jako bezwodnik kwasowy, analogiczny do $SO_2$ i $CO_2$, albowiem z silnemi zasadami, np. z wapnem $CaO$, tworzy sole, manganiny, odpowiadające kw. manganawemu $H_2MnO_3$:

$$CaO + MnO_2 \longrightarrow CaMnO_3.$$

4. *Związki sześciowartościowego manganu.* — **Manganiany**, np. manganian potasowy $K_2MnO_4$, odpowiadające bezwodnikowi manganowemu $MnO_3$, tworzą się przez działanie na powietrzu jakichkolwiek związków manganu z wodorotlenkami lub węglanami potasowców. Tlen powietrza utlenia wówczas połączenia manganu aż do bezwodnika manganowego $MnO_3$. — Manganiany mają barwę zieloną i są bardzo nietrwałe. W kwaśnych roztworach łatwo utleniają się dalej na nadmanganiany: w rozczynach alkalicznych dają się przechowywać dłużej.

5. *Związki siedmiowartościowego manganu.* — **Nadmanganiany,** np. nadmanganian potasowy $KMnO_4$, odpowiadające bezwodnikowi $Mn_2O_7$, otrzymuje się przez działanie środków silnie utleniających, np. stężonego kwasu azotowego, stopionej saletry, na związki manganu. Nadmanganiany, tj. ich anjon jednowartościowy $MnO_4'$, posiadają intensywną, charakterystyczną barwę fioletową. Są ciałami silnie utleniającemi, które pod wpływem ciał redukujących, np. $SO_2$, $H_2S$, soli żelazawych $Fe^{\cdot\cdot}$ i t. d, mogą być łatwo w roztworach kwaśnych zredukowane z powrotem aż do soli manganawych:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2S + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,S.$$

Z powodu tych własności utleniających nadmanganian potasu $KMnO_4$ ma zastosowanie w przemyśle i lecznictwie.

**Kwas nadmanganowy** $HMnO_4$ znany jest tylko w rozczynach. Można go otrzymać z nadmanganianów w roztworze. Reaguje jako kwas silny, przeto sole jego nie są zhydrolizowane. — Jon $MnO_4'$ — ma charakterystyczną barwę fioletową (p. str. 216).

*Wykrycie manganu.* — Wykryć związki manganu można najłatwiej w ten sposób, że badaną próbkę ogrzewamy ze stęż. kw. $HNO_3$ i dwutlenkiem ołowiu $PbO_2$ lub z minją (p. n. str. 441): roztwór przybiera barwę fioletową, wskutek utlenia związków manganu na kwas nadmanganowy $HMnO_4$.

---

XXXII.

# Cyna. — Ołów.

Ołów *Pb* i cyna *Sn* należą właściwie do tej samej grupy czterowartościowych pierwiastków, co węgiel *C* i krzem *Si*, z powodu jednak wybitnych własności metalicznych obu tych pierwiastków rozpatrujemy je dopiero tutaj.

## 1. Cyna.

**1. Cyna jako pierwiastek** (*Stannum* $Sn = 118{\cdot}7$). — Cyna znajduje się w przyrodzie (Anglja, wyspy Zundzkie) przeważnie jako dwutlenek cyny $SnO_2$ kasyteryt. Z tego minerału otrzymuje się cynę metaliczną przez redukcję węglem.

Cyna jest metalem barwy srebrzystej o *c. wł.* $= 7{\cdot}3\,g$; topi się stosunkowo nisko: $t_{top.} = 232^0$, stąd jej użycie do lutowania metali. Cyna jest nader podatna i łatwo kowalna, daje się wykuwać i walcować na bardzo cienkie blaszki. Na powietrzu się nie zmienia; jest również oporna na działanie słabych kwasów i zasad.

*Zużytkowanie.* — Cyny używa się do pobielania miedzianych naczyń kuchennych i blachy żelaznej, która przez to zyskuje na odporności. Blacha „biała“ jest blachą żelazną cynowaną. Bardzo cienkie blaszki cynowe, czyli cynfolja albo stanjol, mają zastosowanie jako materjał opakunkowy dla ochrony od wilgoci (czekolady, herbaty i t. p.).

Również używa się cyny do wyrobu rozmaitych aljaży. Stop z ołowiem (nie więcej nad 10 % *Pb*) jest twardszy od cyny; robi się zeń główki syfonów. Stop z miedzią (4—20 % *Sn*) nosi nazwę bronzu (p. str. 444); stop z antymonem (do 8 % *Sb*), znany jako metal „brytanja“, używa się na naczynia domowe.

Cyna z rtęcią *Hg* tworzy łatwo amalgamat, który dawiej był powszechnie stosowany do powlekania zwierciadeł. Obecnie częściej używa się zwierciadeł, powlekanych na drodze chemicznej cienką warstewką srebra.

**2. Związki cyny.** — Cyna roztwarza się w stężonym kwasie solnym, tworząc chlorek cynawy:

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Kwas azotowy stężony utlenia ją na nierozpuszczalny kwas metacynowy $H_2SnO_3$ (Doświadczenie!) według przemiany:

$$Sn + 4\,HNO_3 = H_2SnO_3 + 4\,NO_2 + HO_2.$$

Cyna tworzy więc połączenia dwu- i czterowartościowe: — cynawe i cynowe.

**Wodorotlenki cynawy $Sn(OH)_2$ i cynowy $Sn(OH)_4$** mają tylko bardzo słabe zasadowe własności: wobec silnych zasad zachowują się jako kwasy, tworząc np. z wodorotlenkiem sodowym: $Na_2SnO_2$ — cynin sodowy, $Na_2SnO_3$ — cynian sodowy. Sole cynawe i cynowe ulegają bardzo łatwo hydrolizie, tj. pod działaniem wody rozkładają się, a rozpuszczać się mogą dopiero w obecności nadmiaru kwasu.

**Chlorek cynawy $SnCl_2$** powstaje przez roztworzenie cyny w stężonym *HCl*. Chlorek cynawy jest środkiem silnie redukującym: np. z chlorku rtęciowego odbiera chlor, wydzielając metaliczną rtęć w postaci proszku:

$$HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg.$$

Roztwory chlorku cynawego z biegiem czasu utleniają się na powietrzu i wydzielają biały osad tlenochlorków cynowych. Aby tego uniknąć, należy do zakwaszonego roztworu chlorku cynawego dodać nieco metalicznej cyny.

**Chlorek cynowy $SnCl_4$** powstaje pod działaniem chloru lub wody królewskiej na cynę: jest to ciecz bezbarwna, silnie na powietrzu dymiąca. (Dlaczego?)

*Wykrycie cyny.* — Działaniem siarkowodoru $H_2S$ na sole cynawe lub cynowe w roztworze kwaśnym powstają jako osady nierozpuszczalne: siarczek cynawy **SnS** (brunatny) lub siarczek cynowy **$SnS_2$**, (żółty). — Działaniem metalicznego cynku *Zn* z roztworów związków cyny wydziela się metaliczna cyna *Sn* w postaci szarej masy.

## 2. Ołów.

**1. Ołów jako pierwiastek** (*Plumbum* $Sb = 207 \cdot 2$). — Ołów jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie, gdzie występuje głównie jako siarczek ołowiu *PbS*, galenit, zwykle w towarzystwie siarczków *ZnS* i *FeS* oraz węglanu ołowiu $PbCO_3$, cerusytu. — Przez prażenie galenit zamienia się na tlenek ołowiu *PbO*, który ogrzany z niezmienionym jeszcze galenitem odtlenia się:

$$2\,PbO + PbS \longrightarrow 3\,Pb + SO_2.$$

Reakcja ta służy do otrzymywania ołowiu.

*Własności.* — Ołów jest metalem szarym, miękkim o $c.\,wł. = 11 \cdot 3\,g$; topi się w $t_{top.} = 327^0$. Łatwo wyciąga się na druty, rury i t. d. W powietrzu, zwłaszcza wilgotnem, utlenia się szybko, ale tworząca się warstewka tlenku i węglanu ołowiu chroni metal od dalszego zużycia. Stąd używa się rur ołowianych do przewodów wodociągowych. Prócz tego używa się ołowiu do wyrobu płyt akumulatorowych (p. n. str. 441), oraz do różnych stopów, np. z *Sb* do metalu na czcionki.

Ołów roztwarza się bardzo łatwo w kwasie azotowym, tworząc $Pb(NO_3)_2$; nie roztwarza się natomiast ani w kwasie solnym, ani siarkowym, skąd jego użycie do pokrywania komór przy fabrykacji kwasu siarkowego.

**2. Związki ołowiu.** — Ołów w połączeniach występuje jako pierwiastek dwu- i czterowartościowy. — Związki dwuwartościowego ołowiu są analogiczne do związków wapniowców: np. ołów tworzy nierozpuszczalny siarczan $PbSO_4$, izomorficzny z $BaSO_4$. Związki czterowartościowego ołowiu przeciwnie łączą ołów z grupą węglowców.

1. *Związki dwuwartościowego ołowiu.* — Sole ołowiawe kwasów o anjonach bezbarwnych są bezbarwne, a więc bezbarwne są katjony dwuwartościowe $Pb^{\cdot\cdot}$.

**Siarczan ołowiu $PbSO_4$** powstaje przez działanie kwasu siarkowego na azotan ołowiawy w myśl przemiany:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\,(\downarrow) + 2\,HNO_3.$$

Również tworzy się przez utlenienie *PbS* w dostępie powietrza. Jest to sól bezbarwna, w proszku biała, w wodzie nierozpuszczalna; ma zastosowanie jako farba malarska.

**Węglan ołowiu $PbCO_3$** czyli węglan ołowiawy, powstaje jako biały osad np. według reakcji:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows PbCO_3 (\downarrow) + 2\,NaNO_3.$$

**Biel ołowiana.** — Węglan ołowiawy, mniej lub więcej zhydrolizowany na węglany zasadowe, np. odpowiadające wzorowi $PbCO_3 . Pb(OH)_2$, ma zastosowanie jako farba malarska, zwana bielą ołowianą. Ujemną stroną tej farby jest to, że zbiegiem czasu ciemnieje wskutek działania siarkowodoru, zawartego w powietrzu mieszkań. Tworzy się wówczas czarny siarczek ołowiu $PbS$, skąd pochodzi właśnie ciemnienie starych obrazów olejnych:

$$\underset{\text{biały}}{PbCO_3} + H_2S = \underset{\text{czarny}}{PbS} + H_2O + CO_2,$$

**Wodorotlenek ołowiawy $Pb(OH)_2$** tworzy się działaniem $NaOH$ na rozpuszczalne sole ołowiawe, np. $Pb(NO_3)_2$. — Wodorotlenek ołowiawy roztwarza się w kwasach, np:

$$Pb(OH)_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

tworząc odpowiednie sole ołowiawe. — Reaguje jednak również z silnemi zasadami, tworząc ołowiny:

$$Pb(OH)_2 + 2\,KOH = Pb(OK)_2 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

A więc wodorotlenek ołowiawy $Pb(OH)_2$ zupełnie podobnie, jak omówione wyżej (str. 415) wodorotlenki cynkowy i glinowy, dawać może jony $Pb^{\cdot\cdot}$ i $OH'$, a więc jest zasadą, oraz jony $H^{\cdot}$ i $PbO_2''$, a więc zachowuje się też jako kwas ołowiawy.

**Tlenek ołowiu PbO.** — Otrzymuje się wprost przez wyprażenie wodorotlenku ołowiawego:

$$Pb(OH)_2 \longrightarrow PbO + H_2O,$$

lub też przez ogrzewanie stopionego ołowiu w dostępie powietrza: otrzymany tą drogą — przedstawia proszek żółty, zwany pospolicie masykotem: $Pb + O \longrightarrow PbO$.

**Glejta.** — Nieczysty tlenek ołowiawy $PbO$ stopiony, powstający jako uboczny produkt przy otrzymywaniu srebra z rud srebrowych (p. str. 448) i zanieczyszczony nieco domieszkami, nosi nazwę glejty.

Glejty używa się zamiast wapna do otrzymywania szkieł łatwotopliwych, lecz silnie załamujących promienie światła (szkło kryształowe, flintglas). Szkła te stosuje się do wyrobów ozdobnych oraz do narzędzi optycznych (p. str. 409). W ceramice używa się glejty do wytwarzania polewy. Również ma ona zastosowanie do wyrobu łatwo schnących pokostów.

**Minja $Pb_3O_4$.** — Prażąc w 400° glejtę na powietrzu, otrzymamy przez jej dalsze utlenienie tlenek $Pb_3O_4$ o pięknej czerwonej barwie, czyli minję, która ma zastosowanie jako farba malarska. Minję $Pb_3O_4$ możemy rozpatrywać jako związek tlenku ołowiu dwuwartościowego z tlenkiem ołowiu czterowartościowego:

$$2\,PbO + PbO_2 = Pb_3O_4.$$

Działaniem rozcieńczonych kwasów, np. rozcieńczonego $HNO_3$, możemy usunąć tlenek ołowiawy $PbO$, który tworzy azotan ołowiawy, a pozostanie wolny $PbO_2$, czyli dwutlenek ołowiu:

$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = 2\,Pb(NO_3)_2 + PbO_2\,(\downarrow) + 2\,H_2O.$$

2. *Związki czterowartościowego ołowiu.* — **Dwutlenek ołowiu $PbO_2$** jest najważniejszem połączeniem czterowartościowego ołowiu. Jest to ciało brunatne w wodzie nierozpuszczalne, które działa silnie utleniająco, odstępując swój tlen i przechodząc na związki dwuwartościowego ołowiu.

*Wykrycie ołowiu.* — Roztwory soli ołowiawych z $H_2SO_4$ dają biały osad $PbSO_4$. — Z kwasem $HCl.aq$ biały osad $PbCl_2$, który się jednak obficiej rozpuszcza się w wodzie wrzącej. — Z siarkowodorem $H_2S$ otrzymuje się czarny siarczek ołowiu $PbS$, nierozpuszczalny w kwasach.

**Akumulatory.** — Z ołowiem i kwasem siarkowym dwutlenek ołowiu $PbO_2$ wchodzi w reakcję, według wzoru:

$$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O.$$

Reakcja ta zastosowana w akumulatorach wydziela energję w postaci prądu elektrycznego. Przeciwnie pod wpływem prądu dostarczonego z zewnątrz przebiega w kierunku odwrotnym. Przy nabijaniu akumulatorów przebiega z prawa w lewo (←), przy oddawaniu prądu odwrotnie (→).

### 3. Inne metale tej grupy.

Do cyny pod względem zachowania się chemicznego zbliżone tą rzadkie pierwiastki metaliczne: — german *Ge*, tytan *Ti*, cyrkon *Zr*, tor *Th*.

**Tytan** ($Ti = 48{\cdot}1$). — Towarzyszy często krzemowi w różnych związkach naturalnych, lecz zawsze w drobnym tylko stosunku. Jako tlenek $TiO_2$ tworzy minerały: rutyl, anatas, brukit. Topi się w ok. 1800°, jest kruchy i twardszy od szkła, a nawet stali. Chemicznie podobny zupełnie do krzemu. — Tlenkowi $TiO_2$ odpowiada kwas tytanowy $Ti(OH)_4$. — Tworzy chlorki: $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$. — Spala się w azocie na azotek $TiN$.

**Cyrkon** ($Zr = 91{\cdot}2$). — Głównemi naturalnemi połączeniami tego pierwiastka są minerały: cyrkon tej samej nazwy co i pierwiastek o składzie $ZrSiO_4$, badeleit o składzie $ZrO_2$. — Pierwiastek $Zr$ jest również analogiem chemicznym $Si$ i $Ti$. — Topi się w 1860°. Jeszcze trudniej topliwy jest tlenek $ZrO_2$ o $t_{top.} = 2980°$, który przytem, podobnie jak $SiO_2$, posiada znikomo małą rozszerzalność z temperaturą. — Oba te tlenki stopione na szkło w płomieniu wodorowo-tlenowym służą do wyrobu naczyń chemicznych, w wysokim stopniu odpornych na nagłe zmiany temperatury i działanie kwasów, lecz nie alkaljów! (Szkło kwarcowe, cyrkonowane).

**Tor** ($Th = 232{\cdot}1$), odkryty na początku XIX w. przez *Berzeliusa*, występuje w przyrodzie jako krzemian torowy $ThSiO_4$ — toryt oraz wchodzi w skład niektórych rzadkich minerałów, np. torjanitu z Cejlonu. Obecnie znajduje ważne zastosowania w technice oświetlenia i otrzymywanie jego związków stanowi dziś znaczną gałąź przemysłu chemicznego. — Należy do pierwiastków promieniotwórczych (p. n. Roz. XXXVI).

**Siatki auerowskie**. — Jeśli napoimy siatkę bawełnianą azotanem torowym $Th(NO_3)_4$ z domieszką 1% azotanu cerowego $Ce(NO_3)_3$ i po wysuszeniu ją wyprażymy, to powstały przez wyprażenie tlenek torowy $ThO_2$ zachowuje dokładnie kształt siatki i może bez rozsypania się wytrzymać nawet dość silne wstrząśnienia. Siatka taka, uformowana stożkowo i umieszczona w płomieniu Bunsena, rozżarza się do białości i świeci bardzo intensywnem światłem. Jest to dziś powszechnie używane światło gazowo-żarowe, czyli światło *Auera* (1885 r.). — Siatki auerowskie nie składają się z czystego tlenku torowego; znajdować się w nich musi ok. 1% tlenku ceru $Ce_2O_3$ (p. w. str. 376), który działa przypuszczalnie w ten sposób, że jako lepszy przewodnik ciepła od $ThO_2$ przyśpiesza spalenie się gazu świetlnego, co w bezpośredniem sąsiedztwie siatki wywołuje wyższą temperaturę, a więc i żywsze świecenie.

---

## XXXIII.

# Miedź. — Rtęć. — Srebro. — Złoto.

Wymienione w tytule metale możemy rozpatrywać razem ze względu na niektóre cechy wspólne, mianowicie ze względu na odporność na działanie powietrza — srebro i złoto są już typowemi metalami szlachetnemi — jako też na podobieństwo w wartościowości oraz na ogólną ich analogję chemiczną.

# 1. Miedź.

**1. Miedź jako pierwiastek** (*Cuprum* $Cu = 63{\cdot}57$). — Najważniejszemi kruszcami miedzi są: kuprył tlenek miedziawy $Cu_2O$, chalkopiryt siarczek żelaza i miedzi $CuS.FeS$, oraz malachit $Cu(OH)_2.2\,CuCO_3$ i azuryt $Cu(OH)_2.CuCO_3$ — zasadowe węglany miedzi. — W Ameryce Południowej znajdują się również znaczniejsze ilości miedzi rodzimej. W Polsce kruszce miedzi znajdują się w okolicy Kielc, lecz niestety w niewielkiej ilości.

**Otrzymywanie miedzi.** — Do otrzymania miedzi metalicznej stosuje się dwojakiego rodzaju metody: jedne na drodze suchej, inne na drodze mokrej, t. zn. w rozczynach.

1. *Na drodze suchej* otrzymuje się miedź z jej kruszców siarkowych w sposób następujący. Kruszec wypraża się w dostępie powietrza, przez co spala się większa część siarki na $SO_2$ i pozostaje masa złożona z siarczków i tlenków miedzi i żelaza. Tę masę stapia się w piecach hutniczych z kwaśnemi topnikami (np. $SiO_2$), przyczem żelazo przechodzi do żuzla i w ten sposób oddziela się od miedzi,która pozostaje jako „kamień miedziowy“, składający się z $CuO$ i $CuS$. Kamień miedziowy przy dalszem prażeniu wydziela miedź w myśl przemiany:

$$2\,CuO + CuS \longrightarrow 3\,Cu + SO_2.$$

Ten sposób otrzymywania miedzi znany już był w odległej starożytności.

2. *Na drodze mokrej* otrzymuje się miedź albo przez cementację, albo przez elektrolizę. — Dla cementacji siarkowe kruszce miedzi zostają utlenione na powietrzu i zamieniają się na siarczan miedzi $CuSO_4$, który ługuje się wodą. Na te roztwory siarczanu miedzi działa się płytami żelaznemi $Fe$, przyczem zachodzi reakcja elektrochemicznej wymiany:

$$Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' + Fe \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu\,(\downarrow)$$

albowiem prężność roztwórcza $Fe$ jest znacznie większa niż $Cu$ (p. str. 233, Tab. XIX).

Miedź opada przeto na dno naczyń w postaci czerwonego osadu, który następnie przetapia się i odlewa w formy.

3. *Elektrolitycznie* otrzymuje się miedź, przepuszczając prąd elektryczny przez roztwory $CuSO_4$. Tej metody używa się zwłaszcza dla ostatecznego oczyszczenia miedzi technicznej (rafinacja), tj. dla uzyskania metalu, w którym obce domieszki (żelazo, ołów) nie przekraczają już $0{\cdot}1\%$. Anody zrobione są z miedzi technicznej; podczas elektrolizy anody się roztwarzają, na katodzie osadza się miedź chemicznie czysta, a domieszki pozostają bądź w roztworze, bądź też tworzą szlam koło anody.

Doświadczenie. — Do miernie stężonego roztworu siarczanu miedzi $CuSO_4$ w probówce zanurzamy sztabkę cynkową *Zn* lub żelazną *Fe*. Po kilkunastu minutach ciecz się odbarwia, tworzy się bowiem bezbarwny $ZnSO_4$ lub prawie bezbarwny $FeSO_4$, powierzchnia zaś sztabek żelaza lub cynku pokrywa się osadem metalicznej miedzi, który częściowo opada na dno probówki.

*Własności.* — Miedź jest metalem barwy czerwonej, o *c. g.* = 8·98; topi się w $t_{top.} = 1083^0$. W suchem powietrzu w zwykłej temperaturze zupełnie się nie utlenia, na wodę nie działa. Roztwarza się łatwo w $HNO_3$, w $HCl$, tak samo w stęż. $H_2SO_4$ tylko na gorąco. Daje się łatwo obrabiać mechanicznie. Doskonale przewodzi prąd elektryczny, jedynie srebro jest nieco lepszym przewodnikiem (p. str. 209, Tab. XV), ale z powodu wysokiej ceny używane być nie może. Stąd też w elektrotechnice na przewody używa się miedzi.

**Aljaże miedzi.** — Bardzo ważne zastosowanie w technice mają rozmaite aljaże miedzi. Najważniejsze z nich są: — 1) Mosiądz (ok. 30% *Zn*). Mosiądz daje się łatwo walcować, posiada większą twardość od miedzi i przez to daje się lepiej od niej toczyć. — 2) Bronz (4—20% *Sn*). Używa się na dzwony (20% *Sn*), do odlewania armat (10% *Sn*), na wyroby artystyczne (zawiera nieco cynku).

**2. Związki miedzi.** — 1. *Sole miedziawe,* czyli połączenia miedzi jednowartościowej, są wogóle nietrwałe: w powietrzu łatwo się utleniają. Otrzymuje się je przez odpowiednią redukcję połączeń miedziowych, tj. połączeń miedzi dwuwartościowej. Typowym ich przedstawicielem jest:

**Chlorek miedziawy CuCl**, sól biała, w wodzie prawie nierozpuszczalna, rozpuszczalna natomiast w wodnym roztworze amonjaku, przez wytwarzanie się połączenia $(CuNH_3)Cl$, w którem miedź wchodzi w skład złożonego katjonu amido-miedziawego $(CuNH_3)^{\cdot}$, (por. str. 445 i 448).

2. *Sole miedziowe.* — Rozcieńczone roztwory soli miedziowych mają charakterystyczną barwę niebieską, pochodzącą od obecności katjonów dwuwartościowej miedzi $Cu^{\cdot\cdot}$. — Drobiny niezdysocjowanych soli miedziowych natomiast mogą mieć inną barwę, np. bezwodny chlorek miedziowy $CuCl_2$ jest żółty, bezwodny siarczan $CuSO_4$ — bezbarwny.

**Chlorek miedziowy $CuCl_2$**, rozpuszczony w alkoholu, daje roztwór zielony. Jedną część tego roztworu rozcieńczamy alkoholem, drugą zaś część wodą. Próbka rozcieńczona wodą przybiera barwę niebieską, próbka zaś alkoholowa — zachowuje barwę zieloną. W alko-

holu są sole mniej zdysocjowane na jony, niż w roztworze wodnym; w alkoholu więc mamy przeważnie żółte drobiny $CuCl_2$, które z niewielką ilością błękitnych jonów $Cu^{\cdot\cdot}$ dają razem barwę zieloną. Natomiast w bardziej wodnistym alkoholu dysocjacja elektrolityczna posunęła się dalej i widzimy już tylko niebieską barwę jonów $Cu^{\cdot\cdot}$.

**Siarczan miedziowy $CuSO_4$**, zwany koperwasem albo też witrjolem miedzi, jest najpospolitszą solą miedziową. Powstaje przez działanie stęż. $H_2SO_4$ na miedź. Przemysłowo otrzymuje się go podczas powolnego utleniania na wilgotnem powietrzu kruszców siarko-miedzianych (np. chalkopirytu). Siarczan miedzi tworzy piękne duże błękitne kryształy $CuSO_4.5\,H_2O$, w wodzie obficie rozpuszczalne. Wodę krystalizacyjną utraca trudno, ostatnia jej drobina uchodzi dopiero w 240°. Siarczan miedziowy bezwodny $CuSO_4$ jest białym proszkiem, który chciwie z powrotem przyciąga wodę, dlatego może być używany np. do osuszania gazów. Siarczan miedzi ma zastosowanie w weterynarji, nadto używają go do niektórych ogniw galwanicznych, np. Daniella, w galwanoplastyce i t. d. — Siarczan miedzi w większych ilościach jest silnie trujący.

**Węglan miedziowy $CuCO_3$** i węglany miedziowe zasadowe. W powietrzu wilgotnem w obecności $CO_2$ miedź utlenia się dość łatwo i tworzy zieloną powłokę zasadowego węglanu miedzi o składzie $CuCO_3.Cu(OH)_2$. Powłoka ta nosi nazwę grynszpanu szlachetnego lub patyny. Obserwujemy ją np. na starych miedzianych dachach kościelnych. Ten sam skład posiadają minerały malachit i azuryt (p. str. 443). Otrzymujemy je również sztucznie i używamy jako farby.

*Wykrycie miedzi.* — 1) Od działania roztworu $NaOH$ na roztwory soli miedziowych powstaje niebieski wodorotlenek miedziowy $Cu(OH)_2$, który po ogrzaniu utraca drobinę wody i zamienia się na czarny tlenek miedzi $CuO$:

$$\underset{\text{niebieski}}{Cu(OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{czarny}}{CuO} + H_2O.$$

2) Działaniem $NH_3.aq$ na rozpuszczalne sole miedziowe powstaje w pierwszej chwili jasno-niebieski osad wodorotlenku miedziowego $Cu(OH)_2$:

$$CuSO_4 + 2\,NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4,$$

który następnie znika, dając roztwór ciemno-błękitny. Barwa ciemno-błękitna pochodzi od tworzących się połączeń amido-miedziowych, np. $Cu(NH_3)_2.SO_4$. Wyprowadzić je możemy z połączeń amonowych, np. z $(NH_4)_2SO_4$, przez zastąpienie dwu atomów $H$ w gru-

pach amonowych $NH_4$ dwuwartościowym atomem miedzi. Tworzenie się tych ciemno-błękitnych związków amido-miedziowych jest charakterystyczną cechą soli miedziowych.

**Galwanoplastyka.** (*Jacoby* 1836). — Jest to metoda otrzymywania metalicznych przedmiotów, rzeźb, klisz i t. d. na drodze elektrolitycznej. — Jeśli przepuszczamy prąd elektryczny przez roztwór $CuSO_4$, np. w przyrządzie, przedstawionym na Rys. 60, (str. 180) używając jako katody *K* formy (matrycy) gipsowej lub gutaperkowej — powleczonej warstewką grafitu, aby stała się dobrym przewodnikiem — to miedź osiada na katodzie w postaci spoistej warstwy metalicznej, jak najdokładniej zachowującej wszystkie szczegóły powierzchni matrycy. Doskonałość takiej galwanoplastycznej odbitki zależy od zachowania wielu drobnych, wyłącznie praktycznych szczegółów. Wogóle, im słabszy jest prąd użyty i im powolniej osadzanie galwanoplastyczne się odbywa, tem lepsze i subtelniejsze dostaje się reprodukcje.

## 2. Rtęć.

**1. Rtęć jako pierwiastek** (*Hydrargyrum Hg* = 200·6). — Rtęć występuje w przyrodzie prawie wyłącznie jako siarczek rtęci *HgS* cynober — w Hiszpanji, w Krainie, w Ameryce Południowej. — Z cynobru otrzymuje się rtęć albo przez żarzenie i wyprażenie, albo przez ogrzewanie go z żelazem:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$
$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

*Własności.* — Rtęć jest metalem o barwie srebrzystej, o połysku metalicznym, o *c. wł.* = 13·55 *g*. Ma temperatury: $t_{top.} = -39^0$, $t_{wrz.} = +357^0$. — Para rtęci, jak to wynika z jej gęstości, ma drobiny jednoatomowe. Rtęć jest jedynym metalem ciekłym w zwykłych temperaturach. Ta własność w połączeniu z tem, że rtęć na powietrzu w zwykłych warunkach się nie utlenia i oporna jest również na działanie rozcieńczonych kwasów, zapewnia rtęci ogromne zastosowanie. W doświadczeniach fizyko-chemicznych na każdym kroku posługujemy się rtęcią, np. do wypełniania barometrów, termometrów, kontaktów elektrycznych, wanien pneumatycznych i t. d.

Rtęć rozpuszcza w sobie prawie wszystkie metale z wyjątkiem platyny, żelaza i kilku innych mniej ważnych. Te roztwory rtęci, czyli amalgamaty mają w technice ważne zastosowania.

*Oczyszczanie* rtęci. — Rtęć techniczna zawiera zwykle inne rozpuszczone metale, np. ołów, cynę, od których oczyścić ją łatwo, przepuszczając rtęć drobnym strumieniem przez rurę, napełnioną

roztworu kw. $HNO_3$. Kwas azotowy roztwarza przedewszystkiem zanieczyszczenia a o wiele wolniej działa na rtęć samą. — Jeszcze zupełniej oczyszcza się rtęć przez dystylację pod zmniejszonem ciśnieniem.

Rtęć roztwarza się w kw. $HNO_3$, nie roztwarza się w kw. $HCl$. Przez działanie rozcieńczonego kw. azotowego powstaje $HgNO_3$ azotan rtęciawy, w którym rtęć jest jednowartościowa, stężony kw. azotowy daje azotan rtęciowy $Hg(NO_3)_2$ rtęci dwuwartościowej. Roztwory soli rtęciowych zawierają przeto jony $Hg^{\cdot\cdot}$, soli zaś rtęciawych — jony $Hg^{\cdot}$ *).

**2. Związki rtęci.** — Rtęć i związki rtęci są silnemi truciznami. — Do najpospolitszych związków rtęci należą:

**Chlorek rtęciawy HgCl**, dokładniej $Hg_2Cl_2$, czyli kalomel, powstaje działaniem kw. $HCl$ na roztwór azotanu rtęciawego:

$$HgNO_3 + HCl \rightleftarrows HgCl\,(\downarrow) + HNO_3.$$

Częściej otrzymuje się go z chlorku rtęciowego $HgCl_2$ działaniem środków redukujących np. $SO_2$. Jest to ciało białe, krystaliczne, w wodzie i kwasach nierozpuszczalne. Ma zastosowanie w lecznictwie jako mocny środek przeczyszczający.

**Chlorek rtęciawy $HgCl_2$**, czyli sublimat, otrzymuje się działaniem chloru na rtęć, lub też pospoliciej przez sublimację produktu reakcji soli kuchennej z $HgSO_4$:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl \rightleftarrows HgCl_2\,(\uparrow) + Na_2SO_4.$$

Chlorek rtęciowy jest solą bezbarwną, krystalizującą się w długich igłach, w wodzie miernie rozpuszczalną (ok. 5%), znaczniej natomiast rozpuszczalną w alkoholu metylowym (ok. 34%). Topi się w 275°, wrze w 301°, bardzo łatwo się sublimuje. — Nawet rozcieńczone roztwory $HgCl_2$ (1—2%) działają zabójczo na mikroorganizmy i ich zarodki; stąd sublimat ma ogromne zastosowanie jako środek antyseptyczny.

**Tlenek rtęciowy HgO** otrzymuje się albo działaniem $NaOH$ na chlorek rtęciowy $HgCl_2$, albo przez wyprażenie $Hg(NO_3)_2$:

$$HgCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + HgO + H_2O$$
$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,NO_2 + HgO + O.$$

---

*) Wedle nowszych badań jonowi rtęciawemu w roztworze należy przypisać dwuatomową budowę, czyli wzór $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Tlenek $HgO$ jest proszkiem żółtym lub czerwonym, zależnie od rozdrobnienia. W wyższej tmp. rozkłada się na rtęć i tlen (p. str. 5).

**Siarczek rtęciowy HgS** istnieje w przyrodzie jako minerał cynober. Sztucznie otrzymuje się go przez roztarcie i ogrzanie równoważnych wedle wzoru $HgS$ ilości siarki i rtęci. Tak otrzymany siarczek rtęci w pierwszej chwili jest czarny, przez ogrzewanie dłuższe z siarczkiem amonowym przechodzi w odmianę czerwoną, która pod nazwą cynobru stosuje się jako farba.

*Wykrycie rtęci.* — 1) Rozpuszczalne sole rtęciawe $Hg^{\cdot}$ dają z kw. $HCl$ osad chlorku rtęciowego $HgCl$; zaś sole rtęciowe $Hg^{\cdot\cdot}$ nie dają z tym odczynnikiem osadu, gdyż $HgCl_2$ jest miernie rozpuszczalny. Na tem polega odróżnienie soli rtęciawych i rtęciowych.

2) Sole rtęciawe i rtęciowe dają z $NH_3.aq$ związki amidowe, analogiczne do połączeń amidowo-miedziowych (p. str. 445), np:

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = NH_4Cl + \underset{\text{chlorek amidortęciawy (czarny)}}{(NH_2Hg_2)Cl}$$

$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = NH_4Cl + \underset{\text{chlorek amidortęciowy (biały.}}{(NH_2Hg)Cl}$$

Jedne i drugie są nierozpuszczalne, przyczem sole rtęciowe $Hg^{\cdot\cdot}$ dają pod działaniem amonjaku osady białe, a rtęciawe $Hg^{\cdot}$ osady czarne. Jest to również charakterystyczna reakcja dla wykrycia i odróżnienia związków rtęciawych od rtęciowych.

## 3. Srebro.

**1. Srebro jako pierwiastek** (*Argentum* $Ag = 107{\cdot}9$). — Srebro znajduje się w przyrodzie w postaci rodzimej, oraz głównie jako siarczek srebra $Ag_2S$ argentyt, lub siarczek srebra i miedzi $Ag_2S.Cu_2S$. — Cynkowe złoża w Polsce (galmanu w Olkuszu) są również srebrodajne. Prócz tego srebro towarzyszy zwykle kruszcom miedzi, ołowiu, cynku i antymonu. Przeróbka takich kruszców opłaca się nawet wtedy, gdy zawartość srebra nie przekracza $0{\cdot}01\%$. — Najbogatszemi producentami $Ag$ są: Meksyk ($^1/_3$ światowej produkcji), Stany Zjednoczone, Australja, Siedmiogród, Syberja.

**Wydobywanie srebra** — 1) Właściwe kruszce srebra poddaje się przedewszystkiem prażeniu, przez co pod działaniem wysokiej temperatury powstają sole. W pewnych razach postępuje się też tak, jak przy otrzymywaniu miedzi na drodze mokrej. Przez powolne utlenianie na powietrzu $Ag_2S$ utlenia się na siarczan srebra $Ag_2SO_4$, a po wyługowaniu z roztworów tej soli strąca się $Ag$ żelazem:

$$Ag_2^{\cdot}SO_4'' + Fe \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + 2\,Ag(\downarrow).$$

2) Z rud ołowianych *Pb* srebronośnych otrzymuje się *Ag* w ten sposób, że stopiony ołów srebronośny poddaje się kilkakrotnie częściowej krystalizacji: za każdym razem krystalizuje się ołów prawie czysty, który się wybiera z kotła żelaznemi dziurkowanemi łyżkami; ta zaś część ołowiu, której nie dano zakrzepnąć, posiadać będzie coraz większą zawartość srebra. To zgęszczanie srebra w ołowiu nosi nazwę „patynsonowania“ od nazwiska wynalazcy tej metody. Metodą tą można zawartość srebra w stopionym ołowiu doprowadzić do $2 \cdot 5\,\%$ *Ag*; gdy zaś zawartość srebra w wykrystalizowanym ołowiu spadnie do $0 \cdot 001\,\%$ *Ag*, dalsze patynsonowanie się nie opłaca. Ołów tak przygotowany topi się i poddaje utlenieniu w dostępie powietrza, czyli t. zw. kupelacji, w piecach wyłożonych ogniotrwałą porowatą masą: *Pb* utlenia się wtedy na tlenek *PbO* czyli glejtę, która częściowo wsiąka w ściany pieca, częściowo zaś ulatnia, pozostaje zaś stopione srebro *Ag*, w tych warunkach bowiem metal ten się nie utlenia. — By otrzymać srebro w stanie chemicznej czystości, należy srebro technicznie zamienić na sól srebrową i zredukować ją następnie wodorem lub poddać rafinacji elektrolitycznej.

Ceny srebra spadły znacznie w drugiej połowie dziewiętnastego wieku, gdy odkryto i poczęto eksploatować bogate amerykańskie kruszce srebronośne.

*Własności.* — Srebro jest metalem barwy białej, o silnym połysku o *c. wł.* = 10·5 *g*; topi się w 960°. Jest to metal miękki i bardzo kowalny. Daje się wykuwać na blaszki o grubości $^1/_{1000}$ *mm* i cieńsze nawet. Do wyrobu używa się przeważnie stopów srebra z miedzią, która nadaje im pożądaną twardość. Srebro jest ze wszystkich metali najlepszym przewodnikiem ciepła i prądu elektrycznego.

Srebrne monety zawierają zwykle $90\,\%$ *Ag* i $10\,\%$ *Cu*. — Próbą srebra nazywamy zawartość czystego *Ag* w oznaczonej ilości materjału. Zwykle „próbę“ odnosi się do 1000 części aljażu. Próba 800 np. znaczy więc, że w 1000 *cz.* aliażu jest 800 *cz.* srebra. Dawniej pospolitszą była „próba“ odnoszona do 96 *cz.* a więc np. próba 84 oznacza, że aljaż zawiera 84 *cz.* srebra, a 12 *cz.* domieszki (miedzi), t. zn. $87 \cdot 5\,\%$ srebra.

**2. Związki srebra.** — Srebro jest metalem jednowartościowym. Łatwo roztwarza się w kw. $HNO_3$, o wiele trudniej w stęż. $H_2SO_4$; w kw. *HCl* nie roztwarza się. W powietrzu nawet w wysokiej temperaturze się nie utlenia i połysku swego zatem nie traci. Połączenia srebra pod wielu względami są analogiczne do połączeń rtęciawych i miedziawych.

**Azotan srebrowy** $AgNO_3$ otrzymuje się przez roztworzenie srebra w kw. $HNO_3$. Jest to sól bezbarwna, krystaliczna, w wodzie

i alkoholu rozpuszczalna, topiąca się w 200°. Na ciała organiczne działa przyżegająco, stąd ma zastosowanie w lecznictwie.

**Chlorek srebra AgCl** powstaje działaniem kwasu solnego lub chlorków na azotan srebra. Jest to osad biały, ciężki, serowaty, minimalnie rozpuszczalny w wodzie (1·4 *mg AgCl* na 1 *l* $H_2O$), praktycznie więc nierozpuszczalny (p. str. 237). Nie roztwarza się też w kwasach. Jest czuły na działanie światła (p. n.).

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\ (\downarrow) + HNO_3.$$

**Bromek srebrowy AgBr** otrzymuje się z azotanu srebrowego pod działaniem bromowodoru lub bromków. Jest to osad podobny do chlorku srebrowego, o bladożółtej barwie, jeszcze mniej niż *AgCl* rozpuszczalny w $H_2O$. Wystawiony na działanie światła *AgBr* — również jak i inne sole srebrowe — czernieje, rozkłada się bowiem prawdopodobnie początkowo na podbromek $Ag_2Br$ i ostatecznie — na brom *Br* i srebro metaliczne *Ag*:

$$2\,AgBr \longrightarrow Ag_2Br + Br \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$
$$Ag_2Br \longrightarrow 2\,Ag + Br \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

**Fotografja.** — Ta reakcja fotochemiczna jest dzisiaj podstawą fotografji. W tym celu płytki szklane lub błony celuloidowe (filmy) powleka się warstwą bromku srebra, zawieszonego w żelatynie. Tę „klisze“ wystawia się następnie w aparacie fotograficznym na działanie światła. Można je doprowadzić do takiego stopnia czułości, że wystarcza oświetlenie, trwające $^1/_{1000}$ sekundy, aby wywołać w nich zmiany chemiczne! Obraz, otrzymany na kliszy po tak krótkiem oświetleniu, jest dla oka jeszcze niewidoczny, gdyż ilość przez rozkład utworzonego podbromku srebra jest jeszcze nazbyt drobna. Przez „wywołanie“ obraz na kliszy występuje wyraźnie. — Wywoływanie polega na tem, że klisze oblewa się płynami redukującemi (mogą być do tego użyte ciała najrozmaitsze), które z *AgBr* wydzielają metaliczne *Ag*. Szybkość redukcji tej jest wogóle znacznie większa w tych miejscach, które w ciemni optycznej zostały oświetlone, i zależy także od siły tego oświetlenia. Po należytem więc wywołaniu otrzymujemy w miejscach naświetlonych osad czarny metalicznego srebra, w miejscach zaś, na które światło nie padło, pozostaje niezmieniony krótkiem działaniem wywoływacza bromek srebrowy, który łatwo jest zmyć i usunąć np. tiosiarczanem $Na_2S_2O_3$, rozpuszczającym w sobie *AgBr* (p. str. 295). Tak przyrządzona „utrwalona“ klisza ma oczywiście rysunek świateł i cieni odwrotny: jasne miejsca przedmiotu występują jako czarne, miejsca zaś ciemne są na kliszy jasne i przeźroczyste. Klisza „wywołana“ i „utrwalona“ nosi nazwę negatywu. — Zwykłe fotografje otrzymuje się przez kopjowanie: papier pokryty cienką warstewką żelatyny z *AgCl*, a więc czuły

na działanie światła, pokrywa się negatywem i wystawia na światło dzienne. Przez ciemne miejsca negatywu światło oczywiście do papieru kopjowego nie dochodzi, natomiast przychodzi przez miejsca jasne. Po utrwaleniu więc kopji stosunek świateł i cieni się odwraca: jasne miejsca negatywu na kopji są ciemne, ciemne miejsca negatywu są na kopji jasne. Przez to stosunek świateł i cieni staje się taki, jaki istotnie był w przedmiocie fotografowanym. Utrwala się kopję tak samo jak kliszę, wypłókując niezaatakowany *AgCl* rozczynem tiosiarczanu. Nadto poddaje się ją „tonowaniu", to jest zamianie osadu *Ag* na *Au* (p. str. 452). — Początki fotografji sięgają 1837 r. (dagerotypje). Fotografje dzisiejsze papierowe weszły w życie ok. 1847 r. *(Niepce, St.-Victor, Talbot).*

*Wykrycie srebra.* — Rozpuszczalne sole srebrowe a więc jony *Ag* z jonem *Cl'* tworzą osad *AgCl*. Osad ten jest rozpuszczalny w amonjaku, w którym daje, analogicznie do miedzi i rtęci, chlorek amido-srebrowy:

$$AgCl + NH_3 \longrightarrow (Ag.NH_3).Cl.$$

Działaniem kw. $HNO_3$ na ten roztwór wydziela się z powrotem *AgCl*:

$$(AgNH_3).Cl + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 + AgCl(\downarrow).$$

## 4. Złoto.

**1. Złoto jako pierwiastek** (*Aurum Au* = 197·2). — Złoto w przyrodzie występuje prawie wyłącznie w postaci rodzimej w żyłach kwarcowych, w niektórych skałach pochodzenia wulkanicznego, a na miejscu wtórnem w złotonośnych piaskach nadrzecznych (Australja, Kalifornja, Transwaal, Alaska). Znajdowano niekiedy znaczniejsze bryły złota, ważące nawet do 70 *kg*.

*Wydobywanie złota.* — 1) Przez wypłókiwanie: piasek lub rozdrobnioną skałę złotonośną szlamuje się wodą, która porywa i unosi lżejsze części, nie zawierające złota, i pozostawia części cięższe złotonośne. Jeśli złoto występuje nie w piaskach, lecz jest wpryśnięte w skałach, to oczywiście przed szlamowaniem ten materjał skalny poddaje się dokładnemu skruszeniu. Taki muł złotonośny przepuszcza się w wolnym strumieniu wody nad lekko pochylonemi amalgamowanemi płytami miedzianemi. Rtęć wówczas bardzo łatwo amalgamuje się ze złotem i na powierzchniach miedzianych otrzymuje się amalgamat złota, który następnie z płyt się zdejmuje i poddaje dystylacji. Rtęć się oddystylowuje i pozostaje złoto.

2) Dla eksploatacji uboższych pokładów złotonośnych używa się również metody cyjanowej. Rozdrobnioną rudę złotonośną traktuje się rozcieńczonym (0·01%) roztworem cyjanku *KCN* w dostę-

*

pie powietrza. Złoto przechodzi do roztworu jako złotocyjanek potasowy $K.Au(CN)_2$, w myśl przemiany:

$$4\,KCN + 2\,Au + O + H_2O = 2\,K.Au(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Stąd przez elektrolizę otrzymuje się na ołowianych katodach złoto, które się następnie od ołowiu oddziela przez prażenie.

*Własności.* — Złoto jest metalem miękkim, podobnie jak *Pb*, barwy żółtej, o *c. wł.* = 19·25 *g*, topi się w 1063°. Na powietrzu się nie utlenia. Jest miękkie i bardzo kowalne. W bardzo cienkich warstwach prześwieca barwą żółto-zielonawą. Na wyroby używa się aljażów złota z miedzią, w stosunku dość rozmaitym. Próbę wyrobów złotych oznacza się tak samo, jak próbę srebra. Monety różnych państw zawierają zwykle około 90% złota.

**Złocenie i srebrzenie.** — Pokrywanie przedmiotów zrobionych z metali nieszlachetnych warstewką złota i srebra ma dla celów zdobniczych bardzo ważne znaczenie. Dawniej złocono i srebrzono w ten sposób, że przyrządzano z tych metali amalgamaty, amalgamatem powlekano przedmioty przeznaczone do złocenia i następnie ogrzewano je do kilkuset stopni dla odpędzenia rtęci. Złoto i srebro pozostawało wówczas na przedmiocie, jako trwale przylegająca warstwa: złocenie w ogniu. Ten sposób jest dziś prawie zupełnie zarzucony, gdyż zużywa się wówczas stosunkowo wiele złota, a zarazem operowanie z parami rtęci jest wysoce szkodliwe dla zdrowia. — Obecnie prawie wyłącznie jest w użyciu złocenie galwaniczne. Przepuszcza się słaby prąd elektryczny przez roztwory odpowiednich soli srebra lub złota, biorąc za katody przedmioty, przeznaczone do złocenia. Osiada wówczas na nich cienka warstwa złota, nadając im pożądany blask i odporność względem czynników chemicznych. Grubość takiej elektrolitycznej warstewki złota nie przekracza nieraz $^1/_{1000}$ *mm*!

**2. Związki złota.** — Złoto nie roztwarza się w żadnym z kwasów; działa nań dopiero woda królewska, wywiązująca chlor i zamieniająca złoto na chlorek złotowy $AuCl_3$.

Złoto tworzy dwa szeregi połączeń: złota jednowartościowego — połączenia złotawe, oraz złota trójwartościowego — połączenia złotowe. Z tych trwalsze są związki złotowe.

**Chlorek złotowy $AuCl_3$** ma znaczne zastosowanie w fotografji. Jeżeli w roztworze chlorku złota zanurzymy odbitkę fotograficzną, której rysunek wytworzony jest przez cząstki srebra, wówczas odbędzie się reakcja, analogiczna do reakcji podstawienia miedzi żelazem, a mianowicie:

$$3\,Ag + AuCl_3 \longrightarrow Au + 3\,AgCl.$$

Srebro zamienia się na chlorek srebra, a na papierze zamiast srebra o barwie czarnej wydzieli się i osiądzie złoto o barwie brunatnej. Na tem polega „tonowanie“ fotografji.

*Wykrycie złota.* — Wszystkie związki złota przez ogrzewanie rozkładają się z wydzieleniem wolnego złota *Au* w postaci brunatnego niepołyskującego proszku.

---

XXXIV.

# Platynowce.

Platynowce stanowią grupę pierwiastków: ruten *Ru*, rod *Ro*, pallad *Pd*, osm *Os*, iryd *Ir* i platyna *Pt*. Znajdują się zwykle w przyrodzie w postaci rodzimej i występują razem.

**Platyna** (*Platinum Pt* = 195·2). — Platyna jest metalem o barwie srebrzystej, o *c. wł.*=21·4 *g*, stosunkowo miękkim, daje się łatwo kuć i walcować. Topi się ok. 1771° w płomieniu palnika tlenowodorowego. W kwasach się nie roztwarza; ulega dopiero działaniu chloru lub wody królewskiej.

*Zastosowanie.* — Używana była przez pewien czas w Rosji do bicia monety. Obecnie dla swej odporności ma zastosowanie wyłącznie do wyrobu naczyń chemicznych i różnych części przyrządów naukowych, a także jako katalizator różnych reakcyj chemicznych. Zamiast czystej platyny używa się aljażu platyny z irydem (10% *Ir*). Aljaż ten jest o wiele twardszy i odporniejszy od czystej platyny. — Głównym dostawcą platyny jest Rosja (Ural). Roczna produkcja platyny wynosiła przed wojną ok. 7000 *kg*.

*Związki platyny.* — Platyna występuje w związkach swych jako pierwiastek dwu-, cztero- i ośmiowartościowy.

**Chlorek platynowy $PtCl_4$** tworzy z kwasem *HCl* i z chlorkami potasowców charakterystyczne krystaliczne związki $H_2PtCl_6$, $K_2PtCl_6$ i t. d. Wszystkie związki platyny rozkładają się przy prażeniu z wydzieleniem wolnej platyny w postaci bardzo subtelnego proszku, czyli czerni platynowej. O katalitycznem działaniu czerni platynowej na rozmaite reakcje ciał gazowych była już wyżej mowa niejednokrotnie (np. str. 121, 285). — Jeszcze subtelniejszą czerń platynową otrzymuje się przez wydzielenie platyny z roztworów jej soli pod działaniem środków redukujących, np. siarczanu żelazawego.

**Pallad** ($Pd = 106{\cdot}7$). — Do poznania metalu tego ważne jest połączenie z wodorem $PdH_2$, związek o wyglądzie metalicznym, przyczem 1 *obj. Pd* pochłania do 800 *obj. H.* — Przez ogrzanie palladowodór rozkłada się na pallad i wodór, który w chwili swego wywiązywania działa silnie redukująco.

**Ruten** ($Ru = 101{\cdot}7$) i **Osm** ($Os = 190{\cdot}9$). — Wyższe tlenki tych metali $RhO_4$, $OsO_4$ są to ciała stałe, łatwo topliwe i łatwo lotne. — Czterotlenek osmu $OsO_4$ o $t_{wrz.} = 130^0$ ma woń podobną do chloru i działa silnie trująco. Niektóre rodzaje związków organicznych (tłuszcze) redukują go i wydzielają zeń metaliczny osm w postaci czarnego proszku, stąd ma on zastosowanie w praktyce mikroskopowej, jako odczynnik mikrochemiczny do wykrycia tłuszczów. — Czterotlenek $RhO_4$ o $t_{top.} = 25{\cdot}5^0$, łatwo rozkłada się wybuchowo.

---

XXXV.

# Układ perjodyczny pierwiastków.

**1. Istota zagadnienia.** — W opisie rozmaitych grup pierwiastków zwracaliśmy stale uwagę na to, iż rozmaite pierwiastki wykazują liczne między sobą podobieństwa i właśnie w miarę tego podobieństwa łączyliśmy je w grupy. Podobieństwo to rozciąga się na wartościowość, na budowę i własności ich połączeń, na postać krystaliczną, rozpuszczalność analogicznych związków i t. d., tyczy się również i różnych własności fizycznych samych pierwiastków: np. potasowce mają wszystkie stosunkowo niską temperaturę topliwości ($26^0$—$186^0$), mały ciężar właściwy ($0{\cdot}59$ — $1{\cdot}19$) i t. d. — Porównywując pierwiastki analogiczne dostrzegamy łatwo, że podobieństwa wykazują te mianowicie pierwiastki, których ciężary atomowe są w pewnym między sobą stosunku. Różnica ciężarów atomowych pierwiastków analogicznych wynosi najczęściej od 15 do 17, lub też w przybliżeniu wielokrotności tych liczb.

Ta znamienna zależność własności pierwiastków od ciężaru atomowego zwróciła na siebie już dawno uwagę. Pierwszy spostrzega ją *Döbereiner*, wypowiadając to w prawie trjad (1817 r.), potem wielu innych myśl tę formułuje ogólniej, w szczególności *Newlands* w swym prawie oktaw (1865 r.). Nie jest to jednak jeszcze ujęcie istoty prawidłowości, która tkwi w tym związku między cechami pierwiastków a ich ciężarami atomowemi. Dopiero *Lothar Meyer* (1868 r.) i *Dymitr Mendelejew* (1869 r.) prawie jedno-

cześnie i niezależnie od siebie pochwycili należycie przewodnią cechę tej prawidłowości, w rezultacie czego doszli do odkrycia prawa perjodyczności cech, znanego w nauce pod nazwą naturalnego układu pierwiastków. — Treść tego prawa perjodycznego streszcza się w twierdzeniu:

*„Własności pierwiastków są perjodycznie zależne od ich ciężarów atomowych“.*

Prawo to jest jednem z najbardziej doniosłych uogólnień. Stało się ono punktem wyjścia do niezwykle doniosłych dalszych odkryć, umożliwiających np. wykrycie nowych prostych gatunków materji i określenie zgóry ich własności; dało podstawę do ugruntowania wielu najbardziej zasadniczych problematów chemji, jakiemi są np. geneza pierwiastków, możność przemiany jednych w drugie i t. d.

**2. Wywód ogólny układu Mendelejewa.** — Rozważanie, które doprowadziło twórców układu perjodycznego do odkrycia tegoż, było następujące:

Wypiszmy z tablicy „Stałe fizyczne“ — pierwiastki jeden po drugim w miarę ich rosnących ciężarów atomowych, pomijając na razie dwa najlżejsze, tj. wodór i hel. Otrzymamy wówczas szereg następujący:

| *Li* | *Be* | *B* | *C* | *N* | *O* | *F* | *Ne* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6·9 | 9·0 | 11 | 12 | 14 | 16 | 19 | 20·2 |

W szeregu tym widzimy kolejną i stopniową zmianę własności. Te 8 pierwiastków stanowią zatem jeden okres albo perjod. — Następny jednak po neonie *Ne* pierwiastek sód *Na* nie jest już do neonu podobny, a przeciwnie najzupełniej pod wszelkimi względami zbliża się do *Li* i rozpoczyna zatem nowy perjod, który składać się będzie kolejno z pierwiastków, następujących znów w miare wzrostu ciężarów atomowych tak:

| *Na* | *Mg* | *Al* | *Si* | *P* | *S* | *Cl* | *Ar* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23 | 24·3 | 27 | 28·1 | 31 | 32 | 35 | 39·9 |

Znowu w szeregu tym mamy stopniową zmianę własności. — Po argonie *Ar* zaś znów spotykamy pierwiastek zupełnie odrębny od niego, mianowicie potas *K*, który jednak jako początek nowego perjodu doskonale przypada na swem miejscu pod sodem *Na*.

Postępując w ten sposób dalej, tj. porządkując wszystkie znane pierwiastki w kolejności ich ciężaru atomowego, stwierdzić się daje,

## Tab. XXXI. — Perjodyczny układ pierwiastków.

| *Grupy . . . .* | | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Wartościowość* | | | $ECl$ $E_2O$ | $ECl_2$ $EO$ | $ECl_3$ $E_2O_3$ | $EH_4$ $EO_2$ | $EH_3$ $E_2O_5$ | $EH_2$ $EO_3$ | $EH$ $E_2O_7$ | $EO_4$ | — |
| *Podgrupy . .* | | | *a* *b* | *a* *b* | *a* *b* | *a* *b* | *a* *b* | *a* *b* | *a* *b* | — — | — |
| *Perjod* | | *Rząd* | | | | | | | | | |
| I | $2=2\times1^2$ | 1 | 1 *H* 1·008 | | | | | | | | 2 *He* 4·00 |
| II | $8=2\times2^2$ | 2 | 3 *Li* 6·94 | 4 *Be* 9·02 | 5 *B* 10·82 | 6 *C* 12·00 | 7 *N* 14·01 | 8 *O* 16·00 | 9 *F* 19·00 | | 10 *Ne* 20·2 |
| III | $8=2\times2^2$ | 3 | 11 *Na* 23·0 | 12 *Mg* 24·32 | 13 *Al* 26·97 | 14 *Si* 28·6 | 15 *P* 31·04 | 16 *S* 32·07 | 17 *Cl* 35·46 | | 18 *Ar* 39·90 |
| IV | $18=2\times3^2$ | 4 | 19 *K* 39·10 | 20 *Ca* 40.07 | 21 *Sc* 45·10 | 22 *Ti* 47·9 | 23 *V* 51·0 | 24 *Cr* 52·01 | 25 *Mn* 54·93 | 26 *Fe*, 27 *Co*, 28 *Ni* 55·84 58·97 58·68 | |
| | | 5 | 29 *Cu* 63·57 | 30 *Zn* 65·37 | 31 *Ga* 69·72 | 32 *Ge* 72·6 | 33 *As* 74·96 | 34 *Se* 79·2 | 35 *Br* 79·92 | | 36 *Kr* 82·9 |
| V | $18=2\times3^2$ | 6 | 37 *Rb* 85·5 | 38 *Sr* 87·6 | 39 *Y* 89·0 | 40 *Zr* 91·2 | 41 *Nb* 93·5 | 42 *Mo* 96·0 | 43 *Ma* | 44 *Ru*, 45 *Rh*, 46 *Pd* 101·7 102·9 106·7 | |
| | | 7 | 47 *Ag* 107·88 | 48 *Cd* 112·4 | 49 *In* 114·8 | 50 *Sn* 118·7 | 51 *Sb* 121·8 | 52 *Te* 127·5 | 53 *J* 126·92 | | 54 *Xe* 130·0 |
| VI | $32=2\times4^2$ | 8 | 55 *Cs* 132·8 | 56 *Ba* 137·4 | 57 *La* 138·9 | | | | | | |
| | | 9 | | | (58—71) *Ziemie rzad.**) | 72 *Hf* 178·6 | 73 *Ta* 181·5 | 74 *W* 184·0 | 75 *Re* (189) | 76 *Os*, 77 *Ir*, 78 *Pt* 190·9 193·1 195 2 | |
| | | 10 | 79 *Au* 197·2 | 80 *Hg* 200·6 | 81 *Tl* 204·4 | 82 *Pb* 207·2 | 83 *Bi* 209·0 | 84 *Po* (210) | 85 — | | 86 *Em* (222) |
| VII | 6 | 11 | 87 — | 88 *Ra* 226·0 | 89 *Ac* (227) | 90 *Th* 232·1 | 91 *Pa* (230) | 92 *Ur* 238·2 | | | |

*Uwaga:* — 1) Liczby, umieszczone pod symbolami, wyrażają ciężar atomowy *A*. — 2) Liczby, poprzedzające symbol, oznaczają liczbę porządkową *Z*. — 3) Podział na perjody i rzędy oraz liczba pierwiastków każdego perjodu (kolumna 1.) według teorji Bohra.

*) „Ziemie rzadkie" obejmują pierwiastki od $Z=58$ od 71, a mianowicie:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 *Ce*, 140·2 | 59 *Pr*, 140·9 | 60 *Nd*, 144·3 | 61 *Il*, — | 62 *Sm*, 150·4 | 63 *Eu*, 152·0 | 64 *Gd*, 157·3 | 65 *Tb*, 159·2 | 66 *Dy*, 162·5 | 67 *Ho*, 163·5 | 68 *Er* 167·7 | 69 *Tn*, 169·4 | 70 *Yb*, 173·5 | 71 *Cp* 175·0 |

że można je ugrupować w szeregi (rzędy), w których pierwiastki chemicznie do siebie podobne zajmą kolejno te same miejsca porządkowe, co w szeregu poprzedzającym, lub w szeregu drugim wstecz. Te szeregi pojedyncze lub podwójne (p. Tab. XXXI) nazwał Mendelejew „perjodami“, albowiem zawierały one w sobie pierwiastki o własnościach podobnych, perjodycznie się powtarzających.

Tablica XXXI odtwarza całość układu i podaje go w postaci zasadniczo takiej samej, jaką nadał mu twórca tegoż, D. Mendelejew. W porównaniu jednak z pierwotną zawartością tablicy Mendelejewa obecne zestawienie układu zawiera znaczne uzupełnienia, a mianowicie: — 1) Wstawione weń są liczne, odkryte po 1869 r., nowe pierwiastki (grupa argonowców, czyli t. zw. zerowa grupa układu, pierwiastki radjoaktywne i t. d.). — 2) Obok znaków (symboli) chemicznych pierwiastków z odpowiadającemi im ciężarami atomowemi *A* (umieszczanemi u dołu symbolu), podane są jeszcze t. zw. liczby porządkowe *A*, (umieszczane z przodu symbolu). One to bowiem, a nie ciężary atomowe, stanowią w istocie o położeniu pierwiastka w układzie. Liczbowa ich wartość odpowiada wielkości dodatniego elektrycznego ładunku jądra atomu, jak o tem będzie mowa w przedostatnim rozdziale.

**3. Perjodyczność chemicznych własności pierwiastków.** — W posiadaniu tablicy układu perjodycznego zróbmy obecnie przegląd własności pierwiastków, objaśniający przykładowo prawo o perjodycznej zależności cech pierwiastkowych od ich ciężaru atomowego.

1. *Szeregi poziome.* — Pierwiastki szeregów poziomych układu, wykazują zawsze stopniową i kolejną zmianę własności. Rozpatrzmy np. perjod 3-ci, poczynający się od *Na*. Jest to pierwiastek wybitnie elektrododatni, silnie zasadowy. Po nim przypada *Mg* słabiej zasadowy i dwuwartościowy; później *Al* o katjonach trójwartościowych i bardzo już słabych własnościach zasadowych, wodorotlenek glinowy bowiem wobec silnych zasad zachowuje się już jak bezwodnik kwasowy. Krzem *Si* jest już typowym metaloidem czterowartościowym, którego tlenek ma li tylko własności bezwodnika kwasowego. Następne trzy pierwiastki: *P*, *S* i *Cl* — są coraz silniejszemi pierwiastkami kwasowemi, tworzą bowiem wyłącznie anjony proste lub złożone. Są to więc pierwiastki elektroujemne. Szereg ten kończy neon *Ne*, elektrycznie obojętny, wcale związków nie tworzący, pierwiastek nie

wykazujący więc żadnej wartościowości. Ta sama zmiana powtarza się i w innych szeregach poziomych.

2. *Grupy pionowe.* — Rozpatrując grupy pierwiastków, stojących w kolumnach pionowych, zauważymy, że zebrane są w nich właśnie pierwiastki analogiczne, tak jak je grupowaliśmy w wykładzie według ich własności. — Grupę I stanowią potasowce oraz miedź *Cu*, srebro *Ag* i złoto *Au*, a więc z wyjątkiem ostatniego pierwiastki silnie zasadowe, dające w rozczynach solnych katjony zasadniczo jednowartościowe $E_I$. — Grupa II obejmuje pierwiastki dwuwartościowe $E_{II}$ i silnie jeszcze zasadowe: wapniowce i magnezowce. — W grupie III są pierwiastki trójwartościowe $E_{III}$, a więc glin *Al* i analogiczne do glinu, których własności zasadowe są zupełnie słabe i które posiadają już nieraz własności kwasowe. — W grupie IV stoją węglowce, pierwiastki wyłącznie czterowartościowe $E_{IV}$, których tlenki są słabemi wprawdzie, ale zupełnie wyraźnemi bezwodnikami kwasowemi. — Poczynając od grupy V, wartościowość wobec wodoru się zmniejsza i jest niezmienna, a natomiast wobec tlenu może być rozmaita i w najwyższej swej wartości systematycznie wzrasta. I tak: azotowce są wobec samego wodoru jedynie $E_{III}$ trójwartościowe, np. $NH_3$, wobec tlenu i chlorowców — trójwartościowe $E_{III}$, albo pięciowartościowe $E_V$, np. $N_2O_3$, $NCl_3$, $As_2O_5$, $AsCl_5$. — Grupę VI tworzą siarkowce, które wobec wodoru są dwuwartościowe, np. $OH_2$, $SH_2$ a wobec tlenu i chlorowców dwu-, cztero-, i sześciowartościowe $E_{VI}$, np w związku $SCl_2$ siarka jest dwuwartościowa, w $SCl_4$, $SO_2$ — czterowartościowa, a w $SO_3$ — sześciowartościowa. — W grupie VII mamy chlorowce, które wobec wodoru są jednowartościowe $E_I$, a wobec tlenu mogą być jedno-, trój-, pięcio- i siedmiowartościowe $E_{VII}$, np. w kwasach $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$. Zarazem tlenki pierwiastków piątej, szóstej i siódmej grupy są już wybitnymi bezwodnikami kwasowemi. Połączenia z *H* przybierają coraz wybitniej kwasowe własności: $NH_3$ jest bezwodnikiem zasadowym, $H_2S$ — słabym, $HCl$ — silnym kwasem.

W grupie VIII zebrane są pierwiastki, które z innemi małą mają analogję, a występują w trzech zespołach, złożonych każdy z trzech pierwiastków „trjady“ o bardzo małych różnicach ciężarów atomowych. Mamy tu więc: — 1) „trjadę“ żelaza: *Fe, Co, Ni* i następnie dwie „trjady“ platynowców: — 2) platynowce lżejsze o *c.g* = ok. 12 *g*: *Ru, Rh, Pd,* i — 3) platynowce cięższe o *c.g* = ok. 22 *g*: *Os, Jr, Pt.* — Złączenie tych metali

w jedną grupę jest uzasadnione ich własnościami fizycznemi i chemicznemi. Są to wyłącznie metale ciężkie o najwyższych temperaturach topliwości (p. Tab. „Stałe Fizycz.“). Posiadają najniższe objętości atomowe (p. Wykres str. 461). W stanie rozżarzenia są przenikliwe dla wodoru osobliwie *Pt*, a w niższych temperaturach zagęszczają w sobie gazy $H_2$, *CO*. Wszystkie ich sole są barwne: *Co* — czerwone albo niebieskie, *Ni* — zielone, wszystkie inne — brunatne w różnych odcieniach. — Tworzą podwójne cyjanki, pięknie krystalizujące, trzech typów: $K_4.R(CN)_6$ dla *Fe, Ru, Os*; $K_3.R(CN)_6$ dla *Co, Rh, Ir*; $K_2.R(CN)_4$ dla *Ni, Pd, Pt*. Z położenia w układzie Mendelejewa wynika, że najwyższą wartościowością tej grupy ósmej musi być ośmiowartościowość $E_{VIII}$. Istotnie też dla *Ru* i *Os* znamy związki $RuO_4$, $OsO_4$, gdzie *Ru* i *Os* są ośmiowartościowe. Również *Ni* i *Fe* tworzą np. z tlenkiem węglem *CO* — gdzie węgiel ma dwie nienasycone wartościowości — związki $Ni(CO)_4$ i $Fe(CO)_4$, w których *Ni* i *Fe* występują jako ośmiowartościowe.

3. *Podgrupy.* — Ten przegląd grup byłby niezupełny, gdybyśmy nie zwrócili jeszcze uwagi na to, że w obrębie tej samej grupy (od I—VII włącznie) istotne analogje występują tylko w rzędach parzystych i nieparzystych.

Istotnie w grupie I potasowców, czyli jednowartościowych pierwiastków katjonowych jest najściślejsza analogja między członami 4. 6. i 8. rzędów, a więc pierwiastkami, *K, Rb, Cs*; pierwiastki 5. 7. 10, rzędów, tj. *Cu, Ag, Au* wykazują znów między sobą bliską analogję, ale od właściwych potasowców różnią się już bardzo znacznie. — To samo widzimy w grupie II, która obejmuje wapniowce: człony 4. 6. 8 rzędów — *Ca, Sr, Ba*, oraz magnezowce: człony 3. 5. 7. rzędów — *Mg, Zn, Cd*. Podobieństwo wapniowców między sobą i magnezowców między sobą jest znów o wiele większe, aniżeli analogja wapniowców z magnezowcami. Tak np. wszystkie wapniowce tworzą nierozpuszczalne w wodzie siarczany, a stosunkowo więcej rozpuszczalne wodorotlenki, u magnezowców zaś odwrotnie: siarczany są obficie, a wodorotlenki — bardzo mało rozpuszczalne. — Tak samo w grupie VI podobieństwo *S*, *Se* i *Te*, które należą do rzędów 3. 5. i 7. jest wiele wybitniejsze, niż podobieństwo któregokolwiek z tych pierwiastków do *Cr, Mo, W*, stanowiących człony 4. 6. i 8. rzędów.

Z powyższego widoczna, że główne grupy (I—VII), pierwiastków począwszy od rzędu 3. muszą być podzielone na dwie podgrupy,

co w tablicy układu uwidocznia się kolumnami *a* i *b*. — W grupie VIII występują natomiast trjady. — Grupa zerowa O, czyli nieczynnych pierwiastków pozostaje natomiast niepodzielna. — Nadto w perjodzie VI, począwszy od *La*, występuje odrębna grupa, obejmująca pierwiastki ziem rzadkich, tj. pierwiastki od liczby porządkowej $Z = 58$ do 71 (razem 14), albowiem stopień chemicznego podobieństwa jest tu znacznie większy, aniżeli w jakiejkolwiek innej grupie pierwiastków.

**4. Perjodyczność fizycznych cech pierwiastków.** — Porównywając własności fizyczne pierwiastków w związku z ich ciężarami atomowemi, podobnie jak przy cechach chemicznych, spostrzegamy tę samą prawidłowość, a mianowicie perjodyczną zmienność danej własności np. temperatury topliwości, przewodnictwa elektrycznego, twardości, ściśliwości i t. d. — od ciężaru atomowego. Staje się to widoczne tu tem bardziej, jako że różne własności fizyczne mogą być dokładnie liczbowo oznaczone.

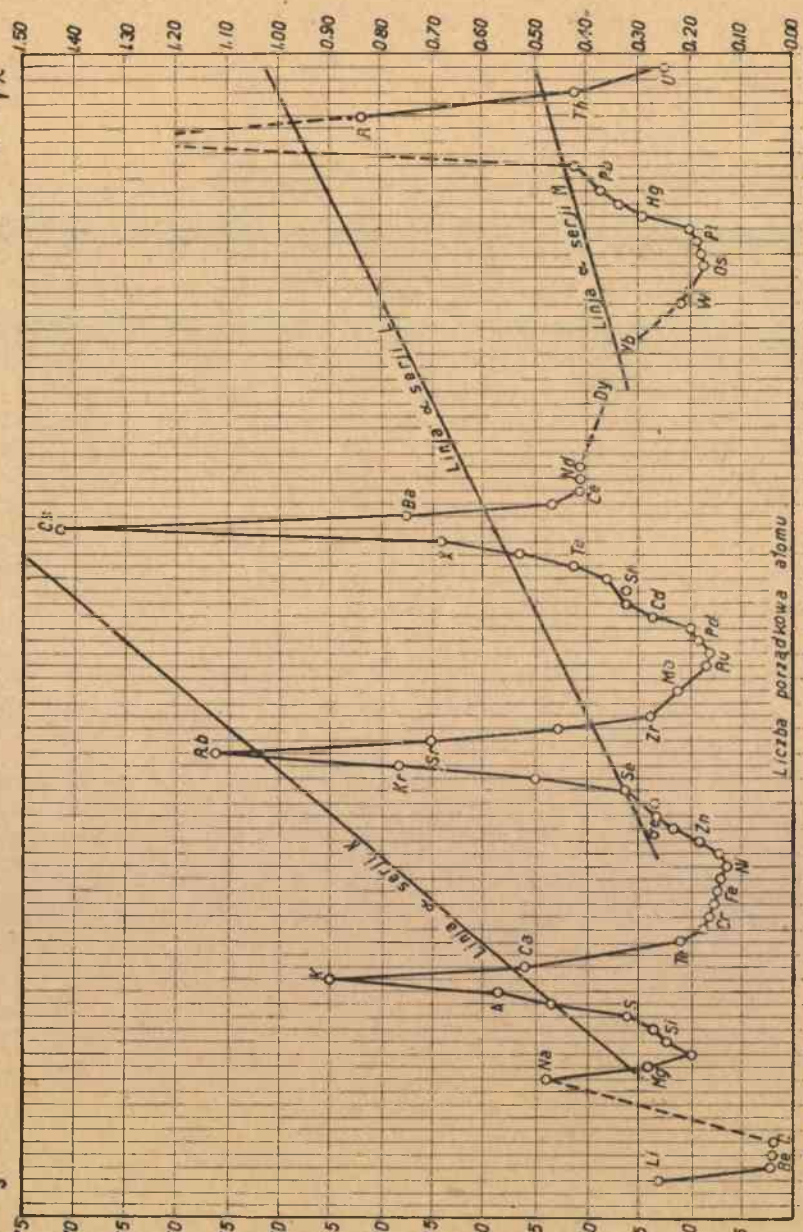
Objętość atomowa $V$ określa się jako iloczyn z odwrotności $1/s$ ciężaru właściwego, czyli objętości właściwej, — ciężaru atomowego $A$ pierwiastka, a więc:

$$V = \frac{1}{s} \times A \; cm^3$$

Wartość wyrażenia tego obliczamy dla każdego z pierwiastków: — 1) z jego ciężaru właściwego $s$, oznaczonego dla pierwiastka w stanie stałym lub ciekłym (niegazowym), — 2) z jego ciężaru atomowego $A$ (p. Tab.). — Otrzymane wyniki, przedstawione graficznie, dają krzywą, której prawidłowe podnoszenie się i opadanie z wzrostem ciężaru atomowego odrazu uderza w oczy (p. Rys. 122). — Objętość atomowa jest więc niewątpliwie perjodyczną funkcją ciężaru atomowego pierwiastków.

Rozpatrując dokładniej przebieg tej krzywej objętości atomowych pierwiastków widzimy, że wyznaczone krzywą tą okresy zgadzają się z perjodami, oznaczonemi cechami chemicznemi: jej *maxima* tworzą początek tych perjodów *(Li, Na, K, Rb, Cs)*, *minima* zaś przypadają na ich środek *(B, Al, Ni, Ru, Os)*.

Inne własności fizyczne, przedstawione graficznie w powyższy sposób, dają również ten sam obraz perjodycznej zmienności. A więc np. znajdujemy: — 1) podnoszące się części tych krzywych obejmują w sobie pierwiastki: kruche, o niskich temperaturach topli-




Rys. 122. — Krzywe objętości atomowych i widm Röntgena.

wości, elektroujemne, — 2) natomiast opadające odcinki tych krzywych odpowiadają pierwiastkom: trudno topliwym, elektrododatnim, zaś 3) na *maxima* i *minima* przypadają pierwiastki o najniższych, wzg. najwyższych temperaturach topliwości.

**5. Znaczenie układu perjodycznego.** — Odkrycie układu perjodycznego, zwanego inaczej układem naturalnym pierwiastków, było niewątpliwie jedną z najdonioślejszych zdobyczy naukowych, stał się on bowiem nietylko punktem wyjścia dla licznych nowych zagadnień, lecz również wiele z nich rozwiązywał bezpośrednio. Tu należą następujące problemy:

1) Przez dobitne wykazanie wszystkich licznych podobieństw i analogij między rozmaitemi pierwiastkami i ich związkami stworzona została po raz pierwszy racjonalna systematyka wszystkich pierwiastków.

2) W niektórych spornych przypadkach dało się niewątpliwie ustalić ciężary atomowe pierwiastków, np. dla argonu $Ar = 39{\cdot}9$, oraz oznaczyć ich wartościowość np. *Be*, *In*, *Ur*.

3) Z luk, występujących początkowo dość licznie w szeregach układu, można było przewidzieć istnienie nowych pierwiastków, nieodkrytych podówczas jeszcze, oraz — wyznaczyć własności tych pierwiastków.

4) I odwrotnie, znając własności jakiegoś pierwiastka znanego, zgóry można było ustalić jego położenie w układzie.

Najświetniejsze przykłady tego przewidywania nieznanych jeszcze pierwiastków i ustalenia ich własności dał sam *Mendelejew*. Gdy ogłosił on swój układ perjodyczny, miejsca zajęte przez dzisiejsze pierwiastki: skand $Sc = 45{\cdot}1$, gal $Ga = 69{\cdot}9$ i german $Ge = 72{\cdot}5$ były jeszcze wolne, pierwiastków tych bowiem wtedy jeszcze nie znano. Mendelejew przepowiedział istnienie tych pierwiastków oraz przewidział (p. Tab. XXXI), że dzisiejszy *Sc* (odkryty w r. 1879 przez *Nilsona*) musi być analogiczny do boru, stąd nadał mu wówczas nazwę ekaboru. — Dzisiejszy *Ga* (odkryty w 1875 r. przez *Lecoque de Boisbaudrana*), analogiczny do glinu, nazwał ekaglinem. — Dzisiejszy *Ge* (odkryty w 1886 r. przez *Winklera*), analogiczny do krzemu — ekakrzemem. Pierwiastek bowiem z 4. rzędu skand *Sc* musi być analogiczny przedewszystkiem do pier-

wiastka z 2 . rzędu, pierwiastki zaś z 5 . rzędu gal *Ga* i german *Ge* — do pierwiastków z 3 . rzędu. — Jako przykład rozpatrzmy niektóre przez Mendelejewa przewidziane cechy germanu (ekakrzemu):

*Mendelejew* w 1870 r. przewidział dla e k a k r z e m u *Es* następujące własności:

1) Ciężar atomowy *Es* winien być średnią arytmetyczną z ciężarów atomowych najbliższych pierwiastków analogicznych *Si* i *Sn* to jest:

$Es = {}^1/_2 \cdot (28 \cdot 6 + 118 \cdot 7) = 73 \cdot 6$

2) *Cięż. wł.* = ok. 5·5 *g*.

3) Dwutlenek ekakrzemu $EsO_2$ ma być silniejszym bezwodnikiem kwasowym niż $SnO_2$, gdyż ma mniejszy ciężar atomowy.

4) Tak jak krzem, ekakrzem ma tworzyć ciekły, łatwo lotny chlorek $ECl_4$, o temp. wrz. $< 100^0$.

*Winkler*, w odkrytym przez siebie w 1886 r. g e r m a n i e *Ge*, stwierdził:

1) Ciężar atomowy, oznaczony doświadczalnie: $Ge = 72 \cdot 6$.

2) *Cięż. wł.* = 5·47 *g*.

3) Istotnie $GeO_2$ nie posiada wcale własności zasadowych, które natomiast wykazuje wyraźnie dwutlenek cyny $SnO_2$.

4) Istotnie $GeCl_4$ jest cieczą wrzącą w $t = +83^0$ *C*, tj. w temperaturze bliskiej do temp. $100^0$.

Znakomitem również potwierdzeniem układu perjodycznego okazały się odkryte w latach (1894—1898) pierwiastki gazowe, chemicznie nieczynne, tj. a r g o n o w c e. W pierwszej chwili argon zdawał się nie odpowiadać układowi perjodycznemu, tak że niejednokrotnie wyrażano wówczas hipotezę, iż nie jest on pierwiastkiem, lecz jakąś allotropową odmianą azotu. Jego natura pierwiastkowa wystąpiła jednak w badaniach szczegółowych niewątpliwie. To samo ustalono również i co do reszty g a z ó w s z l a c h e t n y c h: *He*, *Ne*, *Kr*, *X*. — Wychodząc z zasadniczego postulatu układu perjodycznego, że chemiczne własności pierwiastka określają jego położenie w układzie, nietrudno było wywnioskować, że wszystkie powyższe pierwiastki nieczynne tworzyć muszą odrębną nową grupę, mianowicie grupę o wartościowości zerowej. Grupa ta, jako grupa pierwiastków nieczynnych, elektroobojętnych, stanowić musi dział między najbardziej aktywnymi elementami elektrododatniemi i elektroujemnemi, a więc zajmować w układzie miejsce przed I grupą — najbardziej elektrododatnich potasowców, lub poza VII grupę — najbardziej elektroujemnych chlorowców. Środkową, przejściową grupę IV, grupę węgla i krzemu, stanowią pierwiastki o niezdecydowanej biegunowości elektrycznej, nieposiadające wyraźnie określonego charakteru chemicznego.

Z powyższego widoczna, jak wielkie usługi, jako środek badawczy oddał nauce system perjodyczny. Układ ten w formie, podanej przez *L. Meyera* i *D. Mendelejewa,* nie stanowi jednak żadnego ilościowego, tj. matematycznie dokładnie sformułowanego prawa, lecz jest jedynie przybliżonem uogólnieniem. — Jego doniosłość naukowa polega przedewszystkiem na tem, że zasadnicza podstawa całego układu, mianowicie twierdzenie o perjodycznej zależności własności pierwiastków od ich ciężaru atomowego, dało możność ujęcia całokształtu własności pierwiastków w jedno potężne uogólnienie.

**6. Sprzeczności w układzie w pierwotnej jego postaci,** oraz inne braki układu. — Już nawet samym twórcom układu znane były fakty, stojące w sprzeczności z zasadniczym postulatem układu o funkcjonalnej zależności własności pierwiastków od ich ciężarów atomowych. Fakty te w miarę postępu badań i nowych odkryć stawały się coraz bardziej konkretne i coraz liczniejsze. Do najważniejszych należą następujące:

1) Argon o ciężarze atomowym $Ar = 39 \cdot 9$ stałby winien w układzie za potasem, o niższym od niego ciężarze $K = 39 \cdot 1$. Całość jego własności chemicznych zmusza jednak do umieszczenia go przed potasem. Tak samo rzecz się ma z tellurem $Te = 127 \cdot 5$, stojącym przed lżejszym od niego $J = 126 \cdot 92$, oraz $Co = 58 \cdot 97$, stojącym przed $Ni = 58 \cdot 68$.

2) Cała VIII grupa pierwiastków, stanowiąca trzy trjady: *Fe-Co-Ni*; *Ru-Rh-Pd*; *Os-Ir-Pt*, wypada z ogólnej prawidłowości.

3) Cała gromada pierwiastków t. zw. ziem rzadkich w liczbie 14, od $Ce = 140 \cdot 2$, do $Cp = 175$, o niezwykle do siebie zbliżonych własnościach chemicznych, musiałaby być rozmieszczona stosownie do ciężarów atomowych poszczególnych pierwiastków w najrozmaitsze grupy o wręcz przeciwnych własnościach.

4) Jedna z najbardziej charakterystycznych i najbardziej wyróżniających cech dla wszystkich pierwiastków — mianowicie ich widma emisyjne nie pozostają w żadnym funkcjonalnym związku z ich ciężarami atomowymi.

5) Wreszcie istnienie ponad wszelką wątpliwość ułamkowych wartości przy całych liczbach ciężarów atomowych (p. Tab. układu) podważało zasadnicze założenie o genetycznym związku pierwiastków między sobą, o pochodzeniu ich wspólnem od jakiegoś jednego „prapierwiastka“, za który chciano mieć najlżejszy z nich — wodór (*W. Prout* 1815 r). — A założenie takie uczynić należy, jeżeli chcemy wytłumaczyć perjodyczną powrotność własności pierwiastków, występującą w miarę podnoszenia się ich masy o pewną stałą wielkość. Innemi słowy, w liczbach ciężarów atomowych nie można

było znaleźć podstawy do wytłumaczenia istotnej przyczyny perjodyczności cech pierwiastków oraz genetycznego związku pierwiastków między sobą. W związku z tem usuwała się podstawa do osądzenia możliwości przemiany jednych pierwiastków w drugie.

Tych wszystkich braków i niedokładności systemu perjodycznego nie umiano wytłumaczyć ani usunąć w ciągu pięćdziesięciu niemal lat, które ubiegły od odkrycia Meyera i Mendelejewa. Dopiero czasy ostatnie przyniosły oddawna oczekiwane, a tak pożądane przez naukę, wyjaśnienie tych kwestyj. Stało się to możliwe dzięki nowym nieoczekiwanym odkryciom, dokonanym w ostatniem ćwierćwieczu zarówno w dziedzinie chemji, jak i fizyki. Tu należą przedewszystkiem:

1) Odkrycie nowej, nieznanej i zupełnie nieprzewidywanej własności materji prostej, którą jest „promieniotwórczość“, oraz wyróżnienie całego licznego szeregu nowych przedtem nieznanych pierwiastków, obdarzonych tą własnością, tj. pierwiastków promieniotwórczych.

2) Dokładne poznanie przewodnictwa elektrycznego w rozrzedzonych gazach i związku odbywających się tu zjawisk ze zjawiskami promieniotwórczości.

3) Rozwiązanie zagadnienia widma, oraz

4) Ugruntowanie teorji wewnętrznej budowy atomów.

W następujących ostatnich rozdziałach zajmiemy się kolejno wyżej wymienionemi tematami, jednak w sposób możliwie zwięzły, mając na uwadze przedstawienie tylko najgłówniejszych faktów i wyników, w których naszkicowane na początku niniejszego ustępu problemy, dotyczące układu perjodycznego, znalazły swój punkt wyjścia i zadowalające rozwiązanie.

---

## XXXVI.

# Pierwiastki promieniotwórcze. Przemiany radjoaktywne (Radjochemja).

---

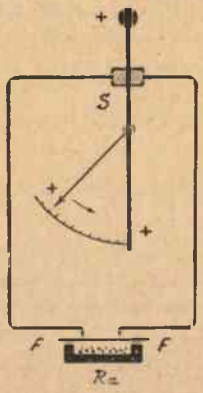
### 1. Przegląd ogólny pierwiastków promieniotwórczych.

Perjodyczny układ pierwiastków zamyka szereg rzadkich pierwiastków o największych ciężarach atomowych. Należą tu: polon $Po = 210$; niton $Nt = 222$, (p. w. str. 302), zwany też radonem, albo emanacją radową; rad $Ra = 226$; aktyn $Ac = 227$; tor $Th = 232 \cdot 2$, (p. w. str. 442); protaktyn $Pa = 231$ i uran $Ur = 238 \cdot 2$.

Z nich tylko tor i uran znane były dawniej, lecz nieznana była ich osobliwa cecha, — „promieniotwórczość“, której nie widzieliśmy w żadnym innym z dotąd opisanych elementów.

**Promienie Becquerela.** — Promieniotwórczość, jako nieznaną przedtem właściwość materji, wykrył pierwszy *H. Becquerel* w 1896 r., badając pewne fizyczne właściwości metalicznego uranu i jego soli. Okazał on mianowicie, iż zarówno sam metaliczny uran, jako też wszystkie jego związki, niezależnie od stanu skupienia, a więc zarówno w stanie stałym, jak i w roztworach, są siedliskiem pewnego niewidzialnego dla wzroku promieniowania, które objawia się w faktach następujących:

1) Klisza fotograficzna, szczelnie zawinięta w czarny papier, a więc uchroniona od działania światła, pod wpływem położonego nań preparatu uranowego czernieje, podobnie jak pod działaniem promieni *Röntgena*.




Rys. 123. — Pomiar natężenia promieniotwórczości zapomocą elektroskopu: *Ra* — radjoaktywne, ciała *FF* — zasłona albo filtr w postaci odpowiednio grubej blaszki metalowej.

2) Ciała fosforyzujące, np. krystaliczny *ZnS*, czyli blenda sydotowa, w obecności preparatu uranowego — świecą.

3) Naładowany elektroskop w obecności preparatu uranowego rozbraja się. Powietrze suche, jako też inne gazy, które są nadzwyczaj złemi przewodnikami elektryczności, rozpraszają ładunek naelektryzowanego elektroskopu izolowanego, jeżeli w pobliżu znajduje się preparat uranowy. Pochodzi to stąd, iż cząstki gazu (powietrza) pod wpływem uranu częściowo jonizują się, a utworzone jony gazowe niweczą ładunek elektryczny, znajdujący się na elektroskopie.

Ta właśnie cecha rozbrajania naładowanego elektroskopu dała możność ilościowego pomiaru natężenia owego zagadkowego promieniowania. Im szybciej bowiem opadają listki naelektryzowanego elektroskopu (Rys. 123), tem silniejsze jest promieniowanie ciała promieniotwórczego. Innemi słowy: natężenie promieniotwórczego działania jest proporcjonalne do szybkości rozbrajania naładowanego elektroskopu. — Za pomocą przeto odpowiednio skonstruowanego elektroskopu łatwo jest mierzyć siłę promieniotwórczego działania.

**Uran** ($Ur = 238 \cdot 2$). — Pierwiastek ten występuje w przyrodzie głównie w postaci tlenku $Ur_3O_8$, jako t. zw. smółka uranowa „pechblenda“, wydobywana głównie w Joachimowie w Czechach. Z tego materjału otrzymuje się wszystkie inne preparaty uranowe. Tworzą one związki, odpowiadające rozmaitej wartościowości uranu: od dwu- aż do ośmiowartościowych, jakimi są np: tlenek $Ur_2O_3$,

siarczan $Ur(SO_4)_2 . 4\,H_2O$; azotan dwuwartościowego rodnika $(UrO_2)$, zwanego uranilem: $(UrO_2)\,(NO_3)_2 . 6\,H_2O$; uranian sodu $Na_2 . UrO_4$ i t. d. — Związki te są przeważnie zabarwione na żółto, a szkło, zabarwione tlenkami uranu, jest również żółte i wykazuje piękną zielonawą fluorescencję.

**Rad** ($Ra = 226{\cdot}0$). — *Odkrycie* tego niezwykłego pierwiastka przez *Skłodowską-Curie* w 1898 r. wynikło z badań nad minerałami promieniotwórczemi, dzięki zastosowaniu ilościowej metody badania zapomocą elektroskopu. Okazało się mianowicie, iż niektóre kruszce uranowe wykazują wielokrotnie silniejsze promieniowanie, niż nawet wolny uran, a jeszcze bardziej niektóre preparaty, otrzymywane podczas chemicznej przeróbki tych kruszców. Idąc za tym drogowskazem, udało się pani Curie wyodrębnić chlorek, chemicznie podobny do $BaCl_2$, którego promieniotwórczość była 3 miljony razy większa niż wolnego uranu! Chlorek ten, badany spektroskopowo, okazał widmo, wskazujące, iż składową częścią jego jest jakiś nowy pierwiastek, należący do grupy ziem alkalicznych. Przez oznaczenie równoważnika jego względem chloru $Cl$ o wartości $113{\cdot}2$ i stwierdzeniu dwuwartowości jego katjonu wynikał dlań ciężar atomu $Ra = 113{\cdot}2 \times 2 = 226$. Pierwiastek ten nazwano radem. Udało się go nawet wyodrębnić (*Curie* i *Debierne*, 1910 r.), przez elektrolizę jego bromku $RaBr_2$.

*Własności radu.* — Wolny rad jest to biały błyszczący metal o temp. top. = ok. 700°. — Preparaty jego barwią płomień bunsenowski na karmazynowo. — Sam rad świeci w ciemności, tak samo świecą choć mniej intensywnie, wszystkie jego dostatecznie czyste preparaty. — Promieniotwórczość wolnego radu jest oczywiście największa. Mniej skoncentrowane preparaty radowe nie świecą same, wywołują jednak silne świecenie ekranu, powleczonego proszkiem sfalerytu $ZnS$ (blendy sydotowej) lub proszkiem platynocyjanku barowego $BaPt(CN)_4$. Promieniowaniem swem preparaty radowe niszczą tkanki organizmu, szczególnie zwyrodniałe. Stąd zastosowanie radu do celów leczniczych. Szczególniejszą cechą radu i jego połączeń jest obok promieniotwórczości, której niczem powstrzymać nie można, samorzutne i nieustanne wydzielanie ciepła: 1 *g* radu wytwarza w ciągu 1 *godz.* aż 137 *gkal.* ciepła! Stąd temperatura czystych preparatów radowych w stanie stałym (jego soli) jest zawsze o parę stopni (1°—2°) wyższa od temperatury otoczenia. Chemicznie rad jest najbardziej zbliżony do baru. Rozkłada wodę z wydzieleniem wodoru. Jako zupełny analog *Ba*, wchodzi *Ra* znakomicie w układ Mendelejewa, na miejsce przedtem wolne ($Z = 88$) i ostatnie w grupie wapniowców. — $RaBr_2$ jest mniej rozpuszczalny, niż $BaBr_2$: własności tej użyto do oddzielenia *Ra* od *Ba* z roztworów solnych obu tych pierwiastków.

*Otrzymywanie.* — Głównym początkowo źródłem otrzymywania radu były kopalnie kruszcu uranowego w Joachimowie w Czechach.

*

Z 1 *tonny* kruszcu tego otrzymuje się zaledwie ok. 15 *mg* radu w postaci $RaBr_2$, czyli 1 *g* czystego *Ra* ze 100000 *kg* rudy uranowej. Obecnie głównym producentem radu jest Ameryka, gdzie otrzymuje się go z uranowego minerału karnotytu ($K_2O.2\,UrO_2.V_2O_5.3\,H_2O$).

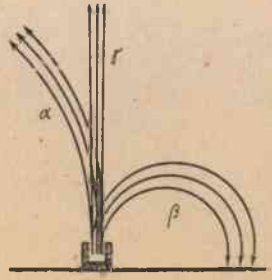
**Tor** ($Th = 232{\cdot}1$) — jest również promieniotwórczym pierwiastkiem i, podobnie jak uran, wyodrębnionym i znanym znacznie dawniej (p. str. 442), niż odkryto promieniotwórczość. Okazało się, że począwszy od talu $Tl = 204{\cdot}4$ wszystkie pierwiastki, aż do uranu $Ur = 238{\cdot}2$ włącznie, są radjoaktywne.

**Polon** ($Po = 210$) — należy do nowo odkrytych pierwiastków promieniotwórczych. Występuje w minimalnych ilościach w blendzie uranowej, ok. 100 razy mniejszych niż rad. W systematycznej przeróbce kruszców uranowych strąca się go wraz ze związkami *Bi*. Jego promieniotwórczość jest 1000-krotnie większa niż radu. W stanie wolnym polon nie został dotąd wyosobniony.

**Aktyn** ($Ac = 226$) — występuje w niektórych minerałach razem z pierwiastkami ziem rzadkich, w szczególności z lantanem *La*, lecz również w minimalnych tylko ilościach. Z tego też względu dotąd wyosobniony nie został.

## 2. Czem jest radjoaktywne promieniowanie.

**1. Rozkład promieniowania radjoaktywnego.** — Dokładne badanie promieniowania ciał wyżej wymienionych wykazały niezbicie, że ma się tu do czynienia ze zjawiskiem złożonem, albowiem wiązka promieni wyrzucanych przez preparat radjoaktywny, tj. promienie Becquerela daje się rozłożyć na 3 odrębne rodzaje: na tak zwane $\alpha$ — *alfa*, $\beta$ — *beta*, $\gamma$ — *gamma* promienie. Rozkład ten uskutecznia się magnesem w sposób następujący:



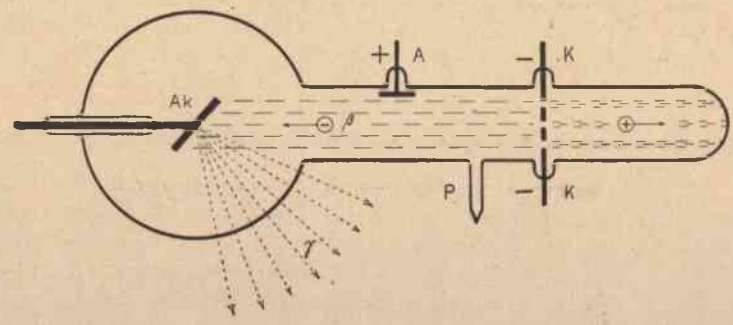
Rys. 124. — Rozkład promieniowania radjoaktywnego w polu magnetycznem na 3 rodzaje promieni: $\alpha$, $\beta$ i $\gamma$.

Jeśli umieszczony w zagłębieniu płytki metalowej (ołowiu) preparat radjoaktywnego ciała, jak na Rys. 124, wstawimy w pole magnetyczne tak, by linje sił pola szły prostopadle do wiązki wyrzucanych z preparatu promieni, a więc w załączonym rysunku prostopadle do jego płaszczyzny — natenczas z pierwotnego kierunku promieniowania oddzielą się na obie strony odrębne wiązki promieni. Odchylone części nie mogą być czem innem, jak prądem wolnych elektrycznych cząstek, przyczem część odrzucona w lewo nieść musi na sobie ładunki dodatnie, część odrzucona w prawo — ładunki ujemne. Pozostałą nieodchyloną resztę stanowią

promienie nieczułe na działanie sił magnetycznych, muszą więc być zgoła odmiennej natury od obu poprzednich. Te trzy rodzaje promieni są to właśnie: $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$-promienie.

To rozróżnienie promieniowania radjoaktywnego na 3 rodzaje nie opiera się jednak wyłącznie na powyższych cechach (różnicy zachowania się w polu magnetycznem). Wielorakie inne własności w szczególności „przenikliwość“, tj. zdolność przechodzenia przez zapory materjalne, odróżniają je również od siebie. — Opis tych cech wypadnie jednak o wiele jaśniej, jeśli przedstawimy go w porównaniu do zjawisk, zachodzących w rurce z rozrzedzonym gazem, zwanej rurką katodową, albo rurką *Crookesa*.

**2. Promienie katodowe.** — Załączony Rys. 125. przedstawia schemat rurki próżniowej albo katodowej. Platynowa dziurkowana płytka *K* stanowi tu katodę, prostopadłą do osi rurki, natomiast platynowa anoda *A* ustawiona jest z boku rurki. Płytka *Ak*, którą sporządza się z rozmaitych ciał, stanowi antykatodę. — Rurka ta może być wypełniona dowolnym gazem, jednak zawsze w bardzo znacznym stopniu rozrzedzenia (do 0·001 *mm Hg*). Po załączeniu




Rys. 125. — Rurka próżniowa (katodowa) w postaci, przydatnej do wyróżniania: — 1) promieni katodowych $\beta$ — wyrzucanych z katody dziurkowanej *K*; — 2) promieni kanalikowych $\oplus$, odrzucanych przez katodę wstecz; — 3) promieni röntgenowskich $\gamma$, wytwarzanych przez materjał antykatody *Ak*.

w obwód wysoko napiętego prądu w rurce takiej następuje świecenie, antykatoda się rozżarza, przeciwległa jej część ściany szklanej fluoryzuje zielonawem światłem, natomiast samo wnętrze rurki pozostaje ciemne. Widoczne więc, że od katody, prostopadle do niej, zachodzi w kierunku ku antykatodzie niewidoczne promieniowanie, którego energja powoduje rozgrzewanie się i świecenie antykatody, Są to promienie katodowe. — Bliższe zbadanie ich własności wykakazało, że promienie katodowe:

1) Są odchylane w polu magnetycznem lub elektrostatycznem, tak samo jak i promienie $\beta$.

2) Nie przechodzą przez grubsze ściany szklanej rurki.

3) Przenikają natomiast cienkie blaszki metalowe nawet kilkamilimetrowej grubości, *Al*, *Pt* i to tem łatwiej, im metal jest lżejszy (p. Tab. XXXII str. 482).

4) Ładują ujemnie izolowane przewodniki, a więc np. metalową antykatodę, a rozbrajają dodatnio naładowane.

Cechy powyższe odróżniają zasadniczo promienie katodowe od promieni świetlnych i wogóle od promieniowania elektromagnetycznego, a zmuszają przyjąć, że promień katodowy jest prądem prostolinijnie wolno pędzących elektronów. — Promień taki musi przeto ulegać odchyleniu zarówno w polu magnetycznem, jak i elektrostatycznem. Odchylenia te łatwo zmierzyć dokładnie. Wielkość tych odchyleń zależeć będzie w polu o stałem natężeniu: — 1) od szybkości $u$ cząstek tworzących promień, — 2) od ich masy $\mu$, oraz — 3) od wielkości ich naboju $\varepsilon$. — Stąd drogą odpowiednich wzorów matematycznych dochodzi się do obliczenia $u$ i stosunku $\varepsilon/\mu$. Gdy nadto wartość $\varepsilon$, tj. wielkość elementarnego naboju (w tym przypadku elektronu) może być osnaczona skądinąd odrębnie: $\varepsilon = 4{\cdot}77 \times 10^{-10}$ *(E. S.)*, przeto nietrudno obliczyć i wartość samej masy $\mu$ elektronu. Wynosi ona $\mu = {}^1/_{1800}$ masy atomu $H$, a jej szybkość $u =$ ok. $3 \times 10^5$ *km/sec*, tj. dosięga szybkości światła.

Obok promieniowania katodowego rurka Crookesa jest również siedliskiem innych jeszcze rodzajów promieniowania, a mianowicie promieni anodowych i promieni Roentgena.

**3. Promienie anodowe,** zwane także inaczej „kanalikowemi“ (*Goldstein* 1886 r.). Najłatwiej stwierdzić je można, gdy katodą jest dziurkowana blaszka, jak na Rys. 125. Wtedy przechodzą one przez te otworki (kanaliki) i prostolinijnie wyrzucane są za tylną ścianę katody. Podobnie jak $\alpha$ — promienie ciał radjoaktywnych, doznają i one odchylenia w polu magnetycznem, odpowiadającego kierunkiem dodatnio naelektryzowanym cząstkom. Z pomiaru ich masy $m$ wynika, że jest ona różna i odpowiada masie atomów, z których złożone są drobiny gazu, wypełniającego rurkę. Przeto dodatnie jony atomowe stanowią promień anodowy. Pędząc w skoordynowanym prostolinijnym ruchu z szybkością ogromną, jednak kilkadziesiąt razy mniejszą od promieni $\beta$, jony te tworzą prąd cząstek materjalnych (atomów) dodatnio naładowanych. Prąd ten jest to właśnie promień anodowy.

**4. Promienie Roentgena** (1895 r.). — Ten trzeci rodzaj promieniowania ma źródło swe w tej części rurki Crookesa, gdzie uderzają promienie katodowe, a więc albo w materjale antykatody *Ak*, albo też w braku tej — przeciwległej katodzie wewnętrznej ścianie rurki szklanej. Promieniowanie to dla oka jest również niewidoczne. Przenikliwość promieni Roentgena jest ogromna: daleko większa niż promieni $\beta$, a tembardziej promieni $\alpha$. Przechodzą one przez grube nawet warstwy tkanek zwierzęcych i roślinnych, nie przenikają

natomiast cieńszych części kostnych. Stąd ich niezwykła użyteczność do celów rozpoznawczych. W przeciwieństwie do promieni katodowych i anodowych, promienie Roentgena nie są odchylane w polu magnetycznem lub elektrycznem, natomiast stwierdzono niewątpliwie ich zdolność do uginania się przy przejściu przez cienkie płytki kryształów. Odkrycie to (*Laue* 1912 r.) zdecydowało bez zastrzeżeń o istocie promieni Roentgena. Są to drgania elektromagnetyczne eteru, podobnie jak fale *Hertza* (np. radjotelegraficzne, radjotelefoniczne), promienie cieplne i zwykłe świetlne, tylko o najmniejszej z nich wszystkich długości fali. Długość fal promieni Roentgena obracają się w granicach $\lambda = 10^{-8}$ do $10^{-7}$ *cm*, w zależności od chemicznego składu materjału (antykatody), na którego podłożu promień rentgenowski się wytworzył. W porównaniu ze światłem widzialnem, o długości fal $\lambda = 4.10^{-5}$ *cm* (fiolet) do $8.10^{-6}$ *cm* (czerwień), fale rentgenowskie są więc 100 do 1000 razy krótsze.

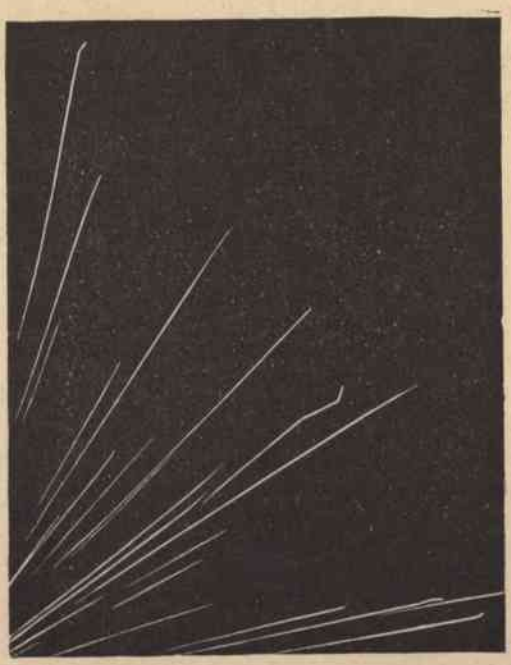
Stwierdzenie uginania się promieni rentgenowskich w płytkach licznych ciał krystalicznych zdecydowało zarazem o siatkowej budowie kryształów. Przez to uzyskano bezpośredni a zarazem niezbity dowód na to, że dawniejsze założenie krystalografji (*Bravais* 1850 r.) o wewnętrznej budowie kryształów, jako złożonych z odrębnych punktów materjalnych (atomów, drobin), odpowiadają rzeczywistości. Rentgenoanaliza stała się od tej chwili podstawową metodą badania wewnętrznej budowy ciał w stanie stałym (p. n. str. 494).

**5. Istota promieni radjoaktywnych.** — W jednym z poprzedzających ustępów (p. Rys. 124) widzieliśmy, że promieniowanie ciał radjoaktywnych składa się z trojakiego rodzaju promieni $\alpha$, $\beta$ i $\gamma$. — Obecnie z rozbioru promieniowania rurki katodowej staje się widoczne, że w niej również występują trojakiego rodzaju promienie: anodowe, katodowe i promieni Roentgena, o własnościach całkowicie analogicznych do promieni radjoaktywnych. Wobec tego nie ulega najmniejszej wątpliwości że:

1. *Promienie* $\alpha$ (alfa) — odpowiadają promieniom anodowym, złożonym z wolnych dodatnich jonów. Materjał tych jonów stanowią tu jednak nie atomy przypadkowo otaczającego ciało radjoaktywne gazu, lecz zawsze ten sam atom, mianowicie — jak to stwierdził *Rutherford* (p. str. 474) — dwuwartościowy katjon helu $He^{\cdot\cdot}$. — Wyróżniają się one od różnych promieni anodowych swoistą, o wiele większą szybkością początkową, równą ok. $c = {}^1/_{20}$ szybkości światła, tj. ok. 15000 *km/sek*, gdy chyżość zwykłych promieni anodowych dochodzi kilku tysięcy *km/sek*.

Przenikliwość promieni $\alpha$. — Promienie $\alpha$ okazują właściwość przenikania w środowiska, na które padają. Im środowisko to jest gęste, tem zasięg przenikania, tj. długość drogi, jaką promienie $\alpha$ w środowisku tem przejść mogą jest mniejsze. W powietrzu np. w zależności od jego rozrzedzenia — ta głębokość

przenikania osiągnąć może kilka lub kilkanaście centymetrów, natomiast w ciałach stałych wynosi zaledwie ułamki milimetra. Stąd blaszka aluminjowa *Al* grubości 0 1 *mm* całkowicie je absorbuje, czyni to również warstewka zwykłego papieru. — W porównaniu z promieniami anodowemi w rurce Crookesa, $\alpha$ — promienie są bardziej przenikliwe. — Przenikliwość $\alpha$ promieni przyjęto określać zasięgiem, jakie wykazują one w powietrzu pod ciśnieniem 1 *atm.* i w temp. = 15°. — Stwierdzono doświadczalnie, że promienie $\alpha$ różnego pochodzenia (różnych ciał promieniotwórczych) różnią się znacznie swym zasięgiem przenikania $R$, który wynosić może od 2 do 9 *cm.* w powietrzu. — Stąd zasięg promieniowania jest cechą, którą z łatwością można odróżniać promienie $\alpha$ pomiędzy sobą.



Rys. 126. — Uwidocznienie przebiegu $\alpha$-*cząstek* w powietrzu przesyconem parą wodną, według *Wilsona.*

Przenikliwość $R$ promieni $\alpha$ — stoi oczywista w przyczynowym związku z szybkością początkową $u$, którą cząstki $\alpha$ wyrzucane są z ciała promieniotwórczego, a mianowicie:

$$R_1 : R_2 = u_1^3 : u_2^3$$

Mierząc $R_1$ i $R_2$ dwu odmiennych promieni $\alpha$ i znając skądinąd początkową szybkość jednego z nich np. $u_1$ obliczamy stąd szybkość drugiego $u_2$.

Droga promieni $\alpha$ — jest w zasadzie prostolinijna. Załączony Rys. 126 przedstawia fotograficzne zdjęcie biegu $\alpha$ — promieni w rozrzedzonem powietrzu, wykonane przez *C. T. Wilsona* w ten sposób, że uczynił on sztucznie drogę promieni $\alpha$ świecącą, korzystając z tego, że $\alpha$-cząstki jonizują drobiny powietrza, te zaś powodują kondensację przesyconej pary wodnej, którą powietrze to zostało najpierw wysycone. Otrzymany obraz jest więc odbiciem mikroskopowych kropelek mgły wodnej, sztucznie silnie oświetlonych. Znajdują się one na drodze, którą przebiegła $\alpha$-cząstka. Z kształtu tych świecących linij widoczna, że w pewnej chwili prostolinijny bieg $\alpha$-cząstki urywa się i kończy się najczęściej raptownym załomem.

Dokładne, niezwykle przenikliwe wytłumaczenie takiego właśnie przebiegu $\alpha$-cząstki w środowisku gazowem podał *Rutherford*, o czem będzie jeszcze mowa następnie, w odrębnym rozdziale o budowie atomów (p. str. 503).

2. *Promienie* $\beta$ (beta). — Ten rodzaj promieni ciał radjoaktywnych całością swych cech odpowiada w zupełności promieniom katodowym rurki próżniowej. Są to więc wolne elektrony ujemne, pędzące w skoordynowanym prostolinijnym ruchu z chyżością, dochodzącą szybkości światła, tj. $c = < 3.10^5$ *km/sek.* — Przenikliwość promieni $\beta$ jest o wiele większa, niż promieni $\alpha$. Wyznacza się ją zwykle w odniesieniu do glinu *Al*, grubością warstewki aluminjowej (p. n. Tab. XXXII).

Podobnie jak promienie katodowe, trafiając w zaporę z ciała stałego, podniecają atomy jego do wytwarzania fal rentgenowskich, tak samo promienie $\beta$, wystrzelając z atomu radjoaktywnego ciała, wzniecają w nim samym takie same drgania. Są to promienie $\gamma$.

3. *Promienie* $\gamma$ (gamma) — są więc jakościowo identyczne z promieniami Roentgena, wyróżniają się od nich tylko cechami ilościowemi. Ich przenikliwość w metalach i w innych ciałach stałych jest większa niż promieni Roentgena. Wyznacza się ją zwykle grubością warstwy ołowiu *Pb*, które są w stanie przeniknąć (p. Tab. XXXII str. 482). Tłumaczy się to tem, że promienie $\gamma$ mają jeszcze mniejszą długość fali $\lambda$ = ok. $10^{-9}$ *cm*, tj. ok. $^1/_{10}$ części $\lambda$ dla najkrótszych promieni rentgenowskich.

Na tej nadzwyczajnej przenikliwości („twardości“) promieni $\gamma$ opiera się ich znaczenie w biologji. Stąd wyższa skuteczność działania preparatów radowych w lecznictwie, niż światła Roentgena. Przez zastosowanie odpowiednio grubych osłon metalowych, czyli „filtrów oczyszczających“, można z preparatu radowego uzyskać nazewnątrz wyłącznie promienie $\gamma$. W tym celu preparat radowy umieszcza się w cieniutkie rurki platynowe, mające kształt igieł, o grubości ściany do $^1/_2$ *mm*, któremi nakłuwa się schorzałe miejsce organizmu.

## 3. Przemiany radjoaktywne.

**I. Hel jako pierwszy produkt rozpadu.** — Jak o tem była już mowa, promienie $\alpha$ są wytworzone przez dodatnie dwuwartościowe jony o stałej masie, odpowiadającej ciężarowi atomowemu helu *He*. Doświadczalnie udowodnił to *Rutherford*, zbadawszy spektroskopowo zawartość rurki szklanej, poprzednio dokładnie ewakuowanej, w której umieszczony był preparat radowy. Po kilku dniach przepuszczania przez nią wyładowań elektrycznych, w obserwowanem widmie wystąpiły charakterystyczne prążki *He*

(p. Tab. spektralna). Cząstka $\alpha$ straciła swój dodatni ładunek, przestała więc być jonem, a powstał z niej atom helowy. Stać się to mogło przez pobranie wolnych elektronów $\ominus$ z zewnątrz doprowadzonych, tj:

$$\alpha\text{-}cząstka + 2\ominus \longrightarrow He$$
$$He^{\bullet\bullet} + 2\ominus \longrightarrow He$$

Innemi słowy: $\alpha$-cząstka jest identyczna z jonem $He^{\bullet\bullet}$.

Wynika stąd, że atom *Ra*, promieniując, wytwarza atom *He*. — Ilość $\alpha$-cząstek, a więc ilość atomów *He*, wytwarzanych przez określoną ilość radu, w określonym czasie — udało się nawet wprost zliczyć. Dokonał tego znów *Rutherford*, licząc błyski (scyntylacje), wytwarzane w „spintaryskopie“, tj. ekranie powleczonym blendą sydotową, *ZnS*, a umieszczonym wpobliżu odpowiednio rozcieńczonego preparatu radowego. Zrachowana w określonym odstępie czasu ilość scyntylacyj (błysków) była ilością wyrzuconych w tym czasie na ekran pocisków, któremi mogły tu być jedynie $\alpha$-cząstki.

Jeden gram 1 *g Ra* w 1 *sek* wytwarza $3{\cdot}6 \times 10^{10}$ atomów *He*. Ponieważ 1 $cm^3$ każdego gazu zawiera $2{\cdot}7 \times 10^{19}$ oddzielnych drobin (liczba *Loschmidta*), przeto dla jednoatomowych drobin będzie w 1 $cm^3$ również tyle atomów. *He* jest gazem o drobinie jednoatomowej (p. w. str. 306), a więc objętość $v$, wytworzonego helu z 1 *g Ra* w 1 *sek*, wynosić będzie: $v = (3{\cdot}6 \times 10^{10}) : (2{\cdot}7 \times 10^{19})\ cm^3$, co po przerachowaniu na okres 1 roku da liczbę $V = 162\ cm^3$ *He*. — Bezpośredni pomiar objętości zebranego helu dał 164 $cm^3$. Zgodność ta utwierdza nas w słuszności powyższego rozumowania co do powstawania atomów *He* z $\alpha$-cząstek.

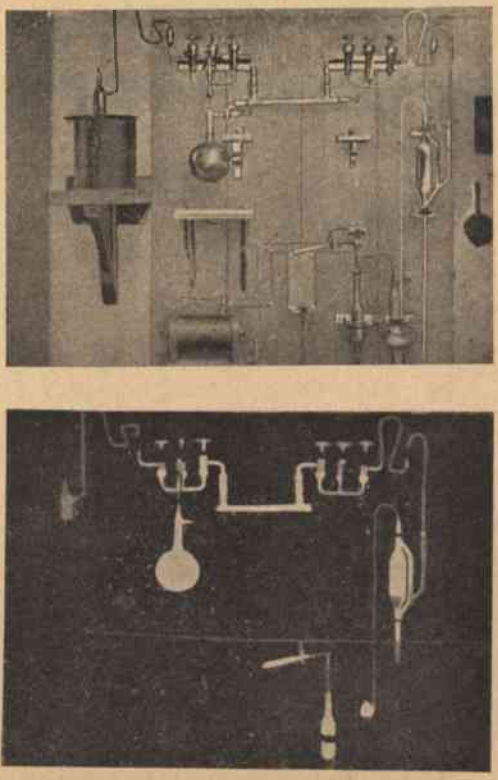
**2. Emanacja radowa** (*Em* = *Nt* = 222). — Obok atomów helu powstaje z preparatów radowych drugie jeszcze ciało gazowe. Obecność jego stwierdzić można już w parę dni po przygotowaniu świeżego preparatu radowego, np. w świeżo strąconym $RaSO_4$. Ciało to znajduje się w otaczającem preparat radowy powietrzu, które, nawet po usunięciu zeń preparatu radowego, wykazuje własności radjoaktywne. Udało się je wyodrębnić, a nawet skroplić i zestalić *(Ramsay)*. Nosi ono nazwę: emanacja radowa *Em*, albo niton *Nt*. Niton jest chemicznie nieczynnym pierwiastkiem również o jednoatomowej drobinie. Jego ciężar atomowy wynosi dokładnie *Nt* = 222 (p. str. 456). Jest to więc najcięższy z gazów. Ponieważ w świeżo strąconych lub wyprażonych preparatach radowych nie jest on obecny, pozostaje jedyny wniosek, że tworzy się on z radu w sposób narazie bliżej nieokreślony:

$$Ra \longrightarrow Em + \alpha\text{-}cząstka \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

*Otrzymywanie i wyodrębnianie emanacji.* — Fotograficzne zdjęcie Rys. 127 przedstawia urządzenie wiedeńskiego Instytutu Radowego do oddzielania emanacji i jej oczyszczeniu. — Rysunek górny jest zdjęciem przy świetle dziennem, dolny — w ciemni, a więc we własnem świetle preparatu radjoaktywnego.

Silny preparat radowy, zawierający zwyż $1\,g$ tego cennego pierwiastka, jest tu umieszczony w postaci wodnego roztworu chlorku radu $RaCl_2$ w większej kolbce szklanej. Lewa część rysunku górnego, uwidacznia jedynie szyjkę tej kolby widzialną ponad ochraniającym naczyniem zewnętrznym. — Szyjka tej kolby złączona jest hermetycznie przewodami szklanemi z drugą kolbą odbiorczą oraz z szeregiem dalszych rurek, w końcu z pompą szklaną rtęciową za pomocą której cały system przewodów zostaje wpierw dokładnie wypróżniony. Najlepiej to uwidocznia obraz dolny, zdjęty w świetle własnem samej emenacji oraz dalszych produktów jej rozpadu (p. str. 478). Emanacja wytwarzająca się z preparatu radowego, jako gaz wypełnia sobą wszystkie wypróżnione wpierw części aparatury. Jest ona jednak zmieszana z $H$ i tlen $O$, które jako gaz pioronujący powstają jednocześnie z wody na skutek promieniotwórczego działania preparatu radowego, znajdującego się tu w roztworze wodnym, w myśl przemiany:

$$H_2O \longrightarrow H_2 + O.$$



Rys. 127. — Emanacja radowa świeci w ciemności: aparatura do oddzielania emanacji, widziana — 1) w świetle dziennem (górne zdjęcie), — 2) w ciemności (dolne zdjęcie).

Dla otrzymania emanacji wolnej od tych domieszek, przeprowadza się odpowiednią część wytworzonej mieszaniny: $Em + H_2 + O_2$ do oddzielnej, wypróżnionej wpierw szerszej rurki (najniższej na zdjęciu świecącem), gdzie przez wybuch, wywołany iskrą z małego induktora, wodór i tlen zamieniony zostaje na parę wodną, którą następnie można łatwo usunąć (np. przez wymrożenie). — Pozostały gaz jest już emanacją wolną. Można ją również wymrozić przez częściowe zanurzenie zbiornika z emanacją w ciekłem powietrzu, a więc w temp. ok. 190°. W tych warunkach zbierze się ona jako kondensat na ścianach oziębionej

części zbiornika, albo też na małej blaszce metalowej, jeśli blaszkę taką umieścimy wpierw w ziębionym zbiorniku z emanacją. — Tak wyosobnioną emanacją można następnie przez podniesienie temperatury — przeprowadzić w stan gazowy i rozprowadzić do odpowiednich zbiorników do dalszego badania. Na płytce metalowej pozostaną zaś dalsze produkty rozpadu samej emanacji (p. n. str. 478).

**3. Teorja rozpadu „radjoaktywnego.** — Oddzielona emanacja radowa wykazuje własną radjoaktywność. Dokładne pomiary elektroskopowe stwierdzają, że promieniowanie emanacji jest silniejsze, niż samego *Ra*, natomiast w przeciwieństwie do radu promieniotwórczość jej zanika szybciej. Już po upływie 3·8 dni spada do $^1/_2$ pierwotnego natężenia, po dalszych 3·8 dniach do $^1/_4$ tegoż, tak że po upływie 100 dni praktycznie jest niedostrzegalna.

Ten przebieg promieniotwórczej przemiany daje się ująć w ścisły wzór matematyczny, jeśli założymy, że spadek natężenia promieniowania jest proporcjonalny do każdocześnie obecnej ilości danego gatunku ciała promieniotwórczego. Oznaczając przez $J_o$ — natężenie promieniowania w momencie uważanym za początkowy, a przez $J_t$ — natężenie po upływie czasu $t$ od tego momentu, w myśl powyższego otrzymujemy następujące równanie różniczkowe:

$$-\frac{dJ_t}{dt} = k\,J_t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

w którem $k$ — jest współczynnikiem proporcjonalności. Jest to „stała szybkości“ tej przemiany. Stąd przez scałkowanie dochodzimy do wzoru:

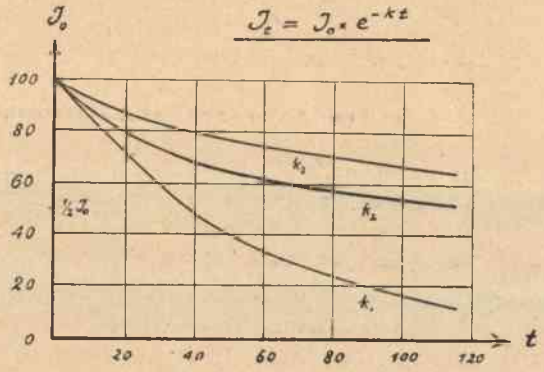
$$J_t = J_o . e^{-k.t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

gdzie liczba $e$ — jest podstawą logarytmów naturalnych ($e = 2{\cdot}71826$). — W wykresie funkcja $J_t$ przedstawia się jako krzywa, zapadająca od wartości początkowej $J_o$ do $J_t = 0$. Zapad ten jest tem szybszy im liczbowa wartości stałej $k$ jest większa, jak to przykładowo wyobraża Rys. 128. — Gdy wartość $J_t$ stanie się $= {}^1/_2 J_o$, tj. gdy natężenie promieniowania spadnie do połowy, a więc rozpad początkowej ilości danego ciała radjoaktywnego dojdzie również do $^1/_2$, wyrażenie (2) przyjmuje postać: $^1/_2\,J_o = J_o\,e^{-k.t}$ skąd po skróceniu i zlogarytmowaniu otrzymujemy bardzo prosty wzór: $lg\,2 = k\tau . lg\,e$ czyli,

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{lg\,2}{lg\,e} = \frac{0{\cdot}693}{k} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

ze wzoru (2) tego widzimy, że o wielkości $\tau$ decyduje wartość stałej $k$, charakteryzującej daną przemianę radjoaktywną. Wartość liczbowa stałej $k$ jest, dla każdego pierwiastka radjoaktywnego odmienna.

Przyjęto jednak używać do charakterystyki danego pierwiastka radjoaktywnego, zamiast stałej $k$, wartości czasu $\tau$ (z wyrażenia 3), który zwie się okresem „połowicznego zaniku". — Okres ten jest to więc czas, po upływie którego pierwotna ilość danego radjoaktywnego pierwiastka zanika do $^1/_2$. Wynosi on np. dla *Em* radu: $\tau_{Em} = 3 \cdot 8$ *dni*, dla samego *Ra* radu $t_{Ra} = 1650$ *lat**).




Rys. 128. — Przebieg radjoaktywnego rozpadu $J_t$ w wykresie: $k_1$ — krzywa, odpowiadająca okresowi $^1/_2$ rozpadu $\tau_1 = 40$; $k_2$ — krzywa o okresie $\tau_2 = 120$.

Powyżej matematycznie sformułowane prawo rozkładu radjoaktywnego, słowami daje się wyrazić następująco:

*Dla każdego pierwiastka radjoaktywnego w jednostce czasu rozpada się ściśle określona, dla danego elementu charakterystyczna, zawsze ta sama część każdoczasowo obecnej w nim jeszcze ilości atomów.*

**4. Dalsze przemiany radu.** — W związku ze stosunkowo szybkim zanikiem radjoaktywnego promieniowania gazowej emanacji w rurce, zawierającej początkowo samą tylko emanację, występuje powoli widmo helu. Ilość helu z postępem czasu rośnie. Natomiast zanika widmo emanacji. *Em* radu podobnie, jak sam *Ra*, wydziela z siebie *He*. Nadto stwierdzono, że po zupełnym zaniku widma emanacji i opróżnieniu rurki z helu, wewnętrzne ściany tej rurki stają się promieniotwórcze. Należało przypuścić, że pokrywają się one niewidocznym nalotem jakiegoś nowego ciała radjoaktywnego. Nalot ten daje się zmyć kwasem solnym, a wtedy kwas z kolei przybiera własności radjoaktywne. Ciała tego wyodrębnić niepodobna. Można jednak dokładnie zmierzyć charakterystykę jego promieniowania, tj. oznaczyć okres połowicznego zaniku. — Okazało się, że jest on zupełnie różny od okresów *Ra* i jego *Em*. Nie ulega więc wątpliwości, że mamy tu do czynienia z nowem ciałem radjoaktywnem.

---

*) *Uwaga.* — Pomiędzy okresem połowicznego zaniku $\tau$ radjoaktywnego pierwiastka, a wielkością jego zasięgu $R$ promieniowania (p. str. 482) istnieje związek ogólny: $\log \tau = a + b \log R$, w którym stałe wartości $a$ i $b$ są dla wszystkich rodzajów promieniotwórczych ciał prawie te same. Stąd, mając wyznaczone te wartości, można obliczyć okres $\tau$ z pomiaru wielkości zasięgu $R$ — dowolnego radjoaktywnego ciała.

Pierwotna przeto emanacja radowa rozpadła się całkowicie na *He* i nowy radjoaktywny produkt, który otrzymał początkowo miano rad *Ra X*:

$$Em \longrightarrow RaX + \alpha\text{-cząstka} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Na tem jednak szereg przemian radu nie kończy się, udało się bowiem doświadczalnie rozdzielić powyższy nalot i stwierdzić różnice w charakterystyce promieniowania dla 3 odrębnych jego części. Całość nalotu stanowią więc co najmniej 3 nowe pierwiastki radjoaktywne, oznaczane symbolami: *RaA, RaB, RaC*, których okresy połowicznego zaniku są: $\tau_A = 3\ mm$ (minut), $\tau_B = 26 \cdot 8\ mm$, $\tau_C = 195\ mm$. Ustaliliśmy więc, że to nowe ciało, uprzednio nazwane *RaX*, uległo dalszym przeobrażeniom. — Przyjęto przeobrażenia te oznaczać symbolami: $\overset{\alpha,}{\nearrow}$ $\overset{\alpha.\beta}{\nearrow}$ i t. d. wyrażającemi rodzaj promieniowania. A zatem:

$$RaX \overset{\alpha}{\longrightarrow} RaA + Rab \overset{\beta,\gamma}{+} RaC \overset{\beta,\gamma}{\quad} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Postępując w analogiczny sposób dalej, stwierdzono, że szereg tych kolejnych radjoaktywnych przeobrażeń kończy się dopiero aż na *RaG* (p. Tab. XXXII str. 482), który nie jest już ciałem radjoaktywnem. Bliższe zbadanie jego własności chemicznych okazało, że *RaG* jest chemicznie identyczny z ołowiem *Pb*. Zauważyć tu należy, że poprzedzający go człon *RaF* jest jeszcze pierwiastkiem radjoaktywnym. Okazało się, że jest to polon: *Po* = *RaF*, odkryty wpierw w blendzie uranowej obok *Ra*, a znajdujący się tam w ilościach ok. 100 razy mniejszych niż rad (p. str. 468).

Z powyższego widoczna, że promieniowanie preparatu radowego nie jest wyłącznie promieniowaniem samego radu, lecz przedstawia zjawisko złożone, pochodzące od wszystkich dalszych, genetycznie z radem związanych pierwiastków radjoaktywnych. Większa część promieniowania preparatu radowego pochodzi z tych jego członów, który mają najkrótszy okres życia. Początkowo, świeżo strącony preparat radowy, np. $RaSO_4$, wykazuje małe natężenie promieniowania, które jednak wzrasta powoli do stałego natężenia. Zachodzi to wtedy, gdy preparat taki umieścimy w zatopionej rurce szklanej tak, aby wytwarzająca się wciąż emanacja uchodzić z rurki tej nie mogła. W tych warunkach po pewnym czasie wytwarza się równowaga między zanikającemi a powstającemi z nich pierwiastkami, i przeto ustalić się musi intensywność jego zbiorowego promieniowania (p. n. str. 480).

**5. Przemiany radjoaktywne a zwykłe reakcje chemiczne.** — W pierwszej chwili zdawaćby się mogło, że samorzutny rozpad radu *Ra* na *Em* emanację i hel *He* jest niczem innem, jak zwykłą reakcją chemicznego rozkładu, stwierdzającą jedynie, że rad nie jest prostym gatunkiem materji, lecz ciałem złożonem, czyli związkiem tych ciał.

Tak jednak nie jest. Przeciw takiemu pojmowaniu powyższej przemiany występują następujące argumenty:

1) Rad wolny, tak samo jak rad, znajdujący się w połączeniu z innemi pierwiastkami, np. w swych solach $RaCl_2$, $RaSO_4$ i t. d., zachowuje się zupełnie tak samo, jak wszystkie inne zwykłe pierwiastki, w szczególności jest zupełnie podobny do baru *Ba*.

2) Przemiana: $Ra \longrightarrow Em + He$ jest bezwzględnie nieodwracalna, już choćby z tego względu, że *He* jest pierwiastkiem nieczynnym, tj. nie wchodzącym w połączenie z żadnym ze znanych pierwiastków.

3) Rozpad radjoaktywny nie daje się ani zahamować, ani przyśpieszyć żadnemi środkami, a więc jest zgoła obojętny: na zmiany temperatury (np. *Ra* promieniuje nawet w temp. ciekłego powietrza tj. w $t = -190^0$), na stan skupienia, na działanie światła, katalizatorów i t. d. — słowem jest od wszystkich zewnętrznych czynników niezależny.

4) We właściwych połączeniach chemicznych pierwiastków zwykłych własności składników, tworzących połączenie, zanikają wszystkie (p. w. str. 3), natomiast w związkach radu (np. w rozmaitych jego solach) radjoaktywność samego radu pozostaje niezmieniona.

5) Reakcja: $Ra \longrightarrow Em + He$ jest samorzutna, egzotermiczna, z wydzieleniem takiej ilości wolnej energji, jakich nie osiągają żadne, nawet najbardziej gwałtowne reakcje chemiczne zwykłe. Z doświadczalnie zmierzonej ilości ciepła, wydzielanej przez 1 *g Ra* w ciągu 1 *h* (godziny) = 137 *gkal* (p. str. 467), łatwo obliczyć, że: 1 *g Ra* przy całkowitym swym rozpadzie, wytwarzając $4 : 226 = 0{\cdot}017$ *g He*, wydziela $10^9$ *gkal*, podczas gdy ciepło tworzenia się 1 *g* $H_2O$ z wolnego $H_2$ i $O_2$ wynosi zaledwie $4.10^3$ *gkal*, czyli jest ok. 250000 razy mniejsze. A jest to jedna z najbardziej gwałtownych reakcyj chemicznych. — Zauważyć jednak należy, że ten ogrom energji, zawartej w radzie, np. w 1 *g Ra*, oddany przezeń zostaje powoli, w czasie bardzo długim, sięgającym 10000 lat!

Wszystkie wyżej wymienione właściwości dotyczą nietylko samego radu, lecz także wszystkich innych ciał radjoaktywnych. Stąd wniosek: przemiana radjoaktywna nie jest to zwykły, samorzutny rozkład związku chemicznego (np. nitrogliceryny), lecz eksplozyjny rozpad samego pierwiastka, rozpad jego pojedynczych atomów.

A więc: — 1) *promieniotwórczość materji jest wyłącznie cechą radjoaktywnych atomów*, bez względu na to, czy są one wolne, czy też w połączeniu z innemi zwykłemi, nie radjoaktywnemi atomami.

I dalej: — 2) oprócz zwykłych pierwiastków stałych, złożonych z atomów trwałych, istnieją pierwiastki niestałe, mające ograniczony okres życia, o atomach nietrwałych.

Zróżnicowanie to nie jest jednak zasadniczo konieczne, jeśli zważymy, że w okresach radjoaktywnego rozpadu atomu mamy różnice, sięgające od kilku sekund (np. dla *Em*-aktynu, toru) do wielu miljardów lat (np. dla *Ur*, *Th* i. d. p. Tab. XXXII). Można nawet założyć, że atomy wszystkich pierwiastków są ograniczone w czasie swego bytowania, lecz rozpad ich jest tak nieskończenie powolny, że dostrzec go zapomocą radjoaktywnych cech niepodobna. Za takiem pojmowaniem przemawia stwierdzona niewątpliwie, aczkolwiek w minimalnym tylko stopniu, radjoaktywność takich pierwiastków stałych, jak *K*, *Rb*.

## 4. Szeregi pierwiastków promieniotwórczych.

**1. Równowaga radjoaktywna.** — Skoro byt radjoaktywnego pierwiastka ograniczony jest w czasie, np. dla *Ra* oblicza się okres jego zaniku do $^1/_2$ na 1600 *a* (lat), — powstaje pytanie, jak się to stać mogło, iż dotąd rad zachował się w skorupie ziemskiej, której wiek niewątpliwie przekracza tysiące miljonów lat. Najprostszym, bezpośrednim nasuwającym się wnioskiem, jest odpowiedź: widoczna, że rad wytwarza się nieustannie z jakiegoś innego, również promieniotwórczego pierwiastka, posiadającego jednak ogromny w porównaniu z radem okres życia. Stwierdzono, że tym pierwiastkiem jest uran, którego okres połowicznego zaniku sięga miljardów lat, mianowicie: $4{\cdot}5 \times 10^9 a$ (lat)!

Istotnie rad towarzyszy zawsze kruszcom uranowym i w nich to właśnie po raz pierwszy został odnaleziony (p. str. 467). Okazuje się przytem, że stosunek *Ur* : *Ra* w radonośnym minerale pozostaje zawsze ten sam *(Boltwood)*, bez względu na pochodzenie kruszcu uranowego. Między *Ur* a *Ra* musi więc istnieć jakiś genetyczny związek, podobnie jak między *Ra* a *Em*, *RaA*, *RaB* i t. d.

*Prawo radjoaktywnej równowagi.* — Stałość stosunku *Ur* : *Ra*, a także wszelkich innych genetycznie z sobą związanych pierwiastków radjoaktywnych, jest wynikiem ogólnego prawa, zwanego prawem radjoaktywnej równowagi. Matematycznie wyraża się ono wzorem:

$$\frac{A}{B} = \frac{k_B}{k_A}; \quad \text{albo} \quad \frac{A}{B} = \frac{\tau_A}{\tau_B},$$

gdzie $A$, $B$ są ilościami pierwiastków promieniotwórczych, $k_A$, $k_B$ stałemi szybkości ich rozpadu (p. str. 476), a $\tau_A$ i $\tau_B$ okresami ich połowicznego rozpadu (p. str. 477). — Innemi słowy:

*Ilości będących z sobą w genetycznym związku pierwiastków promieniotwórczych są odwrotnie proporcjonalne do ich stałych rozpadu* $k_B : k_A$, czyli — *wprost proporcjonalne do okresów ich połowicznego zaniku* $\tau_A : \tau_B$.

Z danych Tab. XXXII wyliczyć łatwo, że np. stosunek *Ur* i *Ra* wyniesie:

$$Ur : Ra = (5.10^9) : (1{\cdot}7.10^3) = 2{\cdot}6.10^6.$$

Bezpośrednie oznaczenie tego stosunku dało ten sam wynik. Odwrotnie, z określonego bezpośrednio, środkami analizy chemicznej, stosunku $A : B$ dwu w równowadze z sobą stojących pierwiastków radjoaktywnych obliczyć można okres zaniku jednego z nich, np. $\tau_A$, gdy znany jest skądinąd okres ten dla pierwiastka drugiego $\tau_B$.

**2. Szeregi pierwiastków radjoaktywnych.** — 1. *Rodzina uranu Ur.* — Pomiędzy *Ur* a *Ra* istnieje kilka jeszcze produktów pośrednich. Tu należy jonjum *Jo*, z którego już bezpośrednio powstaje *Ra*. Jonjum jest to pierwiastek, chemicznie identyczny z *Th*, lecz różniący się od tego ostatniego okresem zaniku (p. Tab. str. 482), oraz zasięgiem przenikania. Przedostatnim członem tego szeregu jest promieniotwórczy pierwiastek *RaF*, czyli polon *Po*, o własnościach chemicznych zbliżonych do *Bi*, a końcowym członem — pierwiastek już radjoaktywnie nieczynny *RaG*, czyli radjo-ołów, chemicznie identyczny ze zwykłym *Pb*.

2. *Rodzina toru Th.* — Podobnie jak uran, tor jest wyjściowym pierwiastkiem dla całego szeregu genetycznie związanych z nim promieniotwórczych elementów. Jego okres zaniku jest jeszcze większy, niż uranu. Szereg ten kończy się toro-ołowiem *ThD*, który jest już pierwiastkiem radjoaktywnie nieczynnym, a ma podobnie jak *RaG* własności chemiczne te same, co i zwykły *Pb*.

3. *Rodzina protaktynu Pa.* — Ten trzeci szereg radjoaktywnych pierwiastków rozpoczyna się protaktynem *Pa*, po nim następuje aktyn *Ac*, chemicznie zbliżony do pierwiastków ziem rzadkich, ostatnim zaś jest radjoaktywnie już nieczynny *AcD*, czyli aktyno-ołów *AcD*, albowiem chemicznie jest on identyczny ze zwykłym *Pb*. — Szereg protaktynu jest prawdopodobnie boczną gałęzią szeregu uranowego, wywodzącego się z *UrII* (p. Tab. XXXII). Wszystkich wyróżnionych dotąd pierwiastktów promieniotwórczych oblicza się od 36 do 40.

**3. Chemiczne oddziaływanie ciał promieniotwórczych.** — Ponieważ promienie ciał radjoaktywnych w swych trzech swoistych rodzajach promieniowania unoszą na sobie ogromne ilości energji kinetycznej (p. str. 471 i n.) i promienistej, jest rzeczą zrozumiałą, że muszą one oddziaływać na przebieg zwykłych reakcyj chemicznych, a nawet wywoływać takie reakcje, które pod wpływem innych zwykłych czynników energetycznych nie są do zrealizowania. — Dla przykładu wymienimy ze zwykłych reakcyj: przemiana tlenu $O_2$ na ozon $O_3$, fosforu białego na czerwony, rozkład $H_2O$, rozkład kwasu $HJO_3$ i t. d. — Nadto niezwykle wielka jest możliwość różnych przemian biochemicznych. Stąd właśnie pochodzi doniosłość ciał

**Tabela XXXII. — Szeregi pierwiastków radjoaktywnych.**

| Nazwa i symbol pierwiastka | Rodzaj prom. $\alpha, \beta, \gamma$ | Liczba porz. $Z$ | Ciężar atom. $A$ | Stała rozpadu $\lambda$ | Okres $^1/_2$-zaniku $\tau$ | Zasięg przenikania: $\alpha$-prom. w powietrzu | Zasięg przenikania: $\beta$-prom. w glinie $Al$ | Chemiczny charakter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Szereg Uranu *Ur*** | | | | | | | | |
| *Ur 1* (*Uran*) | $\alpha$ | 92 | 238 | $4{\cdot}4.10^{-18}$ | $5.10^9\,a$ | 2·67 *cm* | — | zwykły *Ur* |
| ↓ *Ur* $X_1$ | $\beta$ | 90 | 234 | $3{\cdot}3.10^{-7}$ | 24·6 *d* | — | 463 $\mu$ | izotop *Th* |
| ↓ *Ur* $X_2$ | $\beta$ | 91 | 234 | $9{\cdot}9.10^{-3}$ | 1·17 *mn* | — | 14 | analog *Ta* |
| ↓ *Ur II* ⟶ *Pa* | $\alpha$ | 92 | 234 | $10^{-14}$ | $2.10^6\,a$ | 3·07 | — | izotop *Ur* |
| ↓ *Ur Y* | $\beta$ | 90 | 230 | $7{\cdot}6.10^{-6}$ | 25·5 *h* | — | 300 | „ *Th* |
| ↓ | | | | | | | | |
| **Szereg Radu *Ra*** | | | | | | | | |
| *Jo* (*Jonjum*) | $\alpha$ | 90 | 230 | $3{\cdot}2.10^{-13}$ | $7.10^4\,a$ | 3·19 *cm* | — | izotop *Th* |
| ↓ *Ra* | $\alpha$ | 88 | 226 | $1{\cdot}3.10^{-11}$ | $1{\cdot}7.10^3\,a$ | 3·39 | 312 $\mu$ | analog *Ba* |
| ↓ *Em Ra* (*Emanacja radu*) | $\alpha$ | 86 | 222 | $2{\cdot}1.10^{-6}$ | 3·85 *d* | 4·12 | — | gaz szlach. |
| ↓ *Ra A* | $\alpha$ | 84 | 218 | $3{\cdot}8.10^{-3}$ | 3·0 *mn* | 4·7 | — | izotop *Po* |
| ↓ *Ra B* | $\beta$ | 82 | 214 | $4{\cdot}3.10^{-4}$ | 26·7 *mn* | — | 13—91 | „ *Pb* |
| ↓ *Ra C* | $\beta$ | 83 | 214 | $5{\cdot}9.10^{-4}$ | 19·7 *mn* | — | 13—53 | „ *Bi* |
| ↓ *Ra C'* | $\alpha$ | 84 | 214 | — | niezm. krótki | 6·97 | — | „ *Po* |
| ↓ *Ra C''* | $\beta$ | 81 | 210 | $8{\cdot}2.10^{-3}$ | 1·4 *mn* | — | 13 | „ *Tl* |
| ↓ *Ra D* | $\beta$ | 82 | 210 | $1{\cdot}3.10^{-9}$ | 16·5 *a* | — | 130 | „ *Pb* |
| ↓ *Ra E* | $\beta$ | 83 | 210 | $1{\cdot}6.10^{-6}$ | 4·98 *d* | — | 43 | „ *Bi* |
| ↓ *Ra F* (*Polon*) | $\alpha$ | 84 | 210 | $5{\cdot}9.10^{-8}$ | 136·0 *d* | 3·72 | — | analog *Te* |
| ↓ *Ra G* | — | 82 | 206 | — | trwały | — | — | *radjo-ołów* |
| **Szereg Protaktynu *Pa*** | | | | | | | | |
| *Pa* (*Protaktyn*) | $\alpha$ | 91 | (230) | $1.10^{-12}$ | $2.10^4\,a$ | 3·67 *cm* | — | analog *Ta* |
| ↓ *Ac* (*Aktyn*) | $\beta$ | 89 | (226) | $1{\cdot}1.10^{-9}$ | 20 *a* | — | — | „ *La* |
| ↓ *Ra Ac* (*Radjoaktyn*) | $\alpha$ | 90 | (226) | $4{\cdot}1.10^{-7}$ | 19·5 *d* | 4·68 | 170 $\mu$ | izotop *Th* |
| ↓ *Ac X* | $\alpha$ | 88 | (222) | $6{\cdot}9.10^{-7}$ | 11·6 *d* | 4·37 | — | „ *Ra* |
| ↓ | | | | | | | | |

**Tabela XXXII.** — (Ciąg dalszy).

| Nazwa i symbol pierwiastka | Rodzaj prom. $\alpha, \beta, \gamma$ | Liczba porz. $Z$ | Ciężar atom. $A$ | Stała rozpadu $\lambda$ | Okres $^1/_2$-zaniku $\tau$ | Zasięg przenikania: $\alpha$-prom. w powietrzu | Zasięg przenikania: $\beta$-prom. w glinie $Al$ | Chemiczny charakter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (Ciąg dalszy) | | | | | | | | |
| *Em Ac* (Emanacja akt.) | $\alpha$ | 86 | (218) | $1{\cdot}8.10^{-1}$ | 3·9 *sek* | 5·79 *cm* | — | gaz szlach. |
| ↓ *Ac A* | $\alpha$ | 84 | (214) | $3{\cdot}5.10^{2}$ | 0·002 *sek* | 6·58 | — | izotop *Po* |
| ↓ *Ac B* | $\beta$ | 82 | (210) | $3{\cdot}2.10^{-4}$ | 36·3 *mn* | — | — | „ *Pb* |
| ↓ *Ac C* | $\alpha, \beta$ | 83 | (210) | $5{\cdot}4.10^{-3}$ | 2·15 *mn* | — | 5·51 | „ *Bi* |
| ↓ *Ac C'* | $\alpha$ | 81 | (210) | — | b. krótki | — | 6·4 | „ *Po* |
| ↓ *Ac C''* | $\beta$ | 81 | (206) | $2{\cdot}5.10^{-3}$ | 4·71 *mn* | — | 29 $\mu$ | „ *Ta* |
| ↓ *Ac D* | — | 82 | (206) | — | trwały | — | — | *akt.-ołów* |
| Szereg Toru *Th* | | | | | | | | |
| *Th* (Tor) | $\alpha$ | 90 | 232 | $1{\cdot}7.10^{-18}$ | $1{\cdot}3.10^{10}$ *a* | 2·90 *cm* | — | zwykły *Th* |
| ↓ *Mesotor I* | $\beta$ | 88 | 228 | $3{\cdot}3.10^{-6}$ | 6·7 *a* | — | — | izotop *Ra* |
| ↓ *Mesotor II* | $\beta$ | 89 | 228 | $3{\cdot}1.10^{-5}$ | 6·2 *h* | — | 20—38 | „ *Ac* |
| ↓ *Radjo-tor* | $\alpha$ | 90 | 228 | $1{\cdot}2.10^{-8}$ | 1·9 *a* | 4·02 | — | „ *Th* |
| ↓ *Th X* | $\alpha$ | 88 | 224 | $2{\cdot}1.10^{-6}$ | 3·7 *d* | 4·35 | — | „ *Ra* |
| ↓ *Em Th* (Emanacja toru) | $\alpha$ | 86 | 220 | $1{\cdot}3.10^{-2}$ | 5·45 *sek* | 5·06 | — | gaz szlach. |
| ↓ *Th A* | $\alpha$ | 84 | 216 | 5·0 | 0·14 *sek* | 5·68 | — | izotop *Po* |
| ↓ *Th B* | $\beta$ | 82 | 212 | $1{\cdot}8.10^{-5}$ | 10·6 *h* | — | 110 $\mu$ | „ *Pb* |
| ↓ *Th C* | $\alpha, \beta$ | 83 | 212 | $1{\cdot}9.10^{-4}$ | 60·8 *mn* | 4·79 | 13·5 | „ *Bi* |
| ↓ *Th C'* | $\alpha$ | 84 | 212 | — | b. krótki | 8·62 | — | „ *Po* |
| ↓ *Th C''* | $\beta$ | 81 | 208 | $3{\cdot}8.10^{-3}$ | 3·1 *mn* | — | 21·5 | „ *Tl* |
| ↓ *Th D* | — | 82 | 208 | — | trwały | — | — | *toro-ołów* |
| Pierwiastki oddzielnie stojące | | | | | | | | |
| *K* | $\beta$ | 19 | 39·15 | — | — | — | 30 | potas *K* |
| *Rb* | $\beta$ | 37 | 85·5 | — | — | — | 300 | rubid *Rb* |

*Objaśnienie:* *a* — lata; *h* — godziny: *mn* — minuty: *sek* — sekundy.

promieniotwórczych w lecznictwie (leczenie złośliwych nowotworów, wpływ na przemianę materji i t. d.). — Wreszcie tu zaliczyć należy, dokonany przez *Rutherforda* i *Chadwicka* (1919 r.) rozkład pojedyńczych atomów trwałych pierwiastków, jako to np. *Li*, *Be*, *B*, *N*, *F*, *Ne*, *Na*, *Mg*, *Al* i wielu innych, przez ich zbombardowanie $\alpha$-cząstkami. Jest to jeden z najdonioślejszych faktów doby ostatniej, stwierdzający doświadczalnie skądinąd wyprowadzony obraz wewnętrznej budowy atomów, jako mikrokosmosów, złożonych według *Rutherforda* i *Bohra* z centralnego jądra i dokoła niego krążących elektronów (p. str. 505 i n.).

---

XXXVII.

# Zjawiska izotopji. — Izotopy a układ perjodyczny.

## 1. Odmiany ołowiu.

Wiemy już, że każdy z trzech szeregów radjopierwiastków w genetycznych swych przemianach kończy się członem radjoaktywnie obojętnym, wykazującym pod względem chemicznym identyczne własności z ołowiem. Tym końcowym członom szeregów radjoaktywnych nadano następujące miana i symbole: radjo-ołów *RaG*, aktyno-ołów *AcD*, toro-ołów *ThD*. — Zachodzi pytanie, jakie są ciężary atomowe tych trzech rodzajów ołowiu? Pytanie to rozwiązać można w dwojaki sposób: — 1) teoretycznie, wychodząc z teorji radjoaktywnego rozpadu, — 2) doświadczalnie — zapomocą zwykłych metod analizy chemicznej.

1. *Wywód teoretyczny.* — Każdy człon w genetycznym szeregu radjoelementów, jeśli wypromieniowuje $\alpha$-cząstki, tj. atomy *He*, musi wytwarzać człon następny o ciężarze atomowym mniejszym o ciężar atomu helu, tj. o 4 jednostki. Jeśli więc rad, którego ciężar atomowy wyznaczony został doświadczalnie, ma $Ra = 226$, to powstała zeń emanacja radowa musi mieć $Em = 226 - 4 = 222$. — Znając przeto dla każdego z członków genetycznego szeregu radjopierwiastków jego rodzaj promieniowania (p. Tab. XXXII), możemy odrazu obliczyć jego ciężar atomowy. W tym celu, wychodząc np. z *Ra*, lub *Ur* — w szeregu uranowym, a z *Th* — w szeregu torowym, znajdujemy:

Radjo-ołów: $RaG = Ra - 5\,He = 226 - 5 \times 4 = 206$
albo: $RaG = Ur - 8\,He = 238 - 8 \times 4 = 206$
Toro-ołów: $ThD = Th - 6\,He = 232 - 6 \times 4 = 208$.

Tą metodą postępowania obliczone są ciężary atomowe we wszystkich tych przypadkach, gdzie zwykłe metody doświadczalne nie mogły mieć zastosowania ze względu na znikomo małą ilość ciała radjoaktywnego.

2. *Oznaczenie doświadczalne.* — Ponieważ ilości ołowiu, wytwarzającego się w chemicznie spreparowanych połączeniach uranowych lub torowych, mogą w nich być obecne tylko w znikomo małym stosunku, niedostępnym do ilościowego wydzielania, przeto należało użyć do tego celu naturalnych minerałów uranowych lub torowych, zawierających zawsze obok uranu, wzgl. toru, znaczniejsze ilości ołowiu. Wnosić bowiem należy, że ołów, zawarty w tych związkach naturalnych, jest pochodzenia radjoaktywnego, i w szczególności, że w minerałach uranowych wytworzył się on w miljonowych okresach lat drogą radjoaktywnych przemian z *Ur*, w torowych zaś analogicznie z *Th* *).

Przeprowadzone niezwykle dokładne wagowe określenia ciężarów atomowych ołowiu, pochodzącego z różnych uranowych i torowych minerałów *(Honigschmidt, Richards)*, wykazały, że ołów z minerałów uranowych ma $Pb = 206 \cdot 5$, zaś ołów z minerałów torowych ma $Pb = 207 \cdot 9$. — Wynik ten jest w zupełnie dostatecznej zgodności z powyższym teoretycznym wywodem. Stwierdza on bez zastrzeżeń, że radjoaktywnie odmiennego pochodzenia gatunki ołowiu: radjo-ołów *RaG* i toro-ołów *ThD* mają odmienne ciężary atomowe.

Oba te gatunki ołowiu nie wykazują atoli najmniejszej różnicy w swych własnościach, zachowują się tak, jak zwykły ołów, którego ciężar atomowy z największą dokładnością oznaczono jako równy $Pb = 207 \cdot 2$. Jedyną więc różnicą obu tych ołowiów, tj. radjo-ołowiu i toro-ołowiu jest ich odmienna masa atomowa. Gdyby oba te gatunki ołowiu radjoaktywnego pochodzenia zmieszane zostały z sobą, np. w stosunku 1 : 1, żadnemi środkami analizy chemicznej niepodobna byłoby oddzielić je od siebie, a określony z materjału takiej mieszaniny ciężar atomowy ołowiu wypadłby równy: $Pb = {}^1/_2 (206 \cdot 5 + 207 \cdot 9) = 207 \cdot 2$, tj. taki właśnie, jaki ma zwykły ołów.

Z powyższego wynika niezwykle doniosły wniosek, podważający dotychczasowe nasze pojęcie o ciężarze atomowym, jako zasadniczej własności, z której wynikać miały wszystkie inne cechy pierwiastków (założenie układu perjodycznego). Jeśli bowiem okaże się, że powyższy fakt, stwierdzony dla ołowiu, nie jest odosobniony, jeśli więc i dla innych pierwiastków będzie wykazane, że są one złożone z atomów

---

*) Wychodząc z powyższego założenia, można nawet w przybliżeniu obliczyć wiek skały, z której dany minerał pochodzi, a mianowicie na podstawie prawa radjoaktywnej równowagi (p. str. 480), z ustalonego drogą analizy chemicznej stosunku: $Ur : Pb$, albo $Th : Pb$, oraz ze znanego skądinąd okresu $\tau$ zaniku *Ur*, wzgl. *Th*. — Okazało się, że wiek formacyj geologicznych, tą drogą wyznaczony, sięga np. dla epoki trzeciorzędowej 20 miljonów lat, a dla najstarszych skał dochodzi do 2000 miljonów lat! — Obliczenie takie można również oprzeć na zawartości *He* w minerale geologicznie znanego pochodzenia. Jest to bodaj jedyna dziś metoda, którą z pewnem prawdopodobieństwem można w przybliżeniu określić wiek epok geologicznych.

o różnej masie, wtedy w konsekwencji trzeba będzie dotychczas obowiązujący pogląd na ciężar atomowy jako zasadniczą cechę pierwiastka — zmienić, a system Mendelejewa oprzeć na zgoła innej niż ciężar atomowy podstawie. Jak się to stało, zobaczymy z treści następnych rozdziałów.

## 2. Izotopja radjopierwiastków.

W poprzedzającym ustępie była mowa o tem, że ciężary atomowe radjoaktywnych pierwiastków, w przypadkach gdy ilości ich były niedostępne do bezpośredniego oznaczenia, obliczone zostały z zasady radjoaktywnego rozpadu (p. str. 484). Wyniki tej metody są zupełnie pewne, jak to stwierdzają pomiary z odmianami ołowiu. Z przeglądu liczb, wyrażających te ciężary (p. Tab. XXXII, kolum. *A*):

Widzimy najpierw, że dla 36-ciu pierwiastków, zawartych w genetycznych szeregach *Ur*, *Pa* i *Th*, mamy tylko liczby, zawierające się pomiędzy ciężarami 206 i 238, a więc ciężarami atomowemi ołowiu *Pb* = 206 i uranu = 238. Tylko nieliczne z tych pierwiastków wchodzą swemi własnościami chemicznemi odrazu w wolne miejsce układu perjodycznego, są to: polon *Po* = 210, emanacja radowa *EmRa* czyli *Nt* = 222, rad *Ra* = 226, aktyn *Ac* = 226, tor *Th* = 232, protaktyn *Pa* = 230 i uran *Ur* = 238. Zachodzi pytanie, gdzie jest miejsce dla ogromnej większości pozostałych?

*Izobary.* — Dalej stwierdzamy, że na jeden i ten sam ciężar atomowy przypada kilka lub nawet większa ilość pierwiastków różnych. Np. ten sam ciężar atomowy *A* = 222 mają: emanacja radu *RaEm* i aktyn *AcX*. — Ciężar 210 odpowiada conajmniej aż 5 różnym pierwiastkom: *RaD*, *RaE*, *RaF*, *AcB* i *AcC* i t. d.

Stąd wnioskujemy, że muszą istnieć pierwiastki radjoaktywne, a więc gatunki materji prostej, o zasadniczo odmiennych własnościach, lecz o tych samych ciężarach atomowych. — Są to „izobary“ (grec. βαρύς = ciężki, ἴσος = równy).

*Izotopy.* — Wreszcie, wracając do kwestji różnych odmian ołowiu, pytamy, czy wśród powyższej liczby 36 pierwiastków radjoaktywnych niema więcej takich, których własności chemiczne byłyby, podobnie jak dla odmian ołowiu, identyczne, a ciężary atomowe różne? Pytanie to rozstrzyga również doświadczenie. Stwierdzono napewno, że pośród radjopierwiastków jest znaczna ilość takich, których żadnemi środkami niepodobna oddzielić od siebie, ani też wyróżnić chemicznie od kilku identycznych z niemi pierwiastków nieaktywnych. Fakt ten podkreślaliśmy kilkakrotnie już poprzednio, przy opisie szeregów uranu i toru (p. str. 481). Weźmijmy przykład. W roztworach wodnych emanacji radowej znajduje się zawsze *RaD*. Za dodaniem jakiejkolwiek rozpuszczalnej soli ołowiu, np. $PbCl_2$

i nastąpnem strąceniu ołowiu w postaci np. $PbSO_4$ — z osadem tym opada *RaD*, co stwierdza niezbicie pomiar cech radjoaktywnych tego osadu. Żadnemi jednak środkami niepodobna *RaD* w tym osadzie oddzielić od zwykłego *Pb*. A więc *RaD* jest chemicznie identyczny z ołowiem, stanowi jego radjoaktywną odmianę, mimo że ciężar atomowy *RaD* = 210, a ołowiu *Pb* = 207. Tych radjoaktywnych odmian ołowiu jest jeszcze więcej, z poprzednio opisanemi (str. 484) razem siedem, a mianowicie o ciężarach atomowych: 206, 208, 210, 212, 214 (p. n. Tab. XXXIII). — Podobnie rzecz się ma z innemi radjopierwiastkami, np. temi, które są chemicznie identyczne z *Bi* lub *Th*.

Z powyższego wynika, że ze zwykłym *Pb* jest identyczna chemicznie cała grupa siedmiu radjopierwiastków. Podobnie rzecz się ma z *Bi* i z *Th* i t. d. — Grupy takie są to „plejady“, składniki tych plejad to — izotopy. Nazwa „izotop“ — nadana przez *Soddy'ego* — tłumaczy się tem, że każdej takiej „plejadzie“ pierwiastków przypada jedno tylko miejsce w układzie perjodycznym, a więc każdy składnik jednej takiej plejady zajmuje to samo miejsce (grec. τόπος = położenie w układzie).

Reasumując powyższe rozważania, dochodzimy do następującej definicji izotopów:

*Izotopy są to takie gatunki radjoaktywnej materji prostej, które, różniąc się od siebie: — cechami radjoaktywnemi, — ciężarami atomowemi, — posiadają te same własności chemiczne.*

Definicja ta nie jest jednak wystarczająca, gdyż okazuje się, że i większość własności fizycznych, jak np. objętość atomowa, potencjał elektrochemiczny, widma emisyjne zwykłe i rentgenowskie (p. str. 494 i n.) i t. d. są dla danej plejady izotopów — identyczne. — Natomiast wszystkie te własności fizyczne, które zależą od masy atomu, muszą być i są w rzeczywistości dla danej plejady izotopów — odmienne, a więc różne są np. ich ciężary właściwe, szybkości kinetyczne ich drobin, szybkości dyfuzji, parowania i t. d.

## 3. Prawa przesunięć.

Jeśli dana plejada izotopów posiada identyczne własności chemiczne, to jak zaznaczyliśmy poprzednio, musi ona zajmować jako całość to samo miejsce w układzie perjodycznym. *Fajans* i *Soddy* (1913 r.) wykryli niezmiernie prostą prawidłowość, na mocy której z rodzaju promieniowania danego radjopierwiastka można zgóry określić jego chemiczną naturę i oznaczyć jego położenie w systemie perjodycznym.

Każdy radjopierwiastek, promieniując, wysyła $\alpha$-promienie, czyli jony helu $He^{\bullet\bullet}$, albo $\beta$-promienie, tj. $\ominus$ elektrony ujemne. Promienie $\gamma$- są zawsze zrodzone uderzeniami wolnych elektronów (p. w. str. 473). Prawidłowość, o której tu mowa, streszcza się następująco:

1) Po każdym częściowym rozpadzie radjopierwiastka, związanym z wyrzuceniem $\alpha$-promieni, czyli zmniejszeniem masy jego o masę atomu helowego ($He = 4$), powstaje nowy pierwiastek, którego położenie w perjodycznym układzie względem pierwiastka macierzystego przesuwa się o dwie grupy wstecz.

2) Po każdej przemianie, związanej z oddaniem $\beta$-promieni, powstający nowy pierwiastek przechodzi w stosunku do macierzystego w układzie o jedną tylko grupę naprzód.

Prawa te przyjęto nazywać w skróceniu „prawami przesunięć“. Jeśli wszystkie znane dotąd pierwiastki, objęte systemem perjodycznym, opatrzymy kolejno po sobie następującemi liczbami, czyli ich liczbami porządkowemi $Z$, co jak zobaczymy następnie, ma głębsze znaczenie (p. str. 504), to powyższe prawa przesunięć możemy razem sformułować tak:

*Z przemianami $\alpha$ związany jest zawsze spadek liczby porządkowej Z pierwiastka o 2 jednostki, z przemianami zaś $\beta$ złączona jest podwyżka tej liczby o 1 jednostkę.*

W myśl tych praw, położenie każdego z członów genetycznego szeregu radjopierwiastków stało się odrazu dokładnie ustalone. Np. dla szeregu *Th* obliczamy następujące (wypisane u dołu) liczby porządkowe $Z$:

| $\alpha$ | $\beta$ | $\beta\gamma$ | $\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ | $\beta\gamma$ | $\beta$ | $\alpha$ | (nieczynny) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Th* | *MsThI* | *MsThII* | *RaTh* | *ThX* | *ThEm* | *ThA* | *ThB* | *ThC* | *ThC'* | *ThD* |
| 90 | 88 | 89 | 90 | 88 | 86 | 84 | 82 | ~~83~~ | 84 | 82 |

Następująca Tab. XXXIII podaje położenie wszystkich radjopierwiastków w systemie perjodycznym. W ten więc sposób rozwiązana została kwestja, czy perjodyczny system pierwiastków pomieścić w sobie może aż 36 pierwiastków radjoaktywnych i jakie jest położenie każdego z tych pierwiastków w układzie.

## 4. Izotopja pierwiastków zwykłych.

**I. Rozważanie ogólne.** — Zjawisko izotopji wykryte zostało, jak widzieliśmy, na pierwiastkach radjoaktywnych i okazało się, że obejmuje ono wszystkie radjopierwiastki. Zachodzi pytanie, czy zjawisko to jest powszechne, tj. czy izotopja występuje również u pierwiastków zwykłych. Odpowiedź na to pytanie dać może jedynie eksperyment. Należy więc stwierdzić doświadczalnie, czy istnieje różnica w ciężarach poszczególnych atomów choćby dla jednego pierwiastka, podobnie jak to stwierdzono dla radjo-ołowiu *RaG* i toro-ołowiu *ThD*.

**Tab. XXXIII. — Izotopy pierwiastków radjoaktywnych.**

| Grupa układu | Liczba porząd. | Typ chem. | Plejady izotopów i ich ciężary atomowe |
|---|---|---|---|
| III *b* | 81 | *Tal* | *Tl* 204 — *AcC''* 206 — *ThC''* 208 — *RaC''* 210 |
| IV | 82 | *Ołów* | *Pb* 207 — *RaG* 206 — *AcD* 206 — *ThD* 208 — *RaD* 210 — *AcB* 210 — *ThB* 212 — *RaB* 214 |
| V | 83 | *Bizmut* | *Bi* 209 — *RaE* 210 — *AcC* 210 — *ThC* 212 — *RaC* 214 |
| VI | 84 | *Polon* | *Po* 210 — *AcC'* 210 — *ThC'* 212 — *RaC'* 214 — *AcA* 214 — *ThA* 216 — *RaA* 218 |
| VII | 85 | — | |
| 0 | 86 | *Niton* (*Emanacja*) | *RaEm* 222 — *AcEm* 218 — *ThEm* 220 |
| I | 87 | — | |
| II | 88 | *Rad* | *Ra* 226 — *AcX* 222 — *ThX* 224 — *MsTh*$_1$ 228 |
| III | 89 | *Aktyn* | *Ac* 226 — *MsTh*$_2$ 228 |
| IV | 90 | *Tor* | *Th* 232 — *RaAc* 226 — *RaTh* 228 — *Jo* 230 — *UrX*$_1$ 234 — *UrY* 230 |
| V *a* | 91 | *Prot-aktyn* | *Pa* 230 — *UrX*$_2$ 234 |
| VI *a* | 92 | *Uran* | *Ur*$_1$ 238 — *Ur*$_2$ 234 |

Dotychczasowe pomiary ciężarów atomowych zwykłych pierwiastków, przeprowadzone z dokładnością do drugiego miejsca dziesiętnego nie wykazały tego. — Np. chlor, bez względu na pochodzenie, zarówno w najrozmaitszych swych połączeniach, jako też w stanie wolnym, wykazywał zawsze ten sam ciężar atomowy: $Cl = 35{\cdot}46$. — Tak samo i wszystkie inne pierwiastki. — Wszystkie jednak dotychczasowe oznaczenia ciężarów atomowych opierały się na metodach pomiaru wagowego, a więc na operacjach, które wymagały ilości materjału, umożliwiające dokładne odważenie, choćby to były tylko setne części grama. Lecz w tych setnych częściach grama materjału bytują tryljony poszczególnych atomów, jak świadczy ilość pojedynczych drobin, wyznaczona liczbą *Avogadry*: $A = 6{\cdot}06.10^{23}$ w 1 *gr. drob.* — Być jednak może, że w tej jednorodnej chemicznie masie, złożonej z tak ogromnej ilości poszczególnych atomów jednego i tego samego pierwiastka, są atomy o większych i mniejszych ciężarach. W takim razie otrzymana z pomiaru liczba ciężaru atomowego będzie przeciętna, tj. wypadkowa z ciężarów poszczególnych atomów. Należało więc wykryć metodę, która pozwalałaby te chemicznie identyczne, lecz przypuszczalnie różniące się od siebie ciężarem atomy —

zróżnicować, względnie rozdzielić. Okazało się, że można to osiągnąć, i to kilkoma metodami. Są to metody fizyczne, oparte wyłącznie na różnicy w masie pojedyńczych atomów.

**2. Metoda Astona.** — Najbardziej ogólną i doniosłą w wynikach jest metoda, oparta na pomiarze masy cząstek, tworzących promienie anodowe. Wykrył je i opracował *Aston* (1920 r.). Skonstruowany przez niego do tego przyrząd nosi nazwę spektrografu masy. — Metoda Astona polega na następującej zasadzie. W rurce próżniowej Crookesa, jak na rys. 125, wypełnionej badanym gazem o odpowiednim rozrzedzeniu, np. *Ne*, *Cl* i t. d., powstają przez wyładowania elektryczne promienie kanalikowe (p. w. str. 470), które są tu dodatniemi jonami, wytworzonemi z atomów danego gazu. — Odpowiednio silne pole magnetyczne lub elektrostatyczne, ustawione prostopadle do kierunku drogi tych promieni, a więc na powyższym rysunku obejmujące przestrzeń rurki ztyłu za katodą, spowodować musi skrzywienie drogi tych promieni. Wielkość obserwowanego odchylenia tej drogi mierzy się przesunięciem obrazu, wytworzonego na płytce fotograficznej, ustawionej prostopadle do osi rurki. Odchylenie to dla pól tego samego natężenia będzie zależeć: — 1) od szybkości $u$ ruchu pędzącego jonu, — 2) od stosunku jego naboju $e$ do masy $m$, tj. od $e/m$, a więc — ceteris paribus — od masy $m$ atomu, tworzącego dany promień. — A ponieważ masa ta $m$, w przypadku istnienia izotopów dla danego pierwiastka, jest różna dla różnych jego atomów, przeto spektrograf masy okazać musi różnice w odchyleniach. Tych różnych odchyleń będzie tyle, ile dany pierwiastek ma izotopów. Tak jest w istocie.

W ten sposób po raz pierwszy stwierdzone zostało przewidziane zjawisko izotopji dla pierwiastków zwykłych, w ten też sposób odkryta została ogólna metoda rozdziału izotopów, albowiem powyższa zasada ich rozdziału przy odpowiedniej zmianie warunków daje się zastosować także do pierwiastków niegazowych, np. potasowców, wapniowców i t. d.

**3. Inne metody rozdziału izotopów.** — Metoda Astona pozwala na rozróżnienie izotopów z ilością materjału niedostępną już do bezpośredniego zmierzenia drogą wagową, przytem czyni to w sposób najbardziej ogólny, a nadto dostatecznie dokładny. Inne metody są mniej dokładne, mimo że pozwalają na operowanie ilościami ważkiemi. — Tu należą metody rozdziału izotopów, oparte na szybkości dyfuzyj, szybkości parowania, tj. na takich zjawiskach fizycznych, w których masa poszczególnych cząstek, tworzących badaną mieszaninę, jest dla danego zjawiska miarodajna (p. w. str. 487). Stąd wychodząc, zdołał *Hevesy* zapomocą frakcjonowanej dystylacji w próżni rozdzielić częściowo izotopy rtęci *Hg* i jeszcze kilka innych pierwiastków.

Załączona Tab. XXXIV zawiera porządkowe zestawienie pierwiastków zwykłych z podaniem w kolumnie ostatniej ilości i rodzaju izotopów, stwierdzonych dla danego pierwiastka. Widzimy z tablicy tej najpierw, że zjawisko izotopji jest tu, podobnie jak u pierwiastków radjoaktywnych, bardzo pospolite, przyczem liczba izotopów może być rozmaita. — Tak np. *Mg* ma 3 izotopy: $Mg_{24}$, $Mg_{25}$, $Mg_{26}$, natomiast plejadę selenu *Se* składa 6 izotopów: $Se_{80}$, $Se_{78}$, $Se_{76}$, $Se_{82}$, $Se_{77}$, $Se_{74}$, przyczem rodzaje izotopów, tworzących daną plejadę, podane są w porządku zmniejszającej się ilości danego gatunku atomowego w naturalnej ich mieszaninie. — Z ciężarów atomowych poszczególnych izotopów i ich ilościowego stosunku w materjale, tworzącym dany pierwiastek, wynika wypadkowa liczba na ciężar atomowy danej naturalnej mieszaniny izotopów, czyli oznaczony zwykłemi metodami ciężar atomowy pierwiastka. Stąd oczywista, że chociaż ciężar atomowy poszczególnych izotopów wyraża się zawsze liczbami całkowitemi (p. Tab. str. 492), ciężar wypadkowy danej mieszaniny atomów tego samego pierwiastka wypaść może i w rzeczywistości wypada często w liczbach niecałkowitych, jak to ma miejsce np. w powyższych przypadkach: $Mg = 24 \cdot 32$, $Se = 79 \cdot 2$. Natomiast pierwiastki, nie wykazujące zjawiska izotopji, a więc złożone z atomów tej samej masy, których zresztą jest stosunkowo mniej, jak np: $He = 4$, $B = 9$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$, $S = 32$ i t. d. — muszą mieć i w rzeczywistości mają zawsze ciężary atomowe całkowite, albo bardzo do liczb całkowitych zbliżone.

Z powyższego wynika bezpośrednio następujący doniosły wniosek: proste gatunki materji, czyli pierwiastki, tak jak one występują w naturze w stanie wolnym lub w najrozmaitszych swych połączeniach, w większości przypadków nie są pierwiastkami „czystemi“, lecz zbiorowiskiem izotopów, czyli mieszaniną.

Rozróżniać więc musimy: „*pierwiastki czyste*“, złożone z jednego tylko izotopu, oraz „*pierwiastki mieszane*“ — złożone z dwu albo i większej ilości izotopów. A więc zwykłe ciężary atomowe są to najczęściej ciężary wypadkowe mieszaniny kilku izotopów danego pierwiastka.

## 5. Izotopy a układ perjodyczny.

Przez odkrycie zjawiska izotopji jako cechy ogólnej i zasadniczej dla wszystkich pierwiastków (zwykłych i radjoaktywnych), rozwiązane zostały następujące zasadnicze kwestje, dotyczące układu perjodycznego (p. w. str. 464).

1. Sprzeczności, która występuje dla kilku pierwiastków co do ich wzajemnego położenia w układzie, w istocie niema. Weźmijmy dla przykładu argon $Ar = 39 \cdot 88$ i potas $K = 39 \cdot 1$. Pierwszy, choć cięższy, stoi w układzie przed lżejszym od niego potasem, bo tego wymaga całość cech chemicznych obu tych pierwiastków. Lecz za-

## Tab. XXXIV. — Izotopy pierwiastków zwykłych.

| $Z$ | Pierwiastek | Symbol | $A$ | Izotopy | $Z$ | Pierwiastek | Symbol | $A$ | Izotopy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | *Wodór* | *H* | 1·008 | $H_1$ | 25 | *Mangan* | *Mn* | 54·93 | $Mn_{55}$ |
| 2 | *Hel* | *He* | 4·00 | $He_4$ | 26 | *Żelazo* | *Fe* | 55·84 | $Fe_{56}$, $Fe_{54}$ |
| 3 | *Lit* | *Li* | 6·94 | $Li_7$, $Li_6$ | 27 | *Kobalt* | *Co* | 58·97 | $Co_{59}$ |
| 4 | *Beryl* | *Be* | 9·02 | $Be_9$ | 28 | *Nikiel* | *Ni* | 58·68 | $Ni_{58}$ $Ni_{60}$ |
| 5 | *Bor* | *B* | 10·82 | $B_{11}$, $B_{10}$ | 29 | *Miedź* | *Cu* | 63·57 | $Cu_{63}$, $Cu_{65}$ |
| 6 | *Węgiel* | *C* | 12·00 | $C_{12}$ | 30 | *Cynk* | *Zn* | 65·37 | $Zn_{64}$, $Zn_{66}$, $Zn_{68}$, $Zn_{67}$, $Zn_{70}$ |
| 7 | *Azot* | *N* | 14·008 | $N_{14}$ | 31 | *Galjum* | *Ga* | 69·72 | $Ga_{69}$, $Ga_{71}$ |
| 8 | *Tlen* | *O* | 16·00 | $O_{16}$ | 32 | *Germanjum* | *Ge* | 72·6 | $Ge_{74}$, $Ge_{72}$, $Ge_{70}$, $Ge_{73}$, $Ge_{75}$ |
| 9 | *Fluor* | *F* | 19·00 | $F_{19}$ | 33 | *Arsen* | *As* | 74·96 | $As_{75}$ |
| 10 | *Neon* | *Ne* | 20·2 | $Ne_{20}$, $Ne_{22}$, $(Ne_{21})$ | 34 | *Selen* | *Se* | 79·2 | $Se_{80}$, $Se_{78}$, $Se_{76}$, $Se_{82}$, $Se_{77}$, $Se_{74}$ |
| 11 | *Sód* | *Na* | 23·00 | $Na_{23}$ | 35 | *Brom* | *Br* | 79·92 | $Br_{79}$, $Br_{81}$ |
| 12 | *Magnez* | *Mg* | 24·32 | $Mg_{24}$, $Mg_{25}$ $Mg_{26}$ | 36 | *Krypton* | *Kr* | 82·9 | $Kr_{84}$, $Kr_{86}$, $Kr_{82}$, $Kr_{83}$, [$Kr_{80}$, $Kr_{78}$ |
| 13 | *Glin* | *Al* | 26·97 | $Al_{27}$ | | | | | |
| 14 | *Krzem* | *Si* | 28·06 | $Si_{28}$, $Si_{29}$, $Si_{30}$ | 37 | *Rubid* | *Rb* | 85·5 | $Rb_{85}$, $Rb_{87}$ |
| 15 | *Fosfor* | *P* | 31·04 | $P_{31}$ | 38 | *Stront* | *Sr* | 87·6 | $Sr_{88}$, $Sr_{86}$ |
| 16 | *Siarka* | *S* | 32·07 | $S_{32}$ | 47 | *Srebro* | *Ag* | 107·88 | $Ag_{107}$, $Ag_{109}$ |
| 17 | *Chlor* | *Cl* | 35·46 | $Cl_{35}$, $Cl_{37}$ | 50 | *Cyna* | *Sn* | 118·7 | $Sn_{120}$, $Sn_{118}$, $Sn_{116}$, $Sn_{124}$, [$Sn_{119}$, $Sn_{117}$, $Sn_{122}$ |
| 18 | *Argon* | *Ar* | 39·90 | $Ar_{40}$, $Ar_{36}$ | | | | | |
| 19 | *Potas* | *K* | 39·10 | $K_{39}$, $K_{41}$ | 51 | *Antymon* | *Sb* | 121·8 | $Sb_{121}$, $Sb_{123}$ |
| 20 | *Wapń* | *Ca* | 40·07 | $Ca_{40}$, $Ca_{44}$ | 53 | *Jod* | *J* | 126·92 | $J_{127}$ |
| 21 | *Skand* | *Sc* | 45·10 | $Sc_{45}$ | 54 | *Ksenon* | *Xe* | 130·2 | $Xe_{129}$, $Xe_{132}$, $Xe_{131}$, $Xe_{134}$, [$Xe_{136}$, $Xe_{128}$, $Xe_{130}$ |
| 22 | *Tytan* | *Ti* | 47·9 | $Si_{48}$, $(Ti_{50})$ | | | | | |
| 23 | *Wanad* | *V* | 51·0 | $V_{51}$ | 80 | *Rtęć* | *Hg* | 200·6 | $Hg_{202}$, $Hg_{200}$, $Hg_{199}$, $Hg_{198}$, [$Hg_{201}$, $Hg_{204}$ |
| 24 | *Chrom* | *Cr* | 52·01 | $Cr_{52}$ | | | | | |

*Uwaga:* W tablicy tej oznaczają: $Z$ — liczba porządkowa, $A$ — ciężar atomowy.

równo $Ar$ jak i $K$ jest właściwie mieszaniną izotopów, a mianowicie argon $Ar = xA_{40} + yA_{36}$, potas zaś $K = xK_{39} + yK_{41}$, przyczem dla argonu przeważa składnik $A_{40}$, a dla potasu $K_{39}$. Nic więc dziwnego, że wypadkowa wartość dla $A$ jest 40, a dla $K$ bliska 39. — Niewytłumaczona jest natomiast przyczyna — tu jak i w innych przypadkach — która powoduje to wzajemne ustosunkowanie ilości $(x, y, z \ldots)$ różnych izotopów w naturalnej mieszaninie danego pierwiastka.

2. Usunięta została wątpliwość, dlaczego ciężary atomowe większości wypadków występują w liczbach niecałkowitych, a przez to odżyło na nowo zasadnicze założenie o genetycznem pochodzeniu wszystkich pierwiastków od jednego wspólnego „p r a p i e r w i a s t k a“ (hipoteza *Prouta*), którym ma być wodór. W samej rzeczy, biorąc pod uwagę wyłącznie tylko ciężary atomowe tych pierwiastków, które izotopów nie mają, tj. pierwiastki „czyste“, np. *He*, *Be*, *C*, *O* i t. d., a także ciężary atomowe odrębnych izotopów jednego i tego samego pierwiastka, np. *Hg*, *Ra* i t. d. (p. Tab. XXXIV), nie spotkamy tu liczb innych, jak całkowite, a więc zawsze wielokrotności atomu $H = 1$ *).

3. Ponieważ izotopy tego samego pierwiastka różnią się ciężarami, a różnice te wynoszą kilka i niekiedy więcej jednostek, np. izotopy *Pb* od 206 do 214, *Hg* od 198 do 204 i t. d., a nadto przy radjoaktywnych przemianach, gdzie ma miejsce wyłącznie $\beta$ — promieniowanie, powstają nowe pierwiastki o ciężarze atomowym tej samej wielkości, co pierwiastek macierzysty (p. Tab. XXXII str. 482), tj. izobary — przeto widoczna, że ciężar atomowy nie może być nadal uważany za podstawową wielkość, charakteryzującą dany prosty gatunek materji. Wielkość ta nie może leżeć w osnowie perjodycznej zmienności cech pierwiastków, jak to zakłada układ Mendelejewa. Tą zasadniczą cechą musi być jakaś inna wspólna wszystkim pierwiastkom własność (wielkość). Jest nią — „l i c z b a p o r z ą d k o w a“ (p. str. 499, 504 i d. i Rozdział XXXIX), wyrażająca w i e l k o ś ć d o d a t n i e g o e l e k t r y c z n e g o ł a d u n k u j ą d r a a t o m o w e g o.

---

*) W rzeczywistości wodór ma najdokładniej stwierdzony ciężar atomowy, nieco różny od jednostki (p. w. str. 145), a mianowicie $H = 1 \cdot 008$. czyli że w myśl powyższej hipotezy *(Prouta)*, atom helu miałby $He = H \times 4 = 4 \cdot 032$, a nie $He = 4$, jak jest w istocie. — Bliższe jednak rozważanie (p. n. str. 512) na temat powstawania masy atomowej różnych pierwiastków z jonów: $H^{\cdot}$, $He^{\cdot\cdot}$ i elektronów $\ominus$ — sprzeczności te usuwa (*Einstein*).

XXXVIII.

# Widma rentgenowskie.

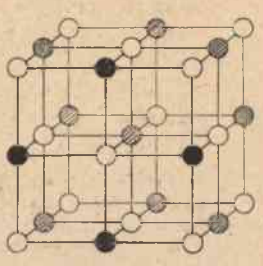
**I. Wytwarzanie widm rentgenowskich.** — *1. Rozważania wstępne.* — Już poprzednio, w ustępach o promieniach Roentgena (p. str. 470) i promieniach $\gamma$ (p. str. 473) wyjaśniona była wspólność istotna obu tych rodzajów promieniowania, oraz wykazane zostało, że przyczyną ich zróżnicowania jest tylko odmienna długość fal. Promienie Roentgena mają fale o długości w granicach $\lambda = 10^{-8}$—$10^{-7}$ *cm*, zaś $\gamma$-promienie ok. $\lambda = 10^{-9}$ — $10^{-8}$ *cm*. — W związku z tem pozostaje ich przenikliwość, tj. zdolność przenikania przez materjalne zapory, np. folję z ołowiu, cyny lub glinu i t. d. Im fale te są krótsze, tem przenikliwość ich jest większa, tem są one „twardsze“. Zarówno promienie Roentgena, jak i promienie $\gamma$ mają to samo źródło powstawania, są one wywołane bombardowaniem jakiejkolwiek materjalnej przeszkody promieniami $\beta$, tj. wolnemi elektronami. Jeśli więc na drodze wyrzucanego przez katodę w rurce próżniowej strumienia elektronów ustawiona zostanie zapora (antykatoda, p. Rys. 125 str. 469), toz materjału tej zapory wypromieniowują fale rentgenowskie. Okazało się przytem, że między ciężarem atomowym pierwiastka, wysyłającego te promienie, a długością ich fali istnieje pewien związek. — Związek ten jest bardzo prosty, a treść jego podaje prawo *Moseleya* (p. n. str. 499).

Dokładne scharakteryzowanie promieni Roentgena, wysyłanych przez dany pierwiastek, polegać więc musi na określeniu ich składu, tj. na określeniu długości fal, które ten pierwiastek emituje. Uskutecznić to można, podobnie jak dla promieni świetlnych, przez pomiar odchylenia promieni przy ich uginaniu się. — Uginanie się światła występuje, jak wiadomo wtedy, gdy fala elektromagnetyczna przechodzi przez wąskie szczeliny. Wielkość obserwowanego odchylenia przechodzącego przez siatkę promienia od drogi prostej zależy od długości fali $\lambda$ i od szerokości szczeliny $d$. Dla zwykłego światła szerokość ta nie może jednak przewyższać długości fali więcej niż 10—20 razy. W praktycznem wykonaniu szczeliny takie wytwarza się sztucznie na doskonale odpolerowanej płytce szklanej przez skreskowanie jej prostolinijnemi równoległemi do siebie rysami w odstępach $\mu = 0{\cdot}001$ *mm*, a nawet jeszcze mniejszych. W ten sposób tworzy się „siatka dyfrakcyjna“. Światło, padając na taką siatkę, jeśli jest światłem niejednorodnem, lecz złożonem z promieni o różnej długości fali, ulega rozszczepieniu, ponieważ każdy rodzaj promieni ugina się inaczej: więcej, lub mniej w zależności od długości jego fali. Na ustawionym na drodze ugiętych promieni ekranie występuje wtedy widmo o wszystkich kolorach tęczy, jeśli padające na siatkę światło, było światłem białem. Rozszczepienie światła przez siatkę dyfrakcyjną jest więc w wyniku zupełnie takie samo, jak

i w pryzmacie. Rozszczepienie światła w pryzmacie pochodzi od różnic w załamaniu promieni różnych długości, natomiast w siatce dyfrakcyjnej od różnic w ich uginaniu się. — Nadto siatka dyfrakcyjna rozkłada niejednorodne światło zarówno przechodzące przez nią, jak i odbite.

W zastosowaniu do promieni Roentgena okazało się jednak, że ani zapomocą pryzmatu, ani zapomocą siatki dyfrakcyjnej — niepodobna promieni tych rozłożyć. Nawet najbardziej delikatne siatki dyfrakcyjne, rozszczepiające zwykłe światło aż do skrajnego ultrafioletu ($\lambda = 240\ \mu\mu$) nie dają tu pożądanego wyniku. Mogło to pochodzić stąd, że odstępy siatki nie były dość małe. Niepodobna jednak było sztucznie wytworzyć prawidłowych siatek o mniejszych niż $0{\cdot}1\ \mu = 0{\cdot}001\ mm$ odstępach.

2. *Odkrycie Lauego.* — Badacz ten pierwszy (1912 r.) wpadł na genjalny pomysł zastosowania płytek wyciętych z kryształów, jako siatki dyfrakcyjnej dla promieni rentgenowskich. W myśl bowiem poglądów krystalografji (*Bravais* 1850 r.), wyjaśnienie wielostronnych właściwości (fizycznych i geometrycznych) kryształów możliwe jest jedynie przez założenie, że w osnowie ich budowy leży prawidłowe rozmieszczenie najdrobniejszych cząstek materji, którem jest siatkowo-przestrzenne ugrupowanie drobin albo atomów względem siebie. Jeśli więc z kryształu np. soli kamiennej *NaCl* odłupana zostanie płytka, to powierzchnię tej płytki stanowić będzie geometryczna siatka, wytworzona przez prawidłowe rozmieszczenie drobin albo atomów, stanowiących skład chemiczny danego kryształu. — Rysunek 129 przedstawia właśnie schemat takiej „siatki przestrzennej“ w odniesieniu do budowy kryształów *NaCl*. Ciemne i jasne kulki, symetrycznie rozmieszczone w narożach równobocznych prostopadłościanów, reprezentują tu atomy *Na* i *Cl*.



Rys. 129. — Siatka przestrzenna kryształów *NaCl*: kulki ciemne jony — $Na^+$, kulki jasne — jony $Cl'$; krawiędź elementarnego sześcianu siatki $d = 2{\cdot}8 . 10^{-8}\ cm$.

Doświadczenia, przeprowadzone przez *Lauego* na wielu różnych kryształach, jako siatkach dyfrakcyjnych, wykazały, że promienie Roentgena na takich siatkach krystalicznych istotnie się uginają. Ten doniosły wynik stał się więc odrazu niezbitym dowodem:

1. — że promienie Roentgena, podobnie jak zwykłe światło, są wytworzone poprzecznemi drganiami elektromagnetycznej fali,

2. — że wewnętrzna budowa kryształów ma w swej osnowie przestrzenno-siatkowe ugrupowania materji,

3. — że długości fali promieni rentgenowskich są 100 do 1000-krotnie mniejsze, niż długości fal najkrótszych promieni światła zwykłego, a więc są rzędu: $\lambda = 10^{-8}\ cm$ — $10^{-9}\ cm$.

Odkrycie *Lauego* stało się wnet punktem wyjścia: — 1) dla dalszych, niezwykle płodnych w wyniki badań nad wewnętrzną budową kryształów, — 2) dla dokładnej analizy promieni Roentgena, a za tem — 3) dla poznania związku między długością ich fali a rodzajem atomu, z którego dany promień się wytworzył.

3. *Siatka przestrzenna kryształów NaCl.* — Dla dokonania pomiaru długości fali $\lambda$ światła, ugiętego zapomocą siatki dyfrakcyjnej, niezbędna jest znajomość wymiaru szczeliny uginającej $d$ a więc — w przypadku, gdy szczelinę tę stanowią odstępy pomiędzy atomami, czy drobinami w krystalicznym stanie materji — znajomość kształtu i wymiarów „sieci przestrzennej“ użytego kryształu. — Oczywista, że siatki przestrzenne kryształów różnych klas symetrji muszą być zbudowane różnie. Najprostrzą sięć przestrzenną posiadać winny kryształy najwyższej symetrji, a więc układu regularnego, do jakich należą np. kryształy soli kamiennej *NaCl*. Tej klasie symetrji odpowiadać może jedynie siatka umiarowego sześcianu, czyli siatka mająca jako geometryczny element swej budowy prawidłową kostkę.

Zachodzi jednak pytanie, w jakich punktach tej siatki sześciennej rozmieszczony jest materjał, stanowiący masę drobiny *NaCl*, niemożliwem jest bowiem, że jest on rozmieszczony, albo w węzłach siatki, albo wewnątrz tych elementarnych sześcianów. — Jeśli przyjmiemy założenie pierwsze, to zachodzi dalsze pytanie: czy w węzłach siatki sześciennej, grupują się drobiny *NaCl* jako całości, czy też oddzielne jej atomy *Na* i *Cl* albo jony $Na^{\cdot}$ i $Cl'$, jak na Rys. 129. — Dokładniejsze rozważanie prowadzi do wyboru tej drugiej ewentualności, o czem tu jednak mówić nie mamy możności.

Przyjmując przeto, że węzły siatki przestrzennej kryształów *NaCl*, wypełnione są na zmianę atomami czy jonami $Na^{\cdot}$ i $Cl'$, z Rys. 129 odrazu widzimy, że w 1 kostce tej siatki przestrzennej 4 naroża wypełniają atomy *Na*, a 4 naroża atomy *Cl*. Z każdego z tych atomów $^1/_8$ jego masy przypada na 1 kostkę siatki, czyli na całą kostkę przypada: 4 razy po $^1/_8$ *Na* i 4 razy po $^1/_8$ *Cl*, a zatem razem masa: $^1/_2$ atomu *Na* i masa $^1/_2$ atomu *Cl*, tj. tyle co masa $^1/_2$ drobiny *NaCl*. — Jeśli krawędź kostki tej wynosi $d$ *cm*, to jej objętość $= d^3$. Na tę objętość przypada więc masa $^1/_2$ drobiny *NaCl*, czyli masa 1 całej drobiny *NaCl* przypada na objętość: $2\,d^3$. — Stąd dalej, znając liczbę Avogadry, tj. $A = 6{\cdot}06.10^{23}$, mamy odrazu wyrażenie na objętość 1 gramodrobiny *NaCl* w stanie krystalicznym, a mianowicie: $V = 2\,d^3 \times A$.

Lecz objętość ta może być obrachowana również z ciężaru właściwego soli kamiennej $s = 2{\cdot}161\,g$ i z liczby, odpowiadającej ciężarowi gramodrobiny $NaCl = 58{\cdot}46\,g$, albowiem skoro $^1/s$ wyraża objętość właściwą, czyli objętość $1\,g$, — to $^1/s.M$ jest właśnie objętością gramodrobiny $V = {}^1/s.M$. — Słowem mamy:

$$2\,d^3.A = {}^1/s.M.$$

A stąd obliczamy $d$, czyli krawędź sześcianu siatki przestrzennej.

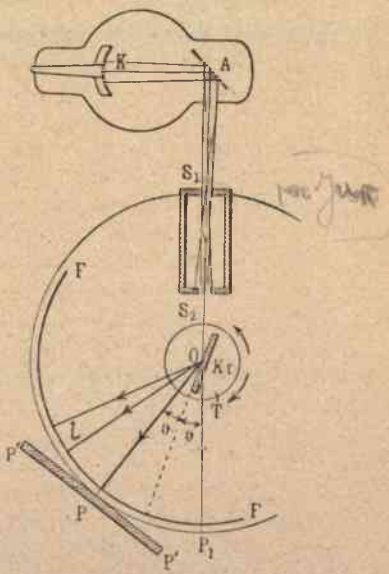
Po podstawieniu odpowiednich, powyżej podanych wartości szczegółowych, otrzymujemy dla kryształów *NaCl*, wartość *d* równą:

$$d_{NaCl} = 2 \cdot 816 \times 10^{-8} \; cm,$$

która jest również wartością „stałej dyfrakcyjnej“ w pomiarach długości fal światła rentgenowskiego, przechodzącego lub odbitego od kryształu soli *NaCl*.

**2. Rentgenospektroskop i zasada pomiaru długości fal.** — W praktycznem wykonaniu wytwarzanie i badanie widm rentgenowskich (długości $\lambda$) najprościej przedstawia się w metodzie *H.* i *L. Braggów* (1913), której zasadę i opis podajemy tu w krótkości.

1. *Aparatura i sposób postępowania.* — W rurce próżniowej w kształcie gruszki, czyli w lampie Roentgena (Rys. 130) promienie katodowe *K* wytwarzają na antykatodzie *A* promienie rentgenowskie. — Antykatodę stanowi badany pierwiastek, emitujący te promienie. — Z promieni tych, wyrzucanych przez antykatodę, po ich przejściu przez szklaną ścianę rurki, wyławiamy szczupłą wiązkę zapomocą szpary, umieszczonej w metalicznym ekranie $S_1 S_2$. Wydzielona w ten sposób wiązka promieni Roentgena pada na siatkę dyfrakcyjną *Kr*, którą tu stanowi płytka kryształu. Płytka ta rozkłada złożony promień rentgenowski na 3 główne serje jak to wyobraża rysunek.



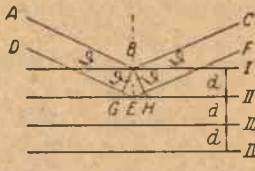

Rys. 130. — Rentgenospektroskop *Bragga* w schemacie: *A* — antykatoda lampy Röntgena, z której materjału wytwarzają się promienie rentgenowskie; *Kr* — kryształ jako siatka dyfrakcyjna; *L* — ugięte i zróżnicowane promienie Röntgena: *P* — płyta fotograficzna, albo film *F*.

W ten sposób w zależności od kąta odchylenia ugiętych promieni wytwarza się widmo rentgenowskie, złożone z trzech głównych seryj linjowych. Jest ono dla oka niewidzialne, lecz stwierdzić się daje łatwo na fosforyzującym ekranie, np. z platynocjanku barowego, lub na kliszy fotograficznej *PP*, albo filmie *FF*.

Jeśli chodzi o otrzymanie widma rentgenowskiego pierwiastków gazowych lub ciekłych, zamiast wolnego pierwiastka bierze się do badania odpowiednie jego połączenia (w stanie stałym) i umieszcza się na antykatodzie. Wtedy oczywista otrzymuje się widmo, odpowiadające jednocześnie wszystkim atomom, tworzących dany związek, a więc np. dla *NaCl* atomom *Na* i atomom *Cl*.

Długości fal poszczególnych linij widma oblicza się tak samo jak dla światła zwykłego, a więc: z wielkości kąta ugięcia $\vartheta$ i z wielkości „stałej“ $d$ siatki dyfrakcyjnej, czyli w przypadku niniejszym — z oddalenia atomów w przestrzennej siatce kryształu. Oddalenie to, jak wyliczono poprzednio (p. str. 496), wynosi np. dla siatki $NaCl$: $d = 2 \cdot 816 . 10^{-8}$ *cm*.

2. *Zasada metody Braggów.* — W przeciwieństwie do metody Lauego, której podstawą jest zjawisko uginania się promieni przechodzących, w metodzie Braggów do wytwarzania widma rentgenowskiego zużytkowane są promienie odbite przez kryształ. — W myśl Braggów to odbicie promieni przez powierzchnię kryształów wytwarza się nietylko na pierwszej I zewnętrznej warstewce atomów siatki krystalicznej, lecz pochodzi również i od głębszych równoległych do niej warstw atomowych II, III i t. d., do których promień rentgenowski częściowo wnika (p. Rys. 131).




Rys. 131. — Schemat biegu promieni, odbijanych od kolejnych warstw kryształu: I — zewnętrzna powierzchnia; II, III i t. d. — powierzchnia wewnętrzna, w odstępach siatki przestrzennej $d$.

Promień $AB$ — $BC$, odbity od I zewnętrznej warstwy atomów, i promień $DE$—$EF$, odbity od następnej II z rzędu warstewki siatki krystalicznej, odległych od siebie o wielkości $d$, — czyli „stałą“ tej siatki — znoszą swe drgania wtedy, gdy różnica w fazach ich biegu wynosi dokładnie $^1/_2 \lambda$, tj. połowę długości ich fali. Natomiast ich natężenie wzmaga się maksymalnie wtedy, gdy różnica ta jest $= \lambda$. — Czoło promienia $DE$ po odbiciu od płaszczyzny II w punkcie $E$ i po wyjściu z kryształu jest spóźnione o drogę $(GE + EH)$ w stosunku do czoła promienia $AB$, odbitego w punkcie $B$ od płaszczyzny I. — Jeśli spóźnienie to stanowi dokładnie długość $\lambda$ danego rodzaju promieni, to jak z trójkąta $GEB$ wynika, jest: $GE = {}^1/_2 \lambda = d . \sin \vartheta$, albo:

$$\lambda = 2 . d . \sin \vartheta.$$

Dla pewnej więc tylko ściśle określonej tym wyrażeniem wartości kąta $\vartheta$ jest różnica biegu obu odbitych promieni równa dokładnie długości ich fali $\lambda$ lub wielokrotności tejże. — W tym stanie odbite promienie $BC$ i $EF$ wzajemnie się wesprą. Uwidoczni się to wzmożonem natężeniem odbitego światła.

Stąd, znając skądinąd $d$, tj. wielkość odstępów warstw siatki krystalicznej i mierząc kąt $\vartheta$ — największego natężenia w rentgenospektografie, obliczamy $\lambda$, tj. długość fali badanego promienia.

**3. Prawo Moseleya.** — Porównanie widm rentgenowskich z odpowiedniemi widmami światła zwykłego stwierdza, że widma Roentgena są o wiele prostsze. Składają się one przeważnie z 3 odrębnych

seryj prążków, odpowiadających: „twardym, średnim i miękkim“ promieniom. Oznacza się je zwykle jako serje: *K*, *L* i *M*. Okazuje się przytem, że promienie twarde *K* — wytwarzane są przez wszystkie pierwiastki; promienie serji *L* — przez pierwiastki cięższe, poczawszy od pierwiastka o liczbie porządkowej $Z = 30$, tj. od *Zn*; promienie zaś miękkie *M* — pochodzą od pierwiastków najcięższych. Każda z tych 3 głównych grup promieni rentgenowskich składa się z pojedyńczych prążków, a mianowicie grupa *K* z 4 linij, grupa *L* aż z 12 linij.

Dokładna porównawcza analiza widm rentgenowskich wszystkich pierwiastków doprowadziła *Moseleya* (1914 r.) do odkrycia niezwykle prostego związku między częstością drgań $\nu$, czyli odwrotnością długości fali $1/\lambda$, a liczbą porządkową *Z* danego pierwiastka. Matematycznie wyraża się związek ten wzorem:

$$\sqrt{1/\lambda} = \sqrt{\nu} = k.\ (Z - 1)$$

Czyli słowami: — *Pierwiastek kwadratowy z częstości $\nu$ rentgenowskich drgań danego pierwiastka jest wprost proporcjonalny do jego liczby porządkowej Z* (o jednostkę pomniejszonej). — W graficznem przedstawieniu (p. Rys. 122) prawo to odtwarza się linją prostą, przyczem dla każdej z trzech powyższych seryj widmowych *K*, *L* i *M* przebieg (nachylenie *k*) i zasięg tej prostej jest odmienny.

Z prawa *Moseleya* wynika bezpośrednio następujący wniosek praktyczny: można zeń obliczyć liczbę porządkową *Z* każdego pierwiastka, jeśli doświadczalnia zmierzona będzie częstość drgań $\nu$ dla wysyłanego przezeń promieniowania rentgenowskiego. Drogą tą zostało stwierdzone, że liczby porządkowe *Z* takich pierwiastków, jak argon ($Z_{Ar} = 18$), kobalt ($Z_{Co} = 27$), tellur ($Z_{Te} = 52$) wypadają istotnie niższe, niż odpowiednie liczby dla potasu, niklu, jodu: $Z_K = 19$, $Z_{Ni} = 28$, $Z_J = 53$, mimo że *Ar*, *Co*, *Te* są od *K*, *Ni*, *J* odpowiednio cięższe. Nadto ze stwierdzonej rozciągłości prawa tego od najlżejszego z pierwiastków *H* do najcięższego *Ur* — przewidzieć było można ilość wszystkich możliwych pierwiastków, a mianowicie 92. Ponieważ w czasie odkrycia prawa Moseley'a ilość znanych pierwiastków wynosiła 86, przeto stwierdzone zostało, że nieznanych jeszcze pierwiastków było podówczas 6. — Z tych pierwiastek o liczbie porządkowej $Z = 72$ został w 1923 r. odkryty przez *Hevesy'ego* i otrzymał miano „hafnjum“ ($Hf = 180\ 8$). Jest to pierwiastek grupy cyrkonowej.

Prawo Moseleya, podobnie jak zjawiska izotopji (p. str. 486), doprowadza przeto również do wniosku, że — nie ciężar atomowy, lecz liczba porządkowa pierwiastka jest tą wielkością, która leży w osnowie zmienności cech pierwiastków.

Czem jest właściwie ta zagadkowa liczba porządkowa pierwiastka, jakie jest jej fizyczne znaczenie? Oto pytanie, które

zkolei domaga się zasadniczego wyjaśnienia. Ze ciężar atomowy pierwiastka ma z liczbą tą jakiś przyczynowy związek — nie ulega najmniejszej wątpliwości. Rzuca się to odrazu w oczy przy porównaniu ciężarów atomowych i liczb porządkowych pierwiastków (p. Tab. XXXI). Początkowo dla pierwiastków najlżejszych mamy prawie że $A = 2 \times Z$, tj. ciężar atomowy $A$ jest dwukrotnością liczby porządkowej $Z$. W miarę rosnących ciężarów atomowych odstępstwo od tej proporcjonalności rośnie coraz bardziej, tak że dla uranu 92 $Ur_{238}$ mamy już $A_{Ur} = 2.Z + 54 = 238$. Początkowa zagadkowość całej tej kwestji znikła jednak odrazu, gdy *Rutherford* (1911 r.) doświadczalnie wykrył w atomach istnienie „jądra atomowego“ i na tej podstawie dał pierwsze wyobrażenie o wewnętrznej budowie atomów.

W następującym rozdziale zestawimy w krótkości te wytyczne punkty, które doprowadziły do postawienia i rozwinięcia teorji budowy atomów (*Bohr* 1913 r.), oraz rozpatrzymy zasadniczy obraz tej budowy.

---

## XXXIX.

# Budowa atomu.

**1. Istnienie atomów i ich wymiary.** — Początkowo wyobrażenie atomu miało charakter wyłącznie hipotetyczny (*Dalton* 1811 r.), wystarczało to jednak do ugruntowania całej teorji atomistyczno-drobinowej, na której, jak wiemy, powstał i wciąż się rozrastał potężniejący nieustannie ogrom wiedzy chemicznej. W miarę rozwoju tej teorji i przenikania jej coraz głębszego w dziedzinę zjawisk zarówno chemicznych jak i fizycznych, to pojęcie początkowo hipotetycznego atomu zmieniło się w pojęcie atomu realnie istniejącego. Dowodów na realne istnienie atomów jest obecnie tak wiele, a przytem pochodzą one z tak rozmaitych dziedzin zjawisk przedewszystkiem fizycznych, że sprawę tę ostatecznie dziś za przesądzoną uważać należy. Najważniejszemi dowodami na to są:

1) Niezmienność liczby *Avogadry* (p. str. 141 i 149), tj. ilości pojedyńczych atomów wzg. drobin w 1 *gramatomie*, wzg. w 1 *grdrob.*, która w najrozmaitszy sposób oznaczona wynosi dokładnie: $A = 6{\cdot}06 \times 10^{23}$.

2) Doświadczalne bezpośrednie uwidocznienie ilości uderzeń pojedyńczych atomów zapomocą zjawiska scyntylacyj (p. str. 474), wywoływanych $\alpha$ — cząstkami (atomami *He*), oraz odfotografowanie ich przebiegu w gazach (p. str. 472, Rys. 126).

3) Ruchy *Browna* w koloidalnych zawiesinach (p. str. 71 i in.).

Ciężar $m$ atomu, promień $r$, oraz średnia szybkość $u_0$ w $t = 0^0$ pojedyńczych atomów dają się obliczyć (p. str. 39 i 149). — Wielkości te wynoszą np. dla atomu wodoru $H$:

$m_H = 1{\cdot}66 \times 10^{-24}\,g$; $r_H = 0{\cdot}53 \times 10^{-8}\,cm$; $u_H = 1700\,m/sek.$

Właściwą treść niniejszego rozdziału poprzedzimy krótką rekapitulacją znanych już z toku wykładu najważniejszych cech, charakteryzujących atomy, elektrony i jony.

**2. Elektrony** ($\ominus = {}^1/_{1800}\,H$). — Początkowo istnienie atomów elektryczności, czyli elektronów, było tak samo hipotetyczne, jak i atomów materjalnych. Pojęcie atomu elektrycznego stworzone zostało przez *Helmholtza* (1881 r.) dla wyjaśnienia elektrycznych praw *Faradaya* (p. str. 184). Wkrótce jednak ten hipotetyczny elektron ustąpił miejsca realnie istniejącemu atomowi elektrycznemu, a to dzięki odkryciu i dokładnemu zbadaniu zjawisk radjoaktywnych oraz zjawisk przewodnictwa elektryczności w rozrzedzonych gazach. W szeregu tych i innych zjawisk elektrony występują w stanie wolnym. Ponieważ pochodzą one z materjalnych atomów, co nie ulega najmniejszej wątpliwości ($\beta$-promienie), — przeto stanowić one muszą składową część samego atomu. — Wydzielenie wolnych elektronów z materjału najrozmaitszych atomów uskutecznia się przez: — 1) ogrzewanie, — 2) naświetlanie promieniami ultrafioletowemi, — 3) wyładowania izolowanych przewodników (np. w rurce katodowej). — Elektrony w atomach są podścieliskiem powinowactwa chemicznego, zjawisk spektralnych, jonizacji, wszelkiego rodzaju przewodnictwa elektrycznego, fluorescencji, fosforescencji i t. d. Wolne elektrony, uderzając o materję atomów, wywołują zjawiska cieplne, świetlne, oraz promienie rentgenowskie (np. na antykatodzie). Jonizują gazy, lub odwrotnie — przeprowadzają jony w obojętne drobiny (np. $\alpha$-cząstki w atomy $He$) i t. d.

Masa elektronu $\mu$, zarówno w stanie wolnym, jak i związanym w atomie, tak samo wielkość naboju ujemnego ($-\varepsilon$) czyli „elementarne kwantum $\ominus$ elektryczności“ — są niezmienne. Zmienna natomiast jest szybkość $u$ ruchu wolnych elektronów, która dochodzić może prawie do szybkości światła. Wielkości te oraz objętość ($r$ promień) pojedyńczych elektronów wynoszą:

$\mu = \frac{1}{1800}$ masy atomu $H$, tj. $= 9{\cdot}2 \times 10^{-28}\,g$

$(-\varepsilon) = 4{\cdot}77 \times 10^{-10}$ [*E. S.*], tj. $= 1{\cdot}59 \times 10^{-19}$ *Coulombów*

$r =$ ok. $10^{-13}\,cm$

$u =$ aż do szybkości światła, tj. $3.10^5\,km/sek = 3.10^{10}\,cm/sek.$

Wolne elektrony, podobnie jak wolne materjalne cząstki $\alpha$, można uwidocznić (spintaryskopem), a drogę ich biegu również fotograficznie utrwalić (*Wilson*, p. str. 472).

**3. Jony.** — Są to naelektryzowane atomy lub grupy atomów, np. $H^{\cdot}$, $SO_4''$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $(COO)_2''$ i t. p. Ogólne charakterystyczne własności jonów były dokładniej opisane w rozdziale o elektrolitycznej dysocjacji (str. 186 i n.) oraz w ustępach o przewodnictwie w rozrzedzonych gazach (str. 469 i n.).

Rozróżniamy jony w roztworach, w cieczach, w stopach oraz gazowe. Np. jony w elektrolitach powstają dzięki jonizacyjnej energji rozczynnika (wody), jony gazowe — na skutek energji wyładowań elektrycznych, działaniem energji wolnych elektronów lub $\alpha$-promieni, przy spotkaniu ich z obojętnemi atomami gazu. Dokładne zbadanie promieni t. zw. kanalikowych (p. str. 470) stwierdziło, że w skład tych promieni mogą wchodzić najrozmaitsze jony, nieznane jako jony w roztworach, np. $H'$, $O^{\cdot}$, $O'$, $C'$, $C'$, $C^{\cdot\cdot}$, $C_2'$ i t. p. Na wytwarzaniu tego rodzaju jonów atomowych oparta jest metoda *Astona* (str. 490) pomiaru masy odrębnych atomów.

Szybkość ruchu gazowych jonów może być bardzo rozmaita, w niektórych przypadkach nawet ogromna w porównaniu do kinetycznego ruchu drobin gazowych. Na pierwszem miejscu stoją tu jony helu $He^{\cdot\cdot}$, które jako promienie $\alpha$ są wyrzucane przez atomy radjoaktywnych pierwiastków z szybkością: $u$ = ok. 20000 *km/sek* = $= 2 \times 10^9$ *cm/sek*. — Stąd energja kinetyczna $\alpha$-cząstek jest niezwykle duża, w porównaniu do energji ruchu atomów gazowych. Łatwo to obliczyć, znając masy i szybkości pojedynczych atomów. — Masa $m$ pojedynczych drobin, wzg. atomów oblicza się z ciężaru drobinowego, względnie atomowego przy pomocy liczby *Avogadry* (str. 141 i 149), $A = 6 \times 10^{23}$, tj. ilości drobin, wzg. atomów zawartych w 1 *gr-drobinie*, wzg. 1 *gr-atomie*. — Szybkość ruchu $u$ dla rozmaitych gazów podaje nam kinetyczna teorja (p. str. 39), np. dla $H$ w $t = 0^0 C$ wynosi ona $u = 1700$ *m/sek*. Podstawiając odpowiednie wielkości dla $u$ w wyrażenie na energję kinetyczną $E = {}^1/_2\, mu^2$, otrzymujemy dla $He^{\cdot\cdot}$ i $H$ następujące wartości:

$$E_{He^{\cdot\cdot}} = \frac{4}{6.10^{23}} \times \frac{(2 \times 10^9)^2}{2} = 1 \cdot 3 . 10^{-5} \text{ ergów}$$

$$E_H = \frac{1}{6.10^{23}} \times \frac{(1 \cdot 7 \times 10^5)^2}{2} = 0 \cdot 25 . 10^{-12} \text{ ergów}.$$

Energja ruchu $\alpha$-cząstki jest więc ogromna, gdyż w porównaniu do kinetycznej energji atomu $H$ jest od tej ostatniej $5 \times 10^7$ razy większa. Temi to właśnie cząstkami $\alpha$ zdołał *Rutherford* po raz pierwszy (1919 r.) roztrzaskać trwałe atomy zwykłych pierwiastków (p. str. 12) i wytrącić z nich atomy wodoru.

**4. Jądra atomowe.** — Niezwykła zdolność przenikania $\beta$-promieni, jako też promieni katodowych, a więc elektronów, przez zapory materjalne, np. folje metalowe, prowadzi do wniosku, że przestrzeń, którą obliczamy jako objętość atomową, nie jest całkowicie

wypełniona nieprzenikliwą materją atomu *(Lenard)*. Jeszcze dalej idące wnioski daje zjawisko przebiegu $\alpha$-cząstek w środowisku gazowem. Przebieg ten, jak wiemy (p. str. 472, Rys. 126), w niezwykle pomysłowy sposób potrafił *Wilson* utrwalić na obrazie fotograficznym, a *Rutherford* (1911 r.), wiedziony genjalną przenikliwością, dał mu następujące wytłumaczenie.

Odchylenia słabe, raptowne załomy, lub raptowny zanik prostolinijnego biegu $\alpha$-cząstki (p. Rys. 126) w środowisku obojętnego gazu (np. powietrza) — nie mogą pochodzić od sił grawitacyjnych, wytwarzających się między pędzącą $\alpha$-cząstką a drobinami powietrza, gdyż wskutek niezwykle wielkiej kinetycznej energji $\alpha$-cząstki, a stosunkowo małej energji ruchu cząstek gazu (p. str. 502), odchylenia te, wytworzone siłami grawitacyjnemi między obu rodzajami cząstek, byłyby niedostrzegalne. Można to udowodnić rachunkowo. — Gdy natomiast założymy, że każdy atom składa się z wewnętrznego nieprzenikliwego jądra materjalnego, opatrzonego dodatnim nabojem elektrycznym, a dokoła tego jądra, w znacznem od niego oddaleniu, przekraczającem np. stokrotnie lub więcej promień samego jądra, krążą elektrony w takiej ilości, że ich zbiorowy ładunek ujemny równa się dokładnie dodatniemu nabojowi wewnętrznego jądra, — natenczas powyższe odchylenia od prostolinijnego biegu $\alpha$-cząstek znajdują następujące niezwykle proste wyjaśnienie:

Cząstka $\alpha$, czyli dodatni jon $He^{\bullet\bullet}$, przebiegający w sferze działania ujemnego pola elektrycznego, wytworzonego przez krążące dokoła jądra atomu elektrony, musi być przez to pole przyciągana: następuje słabsze lub silniejsze odchylenie drogi $\alpha$-cząstki. Jeśli natomiast taka $\alpha$-cząstka — posiadająca również własne dodatnie jądro atomowe — przekroczy sferę elektronów napotkanego w drodze atomu i wejdzie w pole elektrostatycznego działania samego jądra, to w myśl prawa *Coulomba* siłą tego pola — proporcjonalną do wielkości obu ładunków, tj. jądra napotkanego atomu i jądra $\alpha$-cząstki oraz odwrotnie proporcjonalną do oddalenia obu jąder od siebie — zostanie w pewnym momencie zatrzymana w swym biegu, a następnie odrzucona wstecz. Zobrazuje się to raptownym załomem drogi $\alpha$-cząstki. W momencie tym cząstka, która jest tylko wolnem jądrem atomu helowego, o podwójnym dodatnim elementarnym ładunku $He^{\bullet\bullet}$, pozbawionym zupełnie osłony elektronów, — wyrywa z elektronowej sfery napotkanego atomu gazu 2 elektrony, czyli jonizuje ten atom gazu, sama zaś przemienia się w obojętny atom *He*.

To genjalne tłumaczenie przebiegu $\alpha$ — cząstki w środowisku jakiegokolwiek obojętnego gazu stało się punktem wyjścia dla całej teorji o budowie atomów. W osnowie jej leży założenie o istnieniu jądra atomowego, jako tej części atomu, w której ześrodkowana jest jego treść materjalna, czyli masa atomu.

1. *Wymiary jądra atomowego.* — Pewne dalsze rozważania, w które tu wchodzić nie możemy, dały możność obrachowania wy-

miarów samego jądra atomu. Wymiary te, wyliczone jako promień kuli, okazują się niezwykle małe, w porównaniu do rozmiarów całego atomu (ze sferą jego elektronów). Promień jądra atomów $r$ jest wielkością rzędu: $r = 10^{-12} - 10^{-14}$ *cm*, podczas gdy promień całego atomu $R$ jest wielkością rzędu $R = 10^{-8}$ *cm*. Przestrzeń zajmowana przez atom jest więc tylko w minimalnej części wypełniona materjalną treścią jego jądra.

2. *Ładunek jądra atomu.* — Ponieważ w myśl powyższych rozważań atom jakiegokolwiek pierwiastka może być elektrycznie obojętny nazewnątrz (jako całość) tylko wtedy, gdy suma ujemnego ładunku wszystkich dokoła niego krążących elektronów równa jest wielkości dodatniego naboju, skoncentrowanego w jego jądrze, — przeto ta ostatnia wielkość musi być liczbowo równa ilości jego elektronów i odwrotnie. A zatem:

*Ilość krążących* $\ominus$ *elektronów* = *Ładunek jądra atomu.*

Jeśli pojedyńczy elektrycznie nazewnątrz obojętny atom wodoru $H$ w budowie swej ma tylko jeden elektron, a więc reprezentuje jeden tylko elementarny ładunek ujemny: $(-\varepsilon) = 4{\cdot}77 \times 10^{-10}$ [*E. S.*] = $= 1{\cdot}59 \times 10^{-19}$ *Coul.* (str. 501), to jego jądro $H^{\cdot}$ musi mieć tak samo wielki ładunek dodatni: $[+\varepsilon] = [-\varepsilon]$.

3. *Protony.* — Jądro atomu wodoru $H^{\cdot}$ jest więc tem „elementarnem“ kwantum elektryczności dodatniej, czyli dodatnim atomem elektrycznym $\oplus$, podobnie jak elektron $\ominus$ jest atomem elektryczności ujemnej. — Te dodatnie atomy elektryczne $\oplus$, czyli $H^{\cdot}$ są to „protony“. Ich masa $m_H = 1{\cdot}7 \times 10^{-24}$ *g* jest masą jądra atomu $H$, a więc 1800 razy większą od masy elektronu (p. str. 501); ich nabój wynosi:

$$(+\varepsilon) = 4{\cdot}77 \times 10^{-10}\,[E.\,S.] = 1{\cdot}59 \times 10^{-19}\ Coul.$$

*Brock* (1913 r.) pierwszy zrobił założenie, że ładunek jądra każdego atomu, wyrażony ilością dodatnich elementarnych jednostek elektryczności, tj. ilością protonów, jest równy liczbie porządkowej tego atomu w układzie perjodycznym. Łącznie więc z poprzednio uzasadnionym wnioskiem, mamy dla każdego atomu:

*Ilość krążących* $\ominus$ = *Ładunek jądra* = *Liczba porządkowa atomu.*

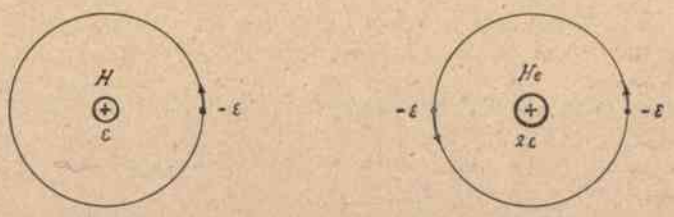
Okazało się, że tę równość liczby porządkowej i ładunku jądra atomu można sprawdzić doświadczalnie (*Chadwig*). Z wielkości odchylenia i załomów w przebiegu $\alpha$-cząstek w środowisku gazów o różnych ciężarach atomowych obliczył on (z dokładnością $1\,\%$) wielkości ładunku jądra tych atomów i stwierdził, że wielkości te są równe liczbie porządkowej odpowiednich atomów.

4. *Oznaczenie ładunku jądra.* — Dzięki ustaleniu powyższego związku między liczbą porządkową atomu a ładunkiem jego jądra, samo oznaczenie tego ładunku sprowadza się w praktycznem wyko-

naniu do pomiaru widma rentgenowskiego. Z oznaczonej bowiem długości fali promienia Roentgena $\lambda$ zapomocą rentgenospektroskopu (str. 497) możemy odrazu, na podstawie prawa *Moseleya* (str. 499), obliczyć liczbę porządkową $Z$ danego atomu, a więc tem samem oznaczyć ładunek jego jądra.

**5. Ogólny obraz budowy atomu.** — Odkrycie istnienia w atomach wewnętrznego jądra (*Rutherford* 1911 r.) oraz ustalenie powyższego związku między ładunkiem jądra a liczbą porządkową atomu — dało możność wytworzenia bardziej konkretnego obrazu budowy atomu. W ogólnych zarysach obraz ten według Rutherforda przedstawia się jak następuje.

Każdy atom — to system planetarny w mikrokosmosie. Słońcem tego systemu jest jądro atomu. Krążącemi dokoła planetami są elektrony. Jądro atomu jest siedliskiem jego masy oraz dodatniego ładunku elektrycznego. Z wielkością ładunku tego stoją w związku: — 1) ilości krążących dokoła jądra elektronów, — 2) ich oddalenie, — 3) ich częstość obrotów, wielkość rzędu $\nu = 10^{15}$ na 1 *sek.* — Te elektrony stanowią jakby sferyczną powłokę jądra, a ich zbiorowy ujemny ładunek zrównoważony jest dodatnim ładunkiem jądra. — Rozróżniamy w nich:

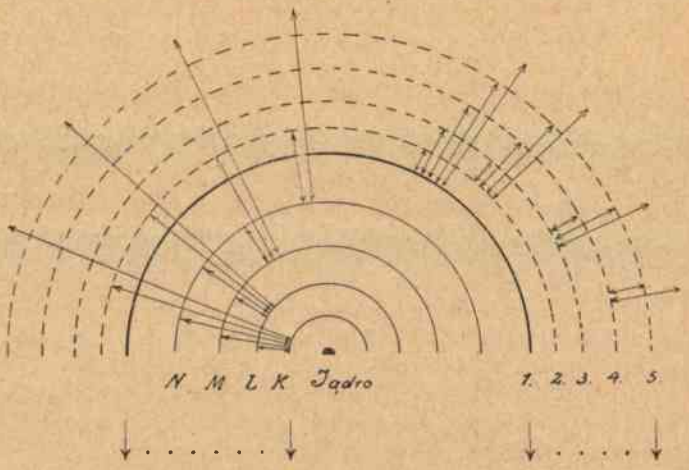



Rys. 132. — Modele budowy atomów $H$ i $He$ według *Rutherforda* ($-\varepsilon$) elektrony, czyli elementarze ładunki ujemne elektryczności, krążące dokoła jądra; ($+\varepsilon$) proton, czyli jądro atomu $H$; ($+2\varepsilon$) jądro atomu helu.

1. *Elektrony zewnętrzne* (obwodowe), tworzące peryferję systemu atomowego. — 1) Oddalenie tych skrajnych elektronów od środka atomu (jądra) $r$, równe średnio wielkości rzędu: $r = 10^{-8}$ *cm*, stanowi o wymiarze całego atomu (p. str. 504). — 2) Elektrony te określają chemiczne i optyczne własności atomu, a więc podlegają one wpływom temperatury i ciśnienia, działaniu pól elektomagnetycznych i elektrostatycznych, oraz sił zewnętrznych. — 3) Stanowią one razem zewnętrzną elektronową powłokę atomu złożoną dla analogicznych pierwiastków tak samo i z takiej samej liczby elektronów (p. Rys. 133).

2. *Elektrony wewnętrzne*, krążące bliżej centralnego jądra atomu. — Są one bardziej zabezpieczone na działanie sił zewnętrznych, mocniej przyciągane przez samo jądro, a więc mogą być wyprowadzone ze swych normalnych orbit obrotu tylko wyjątkowo

energicznemi środkami, jako to np. promieniami Roentgena, promieniami katodowemi. Elektrony wewnętrzne są źródłem promieniowania rentgenowskiego, tak charakterystycznego dla każdego pierwiastka (p. Rys. 133).




Rys. 133. — Ogólny model budowy atomu ciężkiego pierwiastka: *J*-jądro atomowe; 1 — tor elektronów zewnętrznych, w „normalnym“ stanie atomu; 2, 3, 4 i t. d. — tory elektronów zewnętrznych w stanie podniecenia atomu; *K*, *L*, *M*, *N* i t. d. — tory normalne elektronów wewnętrznych. — Długość strzałek i ich kierunek oznaczają „przeskoki“ elektronów wywołane: — absorbcja energji (w kierunku odśrodkowym), lub — emisją energji (w kierunku dośrodkowym).

3. *Ogólne cechy jądra atomowego:* — 1) Jądra atomowe są siedliskiem masy (ciężaru atomowego), jako też dodatniego ładunku elektrycznego atomu. Wymiary jądra w stosunku do całego systemu atomowego są niezmiernie drobne (p. rys. 133). — 2) Z jądra atomu pochodzą wszystkie radjoaktywne własności pierwiastka.

Żadnym z powyżej wymienionych zwykłych czynników energetycznych, oddziaływających na elektronową powłokę atomów nie można zburzyć stanu wewnętrznej równowagi, panującej w masie samego jądra, a więc budowy jądra w czemkolwiek zmienić. Stąd pochodzi swoistość cech radjoaktywnych, których podścieliskiem są samorzutne przemiany, odbywające się wyłącznie wewnątrz samego jądra, i odrębność tych przemian w porównaniu do zwykłych przemian chemicznych. Tylko tak wyjątkowem skupieniem energji kinetycznej, jaką reprezentują pędzące z zawrotną szybkością $\alpha$-cząstki (p. str. 502), okazało się możliwe zniszczenie wewnętrznej równowagi w jądrach różnych atomów i „wybicie“ z nich protonów $H^{\cdot}$, czyli jąder atomu wodorowego (p. str. 502).

*Uwaga.* — Ten ogólny obraz budowy atomu, pojętej jako mikrokosmos, analogiczny do systemu planetarnego, został nietylko jakościowo, jak powyżej, lecz i ilościowo potwierdzony, jak o tem będzie mowa dalej (p. str. 513 i n. teorja *Bohra*).

**6. Skład jądra atomowego.** — Analiza radjoaktywnego promieniowania stwierdza, że w skład radjoaktywnych atomów wchodzą: — 1) cząstki $\alpha$, tj. jądra atomu helowego $He^{\bullet\bullet}$, — 2) promienie $\beta$, tj. elektrony $\ominus$. Te same składniki są również treścią wszystkich innych atomów, tj. atomów nieradjoaktywnych. — 3) Nadto należy przyjąć, że jądro helowe $He^{\bullet\bullet}$ nie jest wyłącznym i najprostszym składnikiem innych jąder atomowych, lecz że w skład ich wchodzić może jeszcze prostszy składnik, mianowicie jądro wodorowe $H^{\bullet}$, czyli proton. Wnioski te wynikają z następujących faktów i rozważań:

1. Przez rozbicie atomów cząstkami $\alpha$ (p. w. str. 502) powstaje z wielu pierwiastków wodór, *Rutherford* (1919). Znaczy to, że w jądrach tych pierwiastków tkwić musiały protony $H^{\bullet}$. Nadto stwierdzono, że to wybicie protonów z jądra atomowego ma miejsce przedewszystkiem wtedy, gdy ciężar atomowy (p. Tab. XXXI) pierwiastka nie jest podzielny przez 4, a więc dotyczy to np: $Li_7$, $Be_9$, $B_{11}$, $N_{14}$, $F_{19}$, $Na_{23}$, $Al_{27}$ i t. d., chociaż zachodzi też i w przypadku pierwiastków o ciężarach atomowych równych dokładnie wielokrotności 4, np. dla: $C_{12}$, $O_{16}$, $S_{32}$, $Cr_{52}$.

2. Jądro atomu helowego $He^{\bullet\bullet}$ pojmować więc należy jako złożone z 4 $H^{\bullet}$ (protonów) i 2 $\ominus$ (elektronów), w to jądro wbudowanych, czyli:

$$He^{\bullet\bullet} = 4\,H^{\bullet} + 2\,\ominus,$$

albowiem tylko w ten sposób uzgadnia się doświadczalnie zmierzony ciężar atomowy helu $He = 4$, z jego liczbą porządkową $Z_{He} = 2$, tj. wielkością ładunku jego jądra, również doświadczalnie sprawdzoną (*Chadwig*, p. str. 504).

3. Przegląd liczb porządkowych $Z$ i ciężarów atomowych (p. układ perjod. str. 456 i Tab. izotopów, str. 489 i 492) pierwiastków czystych, a także izotopów pierwiastków mieszanych, daje możność stwierdzenia, że zmniejszeniu się liczby porządkowej o 2 jednostki, lub wielokrotność dwu, towarzyszy stale zmniejszenie się ciężaru atomowego o 4 jednostki, lub wielokrotność czterech. Np. dla siarki, o liczbie porządkowej 16 i ciężarze atomu 32, co oznaczamy zbiorowym symbolem 16 $S_{32}$ i z dwu izotopów argonu: 18 $Ar_{36}$ i 18 $Ar_{40}$ — cofnięcie się w liczbie porządkowej o 2 jednostki pociąga za sobą zmniejszenie się ciężaru atomowego o 4, względnie 8 jednostek. — Jest to analogja zupełna do prawa „przesunięć“, stwierdzonego dla pierwiastków promieniotwórczych (p. str. 488), a polegającego na tem, że samorzutne wypromieniowanie cząstek $\alpha$, tj. zmniejszenie

ciężaru atomowego o 4 jednostki, powoduje przesunięcie się pierwiastka następczego do liczby porządkowej $Z$ o 2 jednostki niższej. Stąd wniosek: — zarówno jądra atomów promieniotwórczych, jak i jądra atomów zwykłych, składają się z części, odpowiadających masie 4 i ładunkowi 2, czyli jądrom helowym $He^{\bullet\bullet}$. — Jądra pierwiastków, których ciężary atomowe są podzielne przez 4, złożone więc być muszą wyłącznie z jąder helowych, np. $C_{12} = 3\ He^{\bullet\bullet}$, $O_{16} = 4\ He^{\bullet\bullet}$, $S_{32} = 8\ He^{\bullet\bullet}$ i t. p.

4. Protony $H^{\bullet}$ wchodzą natomiast w skład jądra atomu wtedy, gdy jego ciężar pierwiastka nie jest podzielny przez 4 (p. w.). Jądra takich atomów składać się będą częściowo z jąder $He^{\bullet\bullet}$, częściowo z protonów $H^{\bullet}$, naprzykład: $Li_7 = He^{\bullet\bullet} + 3\ H^{\bullet}$, $Be_9 = 2\ He^{\bullet\bullet} + H^{\bullet}$ i t. d., nie licząc w to, wchodzących nadto w skład tych jąder, elektronów $\ominus$.

5. Ilość elektronów $\ominus$, wchodzących w skład jądra atomowego, musi być zawsze taka, aby algebraiczna suma wszystkich elementarnych ładunków (dodatnich i ujemnych), tkwiących w jądrze atomu, odpowiadała wielkości ogólnego ładunku jądra, tj. jego liczbie porządkowej (p. str. 504). Weźmijmy dla przykładu argon. Jego liczba porządkowa $Z_{Ar} = 18$. Istnieje on w dwu izotopach $Ar = 36$ i $Ar = 40$ (p. str. 492). Izotopy te oznaczamy, jak to zwykle się czyni, odpowiedniemi symbolami: $18\ Ar_{36}$ i $18\ Ar_{40}$. Ciężary atomowe obu tych izotopów są podzielne przez 4, a więc przyjąć należy, że masa ich jąder składa się wyłącznie z jąder helu $He^{\bullet\bullet}$. Widoczna jednak, że w myśl zasady równości liczby porządkowej z wartością całkowitego ładunku jądra, wewnętrzny skład jąder obu tych izotopów musi się wyrazić odmiennie, a mianowicie $18\ Ar_{36} = 9\ He^{\bullet\bullet}$ i $18\ Ar_{40} = 10\ He^{\bullet\bullet} + 2\ \ominus$. Całość przeto budowy atomu (jądra, i sfery elektronów pozajądrowych) wyrazi się np. w przypadku izotopów argonu wzorami:

$$18\ Ar_{36} = [9\ He^{\bullet\bullet}] + 18\ \ominus$$
$$18\ Ar_{40} = [10\ He^{\bullet\bullet} + 2\ \ominus] + 18\ \ominus$$

Znaczy to, że w izotopie $18\ Ar_{40}$, oprócz zwiększenia masy o 4, przyjąć musimy wbudowane w jego jądro 2 elektrony $\ominus$, których nie ma izotop $18\ Ar_{36}$. To samo przyjąć należy i dla wielu innych przypadków, jak to np. wykazaliśmy powyżej pod (2) dla jądra helu: $He^{\bullet\bullet} = [4\ H + 2\ \ominus]$ lub obecnie wypisujemy dla izotopów bromu:

$$35\ Br_{79} = [19\ He^{\bullet\bullet} + 3\ H^{\bullet} + 6\ \ominus] + 35\ \ominus$$
$$35\ Br_{81} = [20\ He^{\bullet\bullet} + H^{\bullet} + 6\ \ominus] + 35\ \ominus$$

Podkreślony uprzednio (str. 500) fakt, że w miarę rosnących ciężarów atomowych $A$ pierwiastków ich liczba porządkowa $Z$ coraz to bardziej odbiega od $Z = {}^1/_2\ A$, — znajduje w powyższem swe uzasadnienie.

W myśl przedstawionych powyżej rozważań dochodzimy ostatecznie do następującego ogólnego wniosku: materjał jądra

atomowego — zarówno pierwiastków radjoaktywnych jak i zwykłych składa się zasadniczo tylko z trzech najprostszych składników. Są niemi: — 1) protony $H^{\cdot} = \oplus$. — 2) elektrony $\ominus$, oznaczane także symbolem $\beta'$, oraz — 3) $\alpha$-cząstki, czyli jądra helowe $He^{\cdot\cdot} = (4 \oplus + 2 \ominus)$. — Z tych trzech pierwotnych składników utworzone są wszystkie jądra atomowe.

Jaka jest struktura tej budowy jądra? Jest to pytanie, na które narazie nauka odpowiedzi niema. To jednak jest pewne, że wobec niezwykle drobnych rozmiarów samego jądra w stosunku do wymiarów przestrzeni, zajmowanej przez cały atom (wraz ze sferą jego pozajądrowych elektronów), zagęszczenie materji w jądrze atomowem jest niepomiernie wielkie.

---

XL.

# Wnioski ogólne w związku z budową atomu.

**I. Jedność materji.** — W związku z wyłożonemi powyżej podstawami, na których oparta została teorja budowy atomów, odżyła na nowo oddawna zaprzątająca umysł ludzki myśl o jedności materji. Dawna hipoteza *Prouta* (1814 r.), polegająca na założeniu, że wszystkie cięższe od wodoru pierwiastki powstały z atomów $H$, przyoblekła się w nowe szaty prawdopodobieństwa, występująca bowiem u większości pierwiastków niecałkowitość ich ciężarów atomowych okazała się nieistotną. Wszystkie pierwiastki mają ciężary atomowe całkowite, o ile są pierwiastkami „czystemi“, a nie mieszaniną izotopów (p. str. 491). Nadto stwierdzono jako fakt niewątpliwy, że w skład masy jądra atomu wchodzi zawsze $H^{\cdot}$, jako składowa część przedewszystkiem tych pierwiastków, których ciężary atomowe nie są bez reszty podzielone przez 4 (p. str. 507). Natomiast mniej pewne jest, że atomy pierwiastków podzielonych przez 4 również w składzie swych jąder zawierają protony $H^{\cdot}$. Gdyby więc możliwe było zrealizowanie rozkładu jądra helowego, tj. reakcji:

$$He^{\cdot\cdot} \longrightarrow 4\,H^{\cdot} + 2 \ominus,$$

której konieczność wyprowadza się dotąd jedynie dedukcyjnie (p. str. 507), natenczas hipoteza Prouta byłaby doświadczalnie uprawdopodobniona. W obecnym stanie wiedzy stwierdzenia na to nie mamy. Jądra helowe $He^{\cdot\cdot}$ — są to najtrwalsze kompleksy materji prostej w porównaniu do jąder wszelkich innych atomów. Musimy więc jądro $He^{\cdot\cdot}$ obok protonów $\oplus$ czyli $H^{\cdot}$ i elektronów $\ominus$, przyjąć jako trzeci najprostszy składnik masy atomowej pierwiastków. — Dla

kwestji genetycznego związku pierwiastków wynik ten mimo to kryje w sobie niezwykłe następstwa. Prowadzą one ostatecznie do wniosku, iż odwiecznie pożądana przemiana jednych pierwiastków w drugie, ta przewodnia idea alchemików średniowiecznych, nie jest taką chimerą, za jaką ją miała chemja od Lavoisiera aż do lat ostatnich doby dzisiejszej.

**2. Definicja pierwiastka.** — Ciągłość materji nie leży w osnowie jej budowy wewnętrznej. Przeciwnie. Dowodzi tego kinetyczna teorja, wychodząca z własności fizycznych, oraz atomistyczno-drobinowa teorja oparta na własnościach chemicznych. Granicami tej nieciągłości w myśl tych teoryj — są drobiny i atomy. Odkrycia oraz badania doby współczesnej doprowadziły do wniosku, że granice te przesunąć musimy jeszcze dalej, co najmniej do wnętrza atomu, tj. do jego jądra, które — jak o tem była już kilkakrotnie mowa (np. str. 503) — w porównaniu do przestrzeni, objętej sferą zewnętrznych elektronów atomu, jest niezmiernie małe. W jądrze atomu skoncentrowana jest materjalna treść atomu (jego masa), oraz elektryczny ładunek dodatni tej masy. Równoważny mu ładunek ujemny zespolony jest z elektronami, które jako satelity jądra krążą dokoła niego.

Ten dodatni $(+\varepsilon)$ ładunek jądra atomu dla każdego rodzaju materji prostej jest odmienny. Najmniejszy ładunek, (p. w. str. 504), tj. jednostkowy $(+\varepsilon) = 4{\cdot}77 \times 10^{-10}$ [*E. S.*], reprezentują jądra wodoru *H*, największy $= 92 \times \varepsilon$ uranu *Ur.* — Wszystkich przeto różnych jąder atomowych może być tylko 92. Każdemu odmiennemu ładunkiem jądru atomowemu odpowiada odmienny gatunek materji prostej, a więc odmienny pierwiastek. Innemi słowy, odwrotnie:

*Pierwiastek jest to taki rodzaj materji, której wszystkie atomy posiadają ten sam ładunek jądra.*

Całkowity ładunek *Z* atomowego jądra jest algebraiczną sumą wszystkich dodatnich i ujemnych nabojów w nim tkwiących:

$$Z = [xH^{\cdot} + yHe^{\cdot\cdot} + z \ominus].$$

Stąd nie wynika, aby jądra o tym samym całkowitym ładunku miały mieć tę samą masę i odwrotnie. Mogą więc istnieć i w rzeczywistości istnieją jądra atomowe: — 1) o tym samym ładunku a różnej masie (izotopy), — 2) o tej samej masie a różnym ładunku (izobary).

Pierwiastek czysty — jest to taki rodzaj materji, którego wszystkie atomy posiadają nietylko ten sam ładunek jądra, lecz i tę samą masę (ten sam ciężar atomowy). — Pierwiastek mieszany natomiast jest to taki rodzaj materji, którego wszystkie atomy mają ten sam ładunek jądra, nie wszystkie jednak posiadają tę samą masę (różne ciężary atomowe). Pierwiastek mieszany jest więc mieszaniną izotopów.

**3. Rodzaje przemian chemicznych.** — Istnieją tylko dwa zasadniczo odmienne rodzaje przemian chemicznych:

1. *Przemiany, w których biorą udział wyłącznie tylko zewnętrzne obwodowe elektrony atomów (elektrony peryferji)* w sposób, którego tu bliżej rozważać nie będziemy, natomiast centralne części układu atomowego, tj. jądra atomów i najbliższe tym jądrom warstwy elektronów zewnętrznych, pozostają w swym pierwotnym stanie. Będą to zwykłe przemiany chemiczne, a więc reakcje: — syntezy, rozkładu, wymiany, jonizacji w roztworach i gazach, asocjacji i dysocjacji drobin, przegrupowań wśródrobinowych i t. d. — Przemiany te w zasadzie są wszystkie odwracalne.

2. *Przemiany, których następstwem jest rozpad jądra atomowego.* — Przemiany te są nieodwracalne, przyczem:

1) rozpad jądra atomu jest samorzutny, a więc wytworzony wewnętrzną energją samego atomu. Będą to przemiany radjoaktywne;

2) rozpad wymuszony, a więc wywołany użyciem energji z zewnątrz, wykonany dotąd jedynie tylko przez bombardowanie jąder atomowych cząstkami $\alpha$ (p. str. 502).

**4. Energja przemian wewnątrzatomowych.** — O ogromie energji wewnętrznej, związanej w jądrach atomów pierwiastków radjoaktywnych, świadczy ilość ciepła, wydzielanego przy samorzutnym ich rozpadzie. Jeden gram *Ra* wydziela $10^9$ *gkal* podczas swego zupełnego rozpadu. Wybuch 1 *g* nitrogliceryny $C_3H_5(ONO_2)_3$, jednego z najpotężniejszych ciał eksplozyjnych, daje tylko $3.10^3$ *gkal*, tj. kilkaset tysięcy razy mniej. Przypuszczać należy, że w jądrach atomów pierwiastków trwałych to nagromadzenie energji wewnętrznej jest również ogromne. — Odwrócenie radjoaktywnego rozpadu, a więc powrotna synteza atomu ze składników jego jądra, tj. z $H^{\cdot}$, $He^{\cdot\cdot}$ i $\ominus$, wymagałaby więc równoważnie wielkiego wkładu energji z zewnątrz. — Jeśli obok atomów nietrwałych (radjoaktywnych) istnieją atomy trwałe (zwykłych pierwiastków), należy to przypisać niezwykle zrównoważonej budowie ich jądra. Zniszczenia tej równowagi udało się pokonać jedynie tylko przez strzaskanie jądra cząstkami $\alpha$.

Energja jądra $He^{\cdot\cdot}$. W przeciwieństwie do tych ogromnych zawartości energji w jądrach wszystkich cięższych od helu pierwiastków, stoi odosobniony atom samego helu. Przypuszczalna synteza atomu *He* z protonów i elektronów (p. str. 507) jest związana nie z pochłonięciem, lecz przeciwnie z wydzieleniem energji, i to w ogromnej ilości, a mianowicie:

$$4\,H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow He^{\cdot\cdot} + 6{\cdot}5 \times 10^{11}\ gkal.$$

Energetyczny efekt tej hipotetycznej syntezy jądra helowego obliczył *Einstein*, podając zarazem wytłumaczenie zachodzącego tu zmniej-

szenia się czyli „defektu“ masy $\Delta m$ jądra helu w porównaniu do masy 4-ch jąder wodoru. Defekt ten wynosi na $4\,g$ wytworzonego helu:

$$\Delta m = (4\,H = 4 \times 1{\cdot}008 = 4{\cdot}032) - (He = 4) = 0\ 032\,g\,. \quad (1)$$

Jest to defekt znaczny. — Według einsteinowskiej teorji względności ma on być proporcjonalny do ilości oddanej energji nazewnątrz $\Delta E$, przyczem współczynnikiem proporcjonalności jest tu kwadrat szybkości światła $c^2 = (3 \times 10^{10})^2\ cm/sek$, a więc:

$$\Delta E = c^2 . \Delta m\ (ergów) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Stąd $\Delta E = 6{\cdot}5 \times 10^{11}\ gkal.!$ — Zasadą powyższą tłumaczy się niezgodność (p. str. 493, odnośnik), jaka występuje między całkowitością ciężarów atomowych pierwiastków czystych, a niecałkowitością atomu wodorowego $H = 1{\cdot}008$. Jest to wyżej przedstawiony wynik defektu masy przy domniemanej syntezie jądra $He^{\bullet\bullet}$ z 4 protonów $H^{\bullet}$ i 2 elektronów $\ominus$.

Z obliczenia powyższego wynika niezwykła trwałość jądra $He^{\bullet\bullet}$, jako produktu reakcji egzotermicznej o najwyższem napięciu energetycznem. Nawet wyładowania energji przy rozpadzie atomów pierwiastków radjoaktywnych; o najwyższych znanych nam obecnie efektach energetycznych (p. w.), stoją poza tą hipotetyczną reakcją syntezy jądra helowego z protonów (p. w.).

**5. Podział własności pierwiastków.** — Zasadniczą cechą pierwiastków, z którą w związku przyczynowym stoją wszystkie inne ich własności, jest, jak już wiemy, nie ciężar atomowy, lecz liczba porządkowa $Z$, czyli dodatni ładunek elektryczny jądra atomu. Związek ten między własnościami pierwiastków a ładunkiem jądra atomowego jest dwojaki, o przebiegu: albo perjodycznie zmiennym, albo linjowym (p. Rys. 122, str. 461).

1. *Własności perjodyczne zmienne.* — Tu należą: — 1) wszystkie chemiczne własności pierwiastków, ich wartościowość, oraz — 2) większość własności fizycznych, np. temp. topienia, przewodnictwo elektryczne, twardość, ściśliwość, objętość atomowa w stanie stałym i t. d., wreszcie — 3) ich widma emisyjne.

2. *Własności o zależności linjowej.* — W przeciwieństwie z powyższemi własnościami stoją: — 1) ciężary atomowe i — 2) widma rentgenowskie. Obie te cechy pierwiastków są linjowo zależne od liczby porządkowej pierwiastka.

Tę dwurodzajowość cech pierwiastków najlepiej uwidocznia schematyczny Rys. 122 (str. 461), odtwarzający perjodyczną zmienność objętości atomowych i linjową zależność częstości drgań fal rentgenowskich od liczby porządkowej pierwiastka.

1) Ponieważ objętość atomowa bezpośrednio zależna jest od promienia orbity obwodowych elektronów zewnętrznych (elektronów peryferji), wnosić należy, że i inna każda „perjodyczna“ własność pierwiastka jest również od tych elektronów obwodowych zależna. Innemi słowy: — ilość i wzajemne ugrupowanie elektronów obwodowych stanowią o wielkości każdej perjodycznej własności pierwiastka.

2) W przeciwieństwie do powyższego, ciężary atomowe oraz widma rentgenowskie zależne są od wewnętrznych właściwości atomu, a mianowicie: — (1) od masy jego jądra, a następnie — (2) od konfiguracji głębszych warstw elektronów, krążących pomiędzy jądrem a elektronami zewnętrznemi.

Wobec tego powyższy podział własności pierwiastków na perjodyczne i linjowe jest równoznaczny z określeniem: — 1) własności obwodowe, — 2) własności wewnętrzne atomu.

**6. Teorja Bohra.** — W przedostatnim rozdziale o budowie atomu wyłożone zostały głównie zasadnicze podstawy, na których jest oparta konstrukcja powyższych wyobrażeń o budowie atomu (ogólny obraz tej budowy), stworzona najpierw przez *Rutherforda*. W poprzedzających ustępach rozdziału niniejszego zajmowaliśmy się ogólnemi wnioskami, które z wytworzonego przez Rutherforda ogólnego modelu budowy atomowej wynikają i dotyczą najbardziej zasadniczych zagadnień chemicznych, jako to: — jedności materji, definicji pierwiastka, klasyfikacji przemian chemicznych i t. d. Z tego ogólnego przedstawienia mogliśmy ocenić niezwykłą użyteczność wytworzonej koncepcji dla najdalej idących uogólnień.

Tu na zakończenie podamy jeszcze, tylko w krótkim zarysie, jak z pierwotnych założeń o budowie atomu wogóle wyłoniła się następnie cała teorja budowy atomu (*Bohr*, 1913 r.). Przewodnim celem teorji tej było skonstruowanie takich szczegółowych modeli atomów, z których można byłoby przewidzieć wszystkie własności danego pierwiastka, a przedewszystkiem — co właśnie było początkowo zadaniem głównem — jego własności spektralne. Cel ten potrafił osiągnąć Bohr przez niezwykle pomysłowe zastosowanie t. zw. kwantowej teorji promieniowania *(Planck)* do pierwotnej koncepcji Rutherforda.

1. *Rozważania wyjściowe.* — Ogólny model budowy atomu według *Rutherforda* (p. str. 505) ma za podstawę system planetarny jako pierwowzór, z tem założeniem, że zamiast siły ciążenia *(Newtona)* działają tu siły elektrostatyczne *(Coulomba)*. Obrotowy ruch elektronu dokoła dodatnio naelektryzowanego jądra — miał tu stanowić przyczynę promieniowania, a częstość tych obrotów elektronowych $\nu_0$ miała wyznaczać rodzaj elektromagnetycznego falowania (światła), które atom w stanie jest wysyłać. — Tak wyobrażana budowa

atomu uwarunkowana była jedynie tylko równością, działających w atomie sił, a mianowicie: siły odśrodkowej $F_k$ i siły dośrodkowej $F_p$, które w każdym stanie równowagi atomu muszą być sobie równe: $F_p = F_k$. — Warunek ten, w myśl wzorów mechaniki i prawa Coulomba, (p. str. 220) określa wyrażenie:

$$\frac{\mu . u^2}{r} = \frac{(-\varepsilon).(+Z\varepsilon)}{r^2}, \quad \text{albo:} \quad \frac{\mu . 4\pi^2 . r}{\tau^2} = \frac{(-\varepsilon).(+Z\varepsilon)}{r^2} \quad . \quad (1)$$

w którem oznaczają: $\mu$ — masę elektronu; $r$ — promień jego toru; $u$ — szybkość po tym torze; $(-\varepsilon)$ ładunek elektronu; $(+Z\varepsilon)$ — ładunek jądra atomu o liczbie porządkowej $Z$; $\tau$ — czas 1 obrotu elektronu dokoła jądra $\tau = 1/\nu_0$.

Jeśli nie jest znana chyżość $u$, lub okres obrotu $\tau$, to z wyrażeń (1) nie można obliczyć promienia toru $r$. To też model Rutherforda nie może stąd wyznaczać szczegółowych wartości $\nu$. Dla danego atomu możliwe są najrozmaitsze tory elektronowe: każdy z nich jest możliwy i również uprawniony. — Tory planet mogą być wyznaczone, bo $\tau$ może być zmierzone. Są one trwałe. — Gdyby jednak jakaś przyczyna kosmiczna (siła), zewnątrz systemu słonecznego działająca, zmieniła trwały tor np. ziemi, a zatem i czas jej obrotu dokoła słońca, poczem przestała działać, ziemia nie powróciłaby na swój dawny tor. Ten nowy stan równowagi pomiędzy słońcem a ziemią byłby tak samo uprawniony, jak dawny.

1) Tymczasem atomy, wprowadzone w stan pobudzenia dopływem energji zzewnątrz (np. ciepła), wykazują nie dowolne, lecz ściśle dla każdego z nich określone rodzaje częstości drgań $\nu$, a więc i tory obrotu elektronów nie mogą być w nich dowolne. A nadto trwałość atomu wymaga, by elektrony, wyprowadzone ze swych normalnych torów, samorzutnie wracały na nie, po ustaniu przyczyny, która tę zmianę toru wywołała.

2) Gdyby krążenie elektronów dokoła jądra atomowego było w istocie przyczyną emitowania energji, to strata energji emitowanej musiałaby zachodzić na wszystkich, a nie wyjątkowych tylko torach; i musiałaby pociągnąć za sobą ostatecznie spadnięcie elektronu na jądro, co byłoby również w sprzeczności z warunkiem trwałości atomu.

A zatem ostatecznie widzimy, że model budowy atomu, tak jak go pierwotnie podał Rutherford, nie odpowiada warunkowi trwałości atomu, nie określa też własności emitowanego przez atom widma swoistego.

Te zasadnicze, ogólne braki pierwotnego modelu atomu według Rutherforda usuwa nowa genjalna koncepcja *N. Bohra.*

2. *Postulaty ogólne teorji Bohra.* — Bohr opiera wywód swego modelu budowy atomu — na następujących postulatach:

1) Atom, absorbując energję z zewnątrz, lub emitując ją na zewnątrz podczas promieniowania, nie pobiera i nie oddaje jej w sposób

ciągły, lecz — zgodnie z teorją promieniowania *Plancka* (1900 r.) — czyni to „kwantowo“, tj. drobnemi ściśle określonemi porcjami, czyli „kwantami“. — To kwantum energji $q$ jest tem większe, im częstość drgań $\nu$ jest większa, czyli:

$$q = h.\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gdzie $h$ jest pewną stałą „uniwersalną“ wielkością, zwaną stałą Plancka. — Wielkość $h$ ma wymiary: [energja × czas], czyli stanowi wielkość fizyczną, którą nazywamy „działaniem“ i jest tej wielkości najmniejszym kwantem, zwanym „elementem kwantowym“. — Liczbowa jej wartość jest dokładnie znana i wynosi:

$$h = 6{\cdot}55 \times 10^{-27}\ erg.\ sek. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Z tego „kwantowego“ sposobu pobierania i oddawania energji przez atom wynika, że ilość możliwych dopuszczalnych torów, po których elektrony atomu krążyć mogą, nie może być dowolna.

2) Różnica energji $E_m - E_n$, jaką krążący elektron wykazuje na 2 różnych torach $m$ i $n$ jest równa $h\nu$-energji, jaką ten elektron pobiera lub emituje, czyli:

$$E_m - E_n = h\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

3) Atom emituje energję nie na skutek krążenia swych elektronów po wybranych torach, lecz na skutek „przeskoków“ ze swych kwantowych torów „wyższego poziomu energji $E_m$ na tory niższego poziomu $E_n$. Liczba tych przeskoków wyraża się częstością drgań $\nu$, emitowanej fali. — Odwrotnie rzecz się ma przy absorbcji: tu elektron doznaje podniesienia z niższego toru kwantowego na wyższy.

3. *Budowa atomu wodoru a jego widmo według Bohra.* — Powyżej sformułowane postulaty są założeniami ogólnemi, a więc muszą leżeć w osnowie budowy atomów każdego pierwiastka. Najwyższy ich sprawdzian przedstawia model budowy atomu wodoru, złożonego jak wiadomo z jądra o 1 protonie $H^+$ i tylko z 1 elektronu, a więc atomu najprostszego (p. Rys. 134). — *Bohr* dochodzi do określenia szczególnych cech budowy atomu w sposób następujący:

1) *Obliczenie torów kwantowych.* — Siła odśrodkowa $F_k$, działająca na elektron o masie $\mu$, krążący po torze w promieniu $r_n$ wyraża się jak wiadomo wzorem:

$$F_k = \mu.\frac{u^2}{r_n}, \text{ albo: } F_k = \mu.\frac{4\pi^2.r_n}{\tau^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

gdzie symbole $\mu$, $u$, $\tau$ i $r$ — mają znaczenie, jak powyżej (p. str. 514).

Iloczyn $F.r$ — jest momentem tej siły, a $F.r.\tau$ jest wyrazem pracy, którą siła ta wykonuje na drodze $r$ w czasie $\tau$. — Jest to wielkość, która w fizyce określa się jako „akcja“ lub „działanie.“ —

W myśl teorji kwantowej energja, równoważna tej akcji, musi być również pobierana „kwantowo“, tj. porcjami, których liczbowym wyrazem niech będzie wielkość $hn$. — A zatem mamy:

$$hn = F_k . r_n . \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

A stąd z uwzględnieniem wyrażenia (5) i oczywistej relacji: $u = \frac{2\pi r}{\tau}$

$$hn = \mu . \frac{4\pi^2 . r_n^2}{\tau}, \text{ albo: } hn = \mu . u . 2\pi r_n \quad . \quad . \quad (6)$$

Wyrażenie (6) oraz wyrażenie (1), które odpowiada warunkowi niezakłuconego biegu elektronu po torze $r_n$ — gdy elektron nie pobiera, ani nie emituje energji, — przez wyeliminowanie z nich wielkości $\tau$, względnie $r$ dają wzory na obliczenie: $r$ i $u$, a mianowicie:

$$r_n = \frac{h^2 . n^2}{4\pi^2 . \mu . \varepsilon^2} \quad \text{i} \quad u_n = \frac{2\pi . \varepsilon^2}{h . n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Wzory te mówią nam odrazu, że:

$$r_1 : r_2 : \ldots \; r_n = 1^2 : 2^2 : \ldots \; n^2$$
$$u_1 : u_2 \ldots . \; u_n = n : (n-1) \ldots . 1.$$

czyli: $r_n = r_1 . n^2$, i $u_n = u_1 . \frac{1}{n}$ . . . (8)

Tor o najmniejszej kwantowej liczbie $n = 1$, jest to tor odpowiadający normalnemu stanowi atomu. Wszystkie tory wyższe — są torami elektronu w atomie „podnieconym“. — Wyrażenia (7) dają podstawę do obliczenia dowolnego kwantowego promienia $r_n$ i szybkości obwodowej $u_n$ elektronu na tym torze.

Wstawiając w wyrażenia (8) szczegółowe znane skądinąd dla atomu $H$ wartości: $\mu$ i $\varepsilon$ (p. str. 501) oraz $h = 6 \cdot 55 . 10^{-27}$ i zakładając $n = 1$, obliczamy oddzielnie $r$ i $u$ tj. promień 1-go normalnego toru elektronu i szybkość obwodową na tym torze, jako równe:

$$r_1 = 0 \cdot 53 . 10^{-8} \; (cm) \qquad u_1 = 2 \cdot 187 . 10^8 \; (cm/sek),$$

a zatem zgodnie z relacją (5):

$$r_n = 0 \cdot 53 . 10^{-8} . n^2 \; (cm) \qquad u_n = 2 \cdot 187 . 10^8 . 1/n \; (cm/sek).$$

Zgodnie z powyższemi liczbowemi wynikami, budowa atomu $H$ przedstawia się modelem, jak na Rys. 134, w którym tor 1. — jest torem normalnym, wyznaczającym jego objętość atomową.

2) *Wywód ogólnego wzoru linij widmowych.* — Stan równowagi, panujący w atomie $H$, na każdym z jego torów kwantowych określa się warunkiem równowagi sił odśrodkowej i dośrodkowej: $F_k = F_p$ (p. wzór 1, str. 514). W tym stanie całkowita energja $E$ krążącego elektronu musi być wartością stałą: $E = const.$

Energja ta $E$ składa się: — 1) z kinetycznej energji $E_k$, elektronu po jego torze, oraz — 2) z jego potencjalnej energji $E_p$, czyli:

$$E = E_k + E_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Wartość tych energji wyznaczają nam wyrażenia:

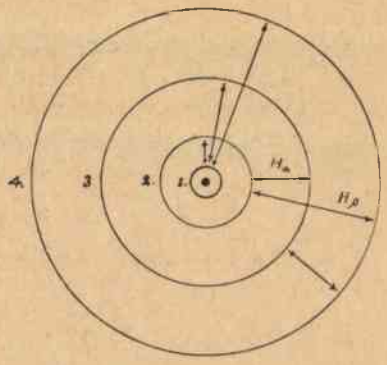
$$E_k = \frac{m.u^2}{2}, \qquad E_p = -\frac{\varepsilon^2}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wyrażenie na $E_p$ — reprezentuje wielkość pracy, którą wykonać trzeba przeciw sile elektrostatycznego przyciągania, $F_p = 1/r^2.\varepsilon^2$, aby elektron o naboju $(-\varepsilon)$, wyprowadzić z oddalenia $r$ od jądra $(+\varepsilon)$ atomu, po za obręb przyciągania, tj. do $r = \infty$. — Mamy zatem:

$$E_p = -\int_r^{\infty} \varepsilon^2.r^{-2}\,dr, \text{ tj.} = -\frac{\varepsilon^2}{r}.$$

Pomiędzy wartościami $E_k$ i $E_p$ istnieje relacja, którą wyprowadza się z równowagi ich sił w sposób następujący. Skoro $E_k = E_p$, to znaczy:

$$m.\frac{u^2}{r} = \frac{\varepsilon^2}{r^2}.$$




Rys. 134. — Model atomu wodoru $H$: 1 tor elektronu w normalnym stanie, wyznaczający objętość atomu o promieniu $r_1 = 0{\cdot}53\,.\,10^{-8}\,cm$; tory 2, 3, 4 i t. d. — odpowiadają stanowi podniecenia. — Kierunek i położenie strzałek wyznaczają „przeskoki" elektronów podczas emisji (kier. dośrodkowy), lub absorbcji światła (kier. odśrodkowy).

Wyrażenie to, po wymnożeniu przez $\frac{r}{2}$, przechodzi w wyrażenie:

$$\frac{1}{2}m.u^2 = \frac{1}{2}.\frac{\varepsilon^2}{r},$$

którego lewa strona (p. wyrażenie 10) jest wyrazem energji kinetycznej: $E_k$, a prawa — energją potencjalną w ilości: $^1/_2\,E_p$ z odwrotnym znakiem. — Stąd więc wynika:

$$E_k = -\frac{1}{2}.E_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Wstawiając wartości te w wyrażenie (9), otrzymujemy odrazu:

$$E = +\frac{1}{2}E_p, \quad \text{albo:} \quad E = -E_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Czyli wzory do obliczenia całkowitej energji $E$ krążącego elektronu, wyrażonej wartością pracy, jaką zużyć trzeba aby go wyrwać całkowicie z toru o promieniu $r$.

*Uwaga.* — Dla całkowitego wyrwania elektronu z jego toru „normalnego“ $n = 1$, ma oczywiście $E$ maksymalną wartość $E_{max}$. Wartość $E_{max}$ jest to właśnie ciepło jonizacji atomu.

Otrzymane wyrażenia (10) i (12), po postawieniu w nich wartości $r$, $u$ z wyrażeń (7), dają odrazu wzory do obliczenia wartości: $E_k$, $E_p$ i $E$, a więc np. dla $E$ otrzymujemy wzór:

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu . \varepsilon^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Stąd pozostaje już jeden ostateczny krok do obliczenia $\nu$, czyli częstości przeskoków elektronu pomiędzy dwoma kwantowemi jego torami $n$ i $m$ a mianowicie. — W myśl drugiego postulatu *Bohra* (p. wzór 4, str. 515), piszemy:

$$h . \nu = E_m - E_n,$$

przyczem, jeśli chodzi o emisję energji, „liczba kwantowa“ $m$ musi być większą od $n$, tj. $m > n$, by było $E_m > E_n$.

Po podstawieniu w wyrażenie to wartości $E$ z wyrażenia (13), otrzymujemy odrazu wzór, do obliczenia częstości drgań $\nu$ emitowanego promieniowania przez atom wodoru $H$:

$$\nu_H = \frac{2\pi^2 . \mu . \varepsilon^4}{h^3} \cdot \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

A ponieważ $\lambda = 1/\nu . c$, gdzie $c$ — jest stałą szybkością światła $c = 3.10^{10}$ *cm*, przeto wzór (14) określa równocześnie i długość $\lambda$ emitowanej fali.

Analogiczny wzór wyprowadza się i dla atomów innych pierwiastków z tą tylko różnicą, że zamiast $\varepsilon^4$ występują wartości: $(-\varepsilon)^2 . (+Z^2 . \varepsilon^2) = \varepsilon^4 . Z^2$, czyli wchodzi nowy czynnik $Z^2$, tj. kwadrat z liczby porządkowej danego pierwiastka. — Ponieważ czynniki: $\mu$, $\varepsilon$ i $h$ — reprezentują tu wartości stałe, przeto wzór (14) można przedstawić ogólnie jako wyrażenie:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R . Z^2 . \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

3) *Obliczenie szczegółowe linij widma wodorowego.* Stała $R$ — wzoru (14), lub (15), wyrażona w szczegółowych wartościach $\mu$, $\varepsilon$ i $h$ daje na $R$ wartość:

$$R = \frac{2\pi^2 . \mu . \varepsilon^4}{h^3} = 3 \cdot 27 \times 10^{15}\ sek^{-1} \quad . \quad (16)$$

Przyjmując za kwantowe liczby $n$ i $m$ wartości szczegółowe: — 1) $n = 1$, $m = 2, 3, 4$, albo: — 2) $n = 2$, $m = 3, 4, 5 \ldots$ a wreszcie: — 3) $n = 3$, $m = 4, 5, 6$ i t. d. — otrzymujemy 3 serje

linij widma wodorowego, które w przedziwny sposób zgadzają się z serjami, odkrytemi spektroskopowo: przez *Lymana* (dla ultrafioletu), przez *Balmera* (dla zwykłego światła), przez *Paschena* (dla ultraczerwieni).

Zauważyć należy, że *Balmer* jeszcze w 1885 r. wykazał, że oznaczone doświadczalnie wartości $\nu$ w widzialnej części widma wodoru, dają się przedstawić wzorem: $\nu = R.(^1/_4 - ^1/_{m^2})$, gdzie $m = 3, 4, 5$ i t. d., a stała $R$ obliczona dokładnie później przez *Rydberga* ma wartość $R = 3{\cdot}2903 \times 10^{15}$, tj. wielkość prawie dokładnie równą tej, którą *Bohr* teoretycznie wyliczył z wartości stałych uniwersalnych, jakiemi są: $\mu$, $\varepsilon$ i $h$.

Wynik ten jest najwymowniejszym potwierdzeniem słuszności ogólnych postulatów teorji *Bohra*, której dalszych niezwykle doniosłych wyników — nie możemy niestety tu dalej rozpatrywać.

**7. Zakończenie.** — 1. *Teorja Bohra a układ perjodyczny.* — Tematu tego, niezmiernie bogatego w treść, nie możemy tu również poruszać, wyprowadziło by to nas daleko poza ramy, zwięzłego podręcznika „Chemji Ogólnej“, jakim ma być ta książka. — Zauważymy tu jedynie jeszcze, że teorja *Bohra* stworzona początkowo dla spektralnych własności pierwiastków, objęła sobą rychło i wiele innych własności atomu. W rezultacie powstało stąd najwyższe uogólnienie, obejmujące wszystkie własności i wszystkie pierwiastki. — Jest to teorja samego układu perjodycznego, która objaśnia, w jaki sposób, według jakich praw, z najprostszego w budowie swej atomu wodoru powstać mogły wszystkie inne coraz to bardziej złożone atomy i dlaczego i kiedy atomy te okazują perjodyczność własności. Podstawy tej teorji dał również Bohr. Narazie jest ona jeszcze niezupełna i daleka od wykończenia.

2. *Powstawanie drobin z atomów.* — Kwestja powstawania związków chemicznych z atomów pierwiastków — jest kwestją wiążącą się ściśle z pojęciem powinowactwa chemicznego, które poprzednio (p. str. 96) zdefinicjowaliśmy jedynie formalnie (termodynamicznie), lecz nie co do istoty (rodzaju) sił, jakie tu w grę wchodzą. — Jaki jest mechanizm wytwarzania się drobin z atomów, jaka jest wewnętrzno-przestrzenna struktura powstałych stąd połączeń, w jakim stanie atomy bytują w układzie wytworzonej z nich drobiny i t. p. — oto nowe dalsze zagadnienia, które muszą znaleźć i częściowo znalazły już wytłumaczenia, zgodne z osiągniętemi dotąd wynikami w dziedzinie budowy samych atomów. — Są to jednak tematy zbyt obszerne, wybiegające znacznie poza ramy początkowego wykładu chemji ogólnej, tak samo jak i wiele innych pokrewnych kwestyj, do których przedewszystkiem zaliczyć należy zagadnienie — o budowie wewnętrznej układów krystalicznych w związku z siatkowo-przestrzennem ugrupowaniem w nich atomów i drobin.

## ZAUWAŻONE OMYŁKI DRUKU.

| *Str.* | *Wiersz:* | *Zamiast:* | *Winno być:* |
|---|---|---|---|
| 8 | 5 gór. | Rozdz. XV | Rozdz. XXVI |
| 13 | 5 dol. | około 1023 | około 1033 |
| 14 | 2 „ | i atmosfery | 1 atmosfery |
| 23 | 10 „ | $HCl_2$ | $HCl$ |
| 26 | 20 gór. | $2 \cdot 13\ cm^2$ | $2 \cdot 13\ cm^3$ |
| 27 | 8 „ | 71 *atm* | 73 *atm* |
| 42 | 11 dol. | $5 \cdot 5 \times 10^{19}$ | $4\ 5 \times 10^{19}$ |
| 76 | 6 i 21 dol. | Rozdz. XIV | Rozdz. XV |
| 84 | 12 „ | Połączenie | Połączenia |
| 92 | 8 gór. | $\lambda = (300-700) . 10^{-5}\ cm$ | $\lambda = (4-8) . 10^{-5}\ cm$ |
| 93 | 10 dol. | z solą | ze sobą |
| 68 | 7 i 9 dol. | $V_2 - V_1$ | $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ |
| 103 | 10 „ | $\Delta t = 328 \cdot 5$ | $\Delta t = 318 \cdot 5$ |
| 151 | 9 gór. | siarkowodoru | etylenu |
| 152 | 10 „ | Stąd znamy: | Stąd mamy: |
| 186 | 14 „ | Dysocjacja elektryczna | Dysoc. elektrolityczna |
| 201 | 2 „ | np. $Fe(OH)$ | np. $Fe(OH)_2$ |
| 205 | 7 „ | 1 *Farad* | 1 *Faraday* |
| 206 | 16 „ | $q\ cm$ | $q\ cm^2$ |
| 210 | 17 „ | 1 *Farad* | 1 *Faraday* |
| 210 | 17 dol. | właściwe $\alpha$ | właściwe $\varkappa$ |
| 214 | 6 „ | $n_k = 5,\ n_a = 3$ | $n_k = {}^5/_8,\ n_a = {}^3/_8$ |
| 231 | 5 gór. | $\varepsilon_2$, gdyż ... $= \varepsilon_2$ | $\varepsilon_1$, gdyż ... $= \varepsilon_1$ |
| 235 | 7 i 11 dol. | $10_2,\ 10_3$ | $10^2,\ 10^3$ |
| 237 | 6 gór. (wzór) | $0 \cdot 008$ | $0 \cdot 058$ |
| 243 | 13 „ (wzór) | $10^{-\frac{0 \cdot 058}{0 \cdot 58}}$ | $10^{-\frac{0 \cdot 58}{0 \cdot 058}}$ |
| 284 | 1 dol. | wzór (3) ... $OH$ | $H$ |
| 319 i 320 | 1 „ | Rys. 95 | Rys. 96 |
| 332 | 11 „ | fosforowe | fosfonowe |
| 366 | 15 gór. | materjałów gazowych | materjałów węglowych |
| 369 | 25 „ | następnie oddystylowaniu | następne oddystylowanie |
| 429 | 16 „ | $K_4(FeCN)_6$ | $K_4 . Fe(CN)_6$ |
| 456 | Tab. XXXI | $14 . {}^{28 \cdot 6}Si$ | $14 . {}^{28 \cdot 06}Si$ |
| 456 | Tab. XXXI | $89 . {}^{(221)}Ac$ | $89 . {}^{(220)}Ac$ |
| 501 | 4 gór. | 170 *m/sek* | 1700 *m/sek* |

# SKOROWIDZ RZECZOWY.


Absolutne zero temp. 27, **41** i n.
absorbcja 56
acetylen **354**, 407
acetylenek miedzi 355
acydymetrja 177
adsorpcja 56. 78, 121, **199** i n. 349
agat 379
aktyn 10, 465, **468** i n.
aktyno-ołów 482, **484**
akumulator 441
alfa-cząstka 11, **472** i n.
„ cząstki enerja
„ kinetyczna 12, **502**
aljaże, p. stopy 387
alizaryna 419
alkalja 85 i n. **389** i n.
alkalimetrja 177
alkaliczność p. zasadowość
allotropja **89** i n. 146 i n.
aluminjum, p. glin 313 i n.
ałuny glinowe 130, 163, **419**
„ chromowe 419, 432
„ żelazowe 316
amalgamat złota 451
„ cyny 438
amalgamaty 387 i n. **446**
ametyst 379
amidek potasu 312
amido-miedziowe sole 441
„ rtęciawe i rtęciowe 448
amon 310 i n.
amonowe połączenia 401 i n.
amonjak 17, 139, **307** i n. 369, 433
analiza wogóle 7
„ miarowa 175 i n.
„ powietrza 300 i n. (rys. 89)
„ widmowa 391 i n.
anhydryt 405
anjony 183
anoda **181**, 183, 469
antracen 369
antracyt 347
antychlor 296
antykatoda 469
antymon **342** i n.
antymonit 342
antymonowodór 342 i n.
aparat, p. przyrząd
apatyt 328, 404
argentyt 443 i n.
argon 305 i n.
argonowce **298** i n. 463
arsen 110, **337** i n.
arsenek cynku 339
arsenopiryt 337
arsenowodór 339 i n.
arszenik 338, **340**
asocjacja drobin **258** i n. 323
asymilacja węgla 302 i n. 361 i n.
atmosfery obieg składników 301 i n.
„ składniki 299 i n.
atom 11, 46, **110**, 505 i n.
„ elektryczny, p. elektron
„ „ dodatni, p. proton
„ gramowy, p. gramo-atom
atomu budowa 505 i n. 509 i n. **513** i n
„ defekt masy 512
„ jądro **457** i n. 500 i n.
„ masa **507** i n.
„ własności obwodowe 513
„ „ wewnętrzne 513
„ wymiary 112. 501 i n. 505
atomowa objętość 460 i n. 516
atomowe połączenia 130
aurypigment 337, **341**
austenit 425
autokataliza 273, **279**
azot 298 i n.
„ atmosferyczny 305
„ chemiczny 305
„ związany 314
azotan amonu 326, **401**
„ bizmutu 344
„ potasu 400
„ sodu 315. p. saletra 395
„ srebra **449**
„ strontu 410
azotany bizmutu 344 i n.

azotek boru 299, **386**
„ glinu 307
„ krzemu 378
„ litu 299, **393**
„ magnezu 299, 307, 332
„ tytanu 441
„ wapnia 299, 307
azotki metali 299 i n.
azotniak, p. cyjanamidek wapnia
azotowce 298 i n.
azotyn amonu 298
„ potasu 400
azotyny 324 i n.
azuryt 443, 445

Bacterium radicicola 302
bakterje korzonkowe 302
„ denitryfikacyjne 302
„ nitryfikacyjne 395
bar 403, **408**
baryt 404
bejcowanie tkanin 419
benzol diagramat par 31
beryl 411
bezwodniki 86 i n.
bezwodnik azotawy 324
„ azotowy p. pięciotlenek azotu
„ arsenawy i arsenowy 340, **341**
„ borowy, p. trójtlenek boru 385
„ chlorawo-chlorowy 266
„ chromowy p. trójtlenek chromu
„ fosforawy p. trójtlenek fosforu
„ fosforowy p. pięciotlenek fosforu
„ jodowy 269
„ krzemowy 379 i n.
„ kw. melitowego 355
„ manganawy, manganowy 436
„ nadchlorowy 260, **268**
„ podchlorawy 260, **263**
„ siarkawy 282 i n.
„ siarkowy p. trójtlenek siarki
„ węglowy 4, 7 i n. **359** i n. 361
„ „ w atmosferze 300, 364
„ „ w przyrodzie 382
białka 76 i n.
biel cynkowa 414
„ ołowiana 440
bielące dział. podchlorynów 261, 263
„ działanie kw. siarkawego 283
„ „ wody utlenionej 134
biureta 175 (rys. 59)
bizmut 343 i n.
blenda cynkowa 414
„ sydotowa 467
„ uranowa pechblenda 466
błękit pruski 429
„ Turnbulla 429
bomba kolorymetryczna 103
boksyt 416
bor 384 i n.
boraks 384, **386**
borek krzemu 378
braunsztyn 82, 173, **434** i n.
brom 6, 165, **250** i n.
bromek azotu 327
„ arsenu 389
„ potasu 399
„ radu 467
„ rtęci 6
„ sodu 395
„ srebra 238, **450**
bromki arsenu 389
„ fosforu 333
„ metali 252
„ metaloidów 252
bromowodór 251 i n.
bronz zwykły 444
„ glinowy 417
brucyna 319
budowa atomu 500 i n.
„ drobin **178** i n. 519
„ kryształów 494 i n.
butan 352

Cechy, p. własności
cegła 420
celestyn 274
celuloza 347 i n. 362
cement 421
cementyt 425 i n.
cer 318, 341
ceruzyt 439
cez 389, **401**
chalcedon 379
chalkopiryt 443
chinhydron 241
chinon 241
chlor 5, **137**, **166** i n. 263
chloran potasu 82, 264, **399**
„ strontu 410
chlorany 264 i n.
chlorek amido-rtęciawy i rtęciowy 448
„ amonu 308 i n. **402**
„ amido-srebrowy 451
„ antymonu 122
„ azotu 310, **327**
„ baru 131 i n.
„ bizmutu 344
„ boru 386
„ chromu 432
„ cynku 349, **414**
„ glinu 418
„ kobaltu 197, **430**
„ krzemu 383
„ magnezu 412
„ niklu 430
„ ołowiu 5, 441
„ platynowy 453
„ potasu 82, **399** i n.
„ sodu **394** i n.

chlorek srebra 236 i n. **450**
„ sulfurylu 282
„ wapnia 131, **405**
„ złotowy 452
chlorki antymonu 122, **343**
„ arsenu 330
„ cyny 438
„ fosforu 230
„ manganu 173
„ miedzi 444
„ metali i metaloid. 167
„ rtęci 447
„ siarki 296
„ żelaza 427 i n.
chlorofil 362
chlorowce 165 i n.
chloryny 267
chlorowodór 137, 169 **171** i n.
chrom 431 i n.
chromit 434
chromian ołowiu 434
„ potasu i sodu 434
ciała bezpostaciowe 28 i n.
„ krystaliczne 28 i n. 163, 496
„ promieniotwórcze 465 in.
ciecze 19 i n. 42 i n.
ciepło atomowe 161 i n.
„ a energja 39 i n.
„ a praca 91 i n.
„ parowania 28 (Tab. 5), 43 i n.
„ „ wody 127
„ radjo-przemian 467, 479, 511
„ reakcyj 90 i n.
„ topnienia 28 (Tab. 5), 43 i n.
„ „ wody 127
„ właściwe pierwiastków 161
ciężary atomowe 143, **149** i n. 457
„ „ oznaczanie 156 i n.
„ „ zestawianie (Tab. 31 i 35)
„ drobinowe względne **141** i n.
„ „ oznaczanie 151 i n.
„ „ rzeczywiste 149 i n.
ciężar atomu wodoru **145** i n. 512
„ „ tlenu 145
ciśnienie gazu kinetyczne 37 i n.
„ krytyczne 23
„ osmotyczne 58 i n.
„ powierzchniowe cieczy 43 i n.
cukier 286, 362
cyjan i cyjanki 365
cyjanowodór 193, **365**
cyjanamidek wapnia 408
cyna 437 i n.
cynfolja, p. staniol
cynian i cynin sodowy 438
cynk 117, 411, **413** i n.
cynkan potasu 415
cynober 448
cyrkon 442
cząsteczka, p. drobina
cząsteczki $\alpha$ 474 i n.
czerń platynowa 120 i n, **453**
czterotlenek azotu 323
„ chromu 135
„ osmu, rutenu 454

Dagerotypja 451
depresja drobinowa **64** i n.
„ temp. krzepnięcia 65 i n.
denitryfikacja 302
diagramat benzolu 31 (rys. 12)
„ destylacji kw. azotowego 319
„ rozpuszczalności 52 (rys. 17)
„ objętości atomow. 461 (rys. 122)
„ siarki 276 (rys. 83)
„ obniżenia prężn. par 64 (rys. 24)
„ skraplania gazów 25 (rys. 11)
„ prawa Boyle'a 15 (rys. 5)
„ prawa Gay-Lussaca 17 (rys. 6)
dializa 66 i n.
diament 350, 357
dmuchawka, p. palnik (rys. 42)
dolomit 411
drobinowe połączenia 130
drobiny 12, 46, 111, **141** i n.
„ gramowe, p. gramodrobiny
„ jednoatomowe 162, 306
duraluminjum 417
dwuamid, p. hydrazyna 313
dwuchromian potasu 132 i n.
dwufeniloamina 319
dwuwęglan sodu, p. kw. węglan sodu
dwusiarczek węgla 253, 351, **364** i n.
dwutlenek azotu 323
„ chloru 266
„ krzemu 379, p. krzemionka
„ manganu **435** i n.
„ ołowiu 441
„ siarki 281 i n.
„ węgla 4 i n., 138 i n., **357** i n.
„ wodoru, p. woda utleniona
dyfuzja w gazach i cieczach 34
„ w roztworach 58 i n.
„ wodoru 119 (rys. 41)
dyfrakcja światła 494 i n.
dyfrakcyjna siatka 497 i n.
dysocjacja amonjaku 192 i n., **308** i n.
„ amonowych soli 311 i n.
„ czterotlenku azotu 323
„ elektrolitów 186 i n.
„ dwurodzajowa 415
„ dwustopniowa 280, 289, 336
„ drobin gazowych **254**, 278 i n.
„ metanu 353 (Tab. 25)
„ par arsenu 338
„ „ bromu 255
„ „ fosforu 330
„ „ jodu 254 i n.
„ „ siarki 278
„ „ wody 129

dysocjacja salmjaku 311 i n.
dyspersja 73 i n.
dyspersyjne układy 73 i n.
dystylacja wody 127
„ mieszanin 319 i n.
„ kw. solnego 172
„ frakcjonowana 319 i n.
„ sucha 348, **367**

Ebuljoskop 158 (rys. 51)
ekabor 462, p. skand
ekaglin 462, p. gal
ekakrzem 463, p. german
elektrody 181 i n.
elektroda chinhydronowa 241
„ gazowa 232
„ normalna 241
elektroforeza 198 i n.
elektrobodźcza siła **205** i n.
„ ogniw. galw. 227 i n., 246
elektrolity 198 i n.
elektroliza 180 i n.
„ chlorku cyny 182
„ „ ołowiu 5
„ „ sodu 181 (rys. 61, 62)
„ chlorowodoru 171, 182
„ kwasów, soli, zasad **183** i n.
elektrony 185, **470**, 501
„ skrajne 505 i n.
„ wewnętrzne 505 i n.
elektrometr kapilarny 247 (rys. 78)
elektroskop 466 (rys. 123)
element, p. pierwiastek
elementarny ładunek 186, **470**, **501** i n.
emanacja aktynu 483
„ radu 465 i n., **474** i n.
„ toru 483
emulsje koloidalne 74
energja chemiczna 90 i n., **96** i n.
„ cieplna 91 i n.
„ elektronów w atomie 516 i n.
„ kinetyczna $\alpha$-cząst. 11, **502**
„ mechaniczna 93 i n.
„ powierzchniowa cieczy 199
„ prądu elektrycznego 207 i n.
„ promienista 91, 363
„ promieniowania słońca 363
„ radjoaktyw. przemian 467 i n.
„ wewnętrzna **92**, 223
„ wewnątrzat. przemian 511 i n.
„ wolna i związana 95, **97** i n.
„ „ ogniw galw. 226 i n.
enzymy 121
etan 352 i n., **354**
etylen 151, 354
eudiometr Hofmana 125, 137 (rys. 47)

Fabrykacja, p. także otrzymywanie
„ gazu świetlnego 371 i n.
„ glinu 417
Fabrykacja kw. azot. 314 i n. (rys. 94)
„ kw. z powietrza 321 (rys. 97 i 98)
„ „ siarkowego 290 i n. (rys. 86)
„ lodu 358
„ sody 396 i n.
„ „ żrącej 398
„ szkła 409
„ zapałek 331
„ żelaza i stali 422 i n.
fajansowe wyroby 420
faza gazowa, ciekła, stała **31** i n.
fazy dyspersyjne 73 i n.
„ zwarte 73
fenolftaleina 197
ferryty 425 i n.
flaszka Woulfa 118 (rys. 40 i 41)
flint, szkło 409
flogiston 104
fluor 165, **256** i n.
fluorek arsenu 339
„ boru 386
„ glino-sodowy 418
„ fosforu 333
„ krzemu 383
„ wapnia 405 i n.
„ węgla 351
fluoroglinian sodowy 418
fluorowodór 257 i n.
fluoroforta 383
fluoryt 115, 256, 401, 405
formaldehyd 75
fosfor i jego odmiany 84, 298, **328** i n.
fosforan litu 393
„ magnezu 413
„ magnezo-amonawy 336, **413**
„ wapniowy 332, **406**
fosforany wapnia 406
fosforek cynku 332
„ wapnia 330, 332
fosforki metali 330
fosforescencja 330
fosforowodór 321 i n.
fosforyty 328, 404
fosforjak 332
fosgen 357
fosfon 332, p. grupa fosfonowa
fotografja 450 i n.
frakcjonowanie p. dystylacja
fryszowanie żelaza 424

Gadolinit 421
gal 462
galaretowienie koloidów 78 i n.
galenit 439
galman 411, 413
galwaniczne ogniwa 221 i n.
galwanoplastyka 446
gaz rozweselający 327
„ świetlny 169, **367** i n.
„ wodny 355, **370**

gaz generatorowy 370
„ ziemny, p. metan
gazownie 370 i n.
gazy wogóle 13 i n. 46
„ szlachetne **298**, 305, 463
„ suche (naftowe) 352
german 441, 463
gęstość gazów 17 (Tab. 2)
gips 404, **405**
glejta 440
glicynjum, p. beryl
glin 416, **417**
gliniany 418
glinka porcelanowa, p. kaolin
gliny 418
glinokrzemiany **381** i n., 420
grafit **350** i n, 357
gramoatom 147 i n.
gramoatomowa objętość 460 i n.
gramodrobina 148
gramodrobinowa objętość **148**, 496
gramorównoważnik **176**
gramokalorja 91 i n.
grupa amonowa 310, **401** i n.
„ fosfonowa 332
„ hydroksylowa 312, 333
grynszpan 445
gwajakol 89

Hafnjum 499
halit 394
halogeny p. chlorowce
hel 10, 306, 471, **473** i n.
heljograwura 434
hemoglobina 356
hematyt 422
hipoteza wogóle 36 i n.
„ Arheniusa 186 i n.
„ atomistyczna 110 i n.
„ Avogadry **139** i n.
hydrargilit 416
hydrat chloru 167
hydraty 129 i n.
„ kw. siarkowego 286
hydrofoby i hydrofile **79** i n.
hydrazyna 313
hydrożele 76 i n.
hydroksyl 312, 333 i n.
hydroksylamina 312 i n.
hydroliza chlorków fosforu 333
„ chlorków siarki 296
„ fosforanów 336 i n.
„ metaloidowych chlorków bromków 252, 296, 333
„ siarczków 280 i n.
„ siarczynów 284
„ w roztworach **336** i n.
hydrosole 76 i n.

Ind 421
indykatory **85** i n.
indygo 89, 135, 168, **263** i n.
iryd 453
iterb 422
itr 421
izatyna 263
izobary **486**, 510
izomorfizm 163 i n.
izotopja 484 i n. 488 i n. 510
„ radjopierwiastków 484 i n.
„ zwykłych pierwiast. 488 i n.
izotopy ołowiu 484 i n.
„ (metody rozdziału) 490
Izotermy ściśliwości gazów 25 i n.

Jądra atomowe 503 i n.
„ cechy ogólne 506
„ ładunek 504 i n.
„ skład 507
„ rozpad 473
jaspis 379
jod 89, 165, **252** i n.
jodek arsenu 339
„ azotu 327
„ potasu 89, 134, **253**, 399
„ rtęci 4, 6, **276** i n.
„ sodu 395
„ srebra 238, 259
jodometrja 191
jodowodór 255
jonizacja dektrolitów 220 i n.
jonjum 481
jony azotynów 324
„ białek 200
„ chlorowców 259
„ jodu 253
„ gazowe 502
„ koloidalne 198 i n.
„ „ micelle 201 i n.
„ sprzężone 388 i n.
„ szybkość wędrowania 213 i n.
„ wodorotlenowe 189 i n. 242 i n.
„ wodorowe 188 i n. 289 i n.
„ wogóle 502

Kadm 411, **416**
kainit 399, 412
kalcyt 403, 406
kalomel **447**
kalorja 91 i n. **102** i n.
kalorymetrja 102 i n.
kamień filozoficzny 8
kaolin **381**, 420
karbid, p. węglik wapnia
karbol 369
karnalit 165, **399**
karnotyt 468
kasyteryt 437

kataliza 120 i n.
katalizatory 120 i n.
katalityczne utlenianie amonjaku 309
„ utlenianie dwutlen. siarki 292
katjony 186
katoda 188
katodowe rozpylanie 75
kauczuk 68
kauczuk-wulkanizacja 296
kinetyczna teorja 36 i n.
kleweit 306
kobalt 429 i n.
koks 348 i n. **369**
koloidalne ciała organiczne 68 i n. 200
koloidalny młynek 75
koloidalne metale 68, 198
„ rozmiary 71 i n.
„ rodzaje 77, 79 i n.
„ siarczki 68, 198 i n.
koloidy 68 i 198 i n.
kolargol 77
koncentracja, p. stężenie kongo 197
konwertor Bessemera 424
koperwas miedzi, p. witrjol
korund 416
kreda 406
kruszce 389
kryolit 256, 418
krypton 306
kryoskop 159 (rys. 52)
krystaliczna budowa 495
krystaloidy 28 i n.
kryształ górski 379
kryształy mieszane 163 i n.
„ warstwowe 164 (rys. 53)
krzem 377 i n.
krzemiany **321**, 377
krzemień 379
krzemionka 377 i n.
„ koloidalna 76 i n.
krzemowodór 378
krzepnienie 20
ksenon 306
kupryt 443
kurkuma 85
kwantum elektryczności 501
„ energji 515
kwarc 379 i n.
kwas arsenawy i arsenowy 340
„ azotawy 314, **324**
„ azotowodorowy 313
„ azotowy 195, **314** i n. +
„ „ dymiący 215
„ borowy 195, **385**
„ bromowodorowy 251
„ bromowy 268
„ chlorawy i chlorowy 260 i n.
„ chlorowodorowy 172 i n. 195 +
„ chromowy 134
„ cyjanowodorowy 195, **365**
kwas fluorokrzemowodorowy 384
„ fluorowodorowy **257** i n. 383, 386
„ fosforawy i fosforowy 334, 335 i n. 349
„ jodowodorowy 255
„ jodowy 268 i n.
„ manganawy i manganowy 436
„ metantymonowy 343
„ metacynowy 438
„ metafosforowy 335
„ metakrzemowy 380
„ mrówkowy 195
„ nadchlorowy 260
„ nadjodowy 269
„ nadmanganowy 437
„ nitrozylosiarkowy 292
„ octowy 29, 195
„ ołowiawy 440
„ ortoantymonowy 343
„ ortofosforowy 195, **334**
„ ortokrzemowy 380
„ piroantymonowy 343
„ pirofosforowy 334
„ pirosiarkowy 286. **294**
„ podazotawy 314, **326**
„ podchlorawy 260, **262** i n.
„ siarkawy 195, **283** i n.
„ siarkocyjanowodorowy 195, **366**
„ siarkowodorowy 195.
„ siarkowy 6, 195, **286** i n. +
„ „ dymiący 294, 428
„ solny, p. chlorowodorowy
„ stearynowy 407
„ tetrationowy 296
„ tiosiarkowy 295 i n.
„ trójchlorooctowy 195
„ tytanowy 441
kwasoród, p. tlen 233
kwasowość 240 i n.
kwasy 85 i n. **188**
„ antymonu 343
„ beztlenowe 174 i n.
„ borowe 385
„ chlorowco-tlenowe 259 i n.
„ cyny 438
„ glinokrzemowe 381 i n.
„ krzemowe 380 i n.
„ selenu 297
„ tlenowe 174 i n.
„ telluru 297
„ wielozasadowe 258 i n. 280 i n.
kwintesencja 8
kwiat siarczany 277

Laki 419
lakmus 85, **197**
lampka Davy'ego 377
lantan 421
lazuryt 421
lignit, p. węgiel brunatny

limonit 423
liczba Avogadry 148 i n. 500 i n.
„ Hittorfa 214
„ Loschmidta 141 i n.
„ porządkowe 457, 493
lit 389, **393**

Ładunek jądra 493, 504
„ elektronu 501
łańcuchy węglowe 351 i n.
ług bielący 261
ług żrący, p. soda żrąca 397
łuk Volty 322

Magisterium bismuti 345
magnaljum 417
magnez 7, 116, 378 i n. **412** i n.
magnezja palona, p. tlenek magnezu
magnetyt 422
magnezyt 413
malachit 445
mangan 434 i n.
manganiany i manganiny 435
marmur 4, 406
martensyt 425
masa atomu, p. atom
„ drobiny, p. drobina
masy atomu defekt 512
masykot 440
maszyny oziębiające 308, **358**
metale, ogólne cechy **387** i n.
„ alkaljów 389 i n.
„ ciężkie i lekkie 388
„ metale szlachetne 389 i n.
„ ziem alkalicznych 403 i n.
metalografja żelaza 425
metalurgja żelaza 422 i n.
metaloidy 84 i n. 296 i n.
metan 352 i n.
metoda amonjakalna 397
„ Astona 490 i n.
„ Birkenland-Eydego 321 i n.
„ Bessemera 424
„ Castnera 173, **398**
„ Deacona 173
„ ebuljoskopowa 156 i n.
„ komorowa 287, **290**
„ kontaktowa 286, **292**
„ kryoskopowa 158
„ Leblanca 396
„ V. Meyera 152
„ Solvaya 397
metyloranż 85, **197**
miareczkowanie 176
miedź 443 i n.
miedzi połączenia 444 i n.
mielerz 348
mieszaniny 47 i n.
„ dyspersyjne 73 i n.
„ oziębiające 54
mieszaniny piorunujące 119, 129
mikromilimetr 69
mikron 69
mikroskop 69 i n.
mikrowaga 105
minja 441
mleko siarczane 277
„ wapienne 408
mosiądz 444
mydło (koloid) 68, **407**

Nadchlorany 267 i n.
nadmanganian potasu 82, 89, 135, **436**
nadmanganiany 436
naftalina 369
naczynie próżniowe, p. termofor 304
natrolit 381
neodym 422
neon **306** i n.
neutralizacja 87, **189** i n.
niedokwas 433
nikelin 430
nikiel i sole niklu 429 i n.
niton, p. radon; emanacja
nitrobenzol 319
nitrifikacja 318
nitrogliceryna 319
nitroceluloza 319
nomenklatura chemiczna 113 i n.

Objętość atomowa **460** i n. **516**
„ gramodrobiny **148** i n. 496
Ochraniacze koloidów 77 i n.
ogniwa galwaniczne 223 i n.
„ gazowe 231 i n.
„ tleno-wodorowe 232
„ koncentracyjne 234 i n.
„ normalne 246 i n.
ogniwo Helmholtza 247
„ Daniella 223, 233
„ Westona 246
octan wapniowy
„ potasu, sodu 193
odwracalność reakcyj 121 i n.
okres radjoakt. zaniku 477
oksydymetrja 177
oksyhemoglobina 356
ołów 439 i n., 484 i n.
ołowiny 440
ołowiu izotopy 484
ołowiu połączenia 439 i n.
opór elektryczny 206 i n.
ortyt 421
osm 454
osmotyczne ciśnienie 59 i n., 225 i n.
osmoza 59 i n.
osmotyczna teorja roztworów **58** i n.
„ „ ogniw. galw. **225** i n.
otrzymywanie, p. fabrykacja
„ miedzi 443

otrzymywanie srebra 448
„ złota 451
ozon 87 i n., 146
ozonizatory 88

Palenie, p. utlenianie 83 i n.
„ w chlorze 168 i n.
pallad 453 i n.
palnik Bunsena 375 i n.
„ Daniella
„ dmuchawka 119 (rys. 42)
„ Meckera 375
parowanie cieczy **20** i n. 44 i n.
pary nasycone 20 i n.
patyna, p. grynszpan 445
patynsonowanie 449
perjodyczny układ (Tab. str. 461)
perhydrol, p. woda utleniona 133
perlit 425
peptyzacja 75 i n.
pęcznienie 78 i n.
perła boraksowa 386
„ fosorowa 335
perpetuum mobile 92, 97
piasek monazytowy 421
piec elektryczny 322 (rys. 98), 407, 417
„ wielki 423 (rys. 120)
pierwiastek chemiczny 9 i n., 512
„ definicja 9, **510**
„ czysty, mieszany **493**. 510
pierwiastki cerytowe 421
„ promieniotwórcze 465 i n.
„ ziem rzadkich 421
„ klasyfikacja 510
„ rozpowszechnienie 9
pięciochlorek antymonu 343
„ fosforu 333
pięciotlenek arsenu 340, 341
„ azotu, fosforu 322, 333
piryt 422
piroluzyt 434
pirochromian potasu 433
platyna 68, 118, **453**
platynocyjanek baru 467
platynochlorek potasu 453
plejady 487 i n. 489 (Tab. 33)
płomień 372 i n.
„ odwrócony 373 (rys. 110)
„ Bunsena 374 i n. (rys. 113)
„ wodorowo-tlenowy 119
płóczka Woulfa 118 (rys. 39)
podchloryn wapnia 261, 263, **405**
podchloryny 260 i n.
podtlenek azotu 326 i n.
„ węgla 355
polaryzacja galwaniczna 247
polewa 420
polimeryzacja, p. asocjacja 258
polimorfizm 275
polon 465 i n., **468**, 478
połączenia, p. związki chemiczne 109, [111 i n.
„ addycyjne 283, 356
„ amido-miedziowe 445
„ „ rtęciowe 448
„ amonowe **310** i n., **401** i n.
„ atomowe 130 i n.
„ chlorowców z tlenem 259 i n.
„ fosforu z tlenem 333 i n.
„ „ z chlorowcami 333
„ drobinowe 130 i n.
„ litowe 393
„ manganawe, manganowe 435
„ siarki z chlorowcami 296
„ węglowe 351 i n.
„ złotawe, złotowe 452
„ żelazawe, żelazowe 428 i n.
porcelana 420
potas 389, 399 i n.
potasowe sole 399 i n.
potaż 401
potencjał elektrolityczny 225 i n.
„ „ normalny 230, (Tab. 19)
„ „ rtęci 231
„ „ wodoru 232
„ „ reakcyj chemicznych 244
potencjometryczne miareczkowanie 243 i n.
powietrze analiza 300 i n.
„ skład 299, (Tab. 22)
„ skroplone 302 i n.
powinowactwo chemiczne 96 i n.
pozytyw 450
prapierwiastek 464
prawo, p. także zasada
„ Boyle'a **14**, 39
„ Berthelota 99 i n.
„ Coulomba 220
„ działania masy 121 i n.
„ Dulonga i Petita 160 i n.
„ Faraday'a 184 i n.
„ Gay-Lussaca i Daltona 15
„ Guldberga i Waage'go 123
„ Henryego 56
„ Lavoisiera 105
„ Kohlrauscha 217 i n.
„ Maxwella 39
„ Mendelejewa 455 i n.
„ Moseleya 499
„ niezmienności pierwiastków 8
„ Ohma 206
„ oktaw 454
„ perjodyczne 455 i n.
„ przesunięć 487 i n.
„ Raoulta 63
„ stosunków stałych 106
„ „ objętościowych 136 i n.
„ „ wielokrotnych 107
„ van't Hoffa 61
„ wypływu Bunsena 153

prazeodym 422
prażenie 348
prężność gazów 13 i n.
„ par 21, (Tab. 3)
„ pary alkoholu, eteru 21
„ „ hydratów 132 (Tab. 9)
„ „ benzolu 31, (Tab. 6)
„ „ wody 128
„ roztwórcza 225 i n.
proch bezdymny 401
„ strzelniczy 400, 349
procesy odwracalne 94
„ izotermiczne 94
promienie $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ 471 i n., 473 i n.
„ anodowe 469 i n.
„ Becquerela 466
„ kanalikowe 470 i n.
„ katodowe 469 i n.
„ miękkie, twarde 473, 494, **499**
„ Roentgena 470 i n., 494 i n.
promieniotwórczość 465 i n.
promieniotwórcze szeregi 480 i n.
propan 352 i n.
protaktyn 465 i n.
proton 504 i n.
próba monet 449
„ Marsha 341
przechłodzenie cieczy **29**, 277
przesycenie roztworów **53** i n.
przemiany radjoaktywne 465 i n.
przenośniki (tlenu) 435
przenikliwość promieni $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ 470, [**471**, i n. (Tab. 32, str. 482)
przewodnictwo elektrolitów 186 i n., [**210** i in.
„ elektryczne metali 208
„ „ równoważnikowe 210
„ „ właściwe 206
„ cząstkowe jonów 218 i n.
przyrząd dystylacyjny 127 (rys. 44)
„ Hampsona 304 (rys. 91)
„ Hofmanna 181 (rys. 61)
„ Castnera 398 (rys. 117)
„ Kippa 117 (rys. 39)
„ Marsha 341 (rys. 102)
„ Lindego 304
„ V. Meyera 152 (rys. 49)
„ Olszewskiego 303 (rys. 90)
pseudoroztwory, p. roz. koloidów
pudlowanie (żelaza) 424

Radon, p. niton 306, **474** i n.
rad 10, **467** i n.
radjoaktywność 465 i n.
radjoakt. przemiany 473 i n, **476** i n.
„ szeregi 480 i n. (Tab. 32)
radjoaktywna równowaga 480 i n.
radjoaktywny rozpad 474 i n.
radjo-ołów 478, 485
reakcje chemiczne 2 i n., 90 i n., 511 i n.
reakcje p. także przemiany
„ alkaliczne **242**, 336
„ egzo- i endotermiczne 90 i n.
„ estryfikacji 318
„ fotochemiczne **170** i n., 361
„ Goldschmidta 100, 418, **431**, 434
„ jonowe **194** i n., 189 i n.
„ kwaśne **242**, 336
„ Landolta 272
„ nitryfikacji 318
„ odwracalne **121** i n., 272
„ podstawienia 5 i n., 170 i n.
„ redukcji 100, 120, 256 i n.
„ rozkładu 4 i n.
„ syntezy 3, 4 i n.
„ utlenienia 134 i n.
„ wymiany 5 i n., 170 i n.
„ zobojętnienia neutralizacji **86** [i n., 174 i n., 189 i n.
„ zupełne 196 i n.
realgar 337, 341
rentgenospektrograf 497 i n.
rod 453
rodanek żelaza 366
rodnik amonu, hydroksylu 310 i n.
„ amidowy 312 i n.
rodanek, p. siarkocjanek 366
rozcieńczenie 137
rozczynnik 31
rozpuszczalność ciał stałych 51 i n.
„ cieczy w cieczach 54 i n.
„ gazów w cieczach 55 i n.
rozcieńczenie a dysocjacja 191 i n.
rozczynnik 49 i n. 53 i n.
rozpuszczalności iloczyn 238 i n.
roztwarzanie w kwasach 337
roztwory (ogólnie) 49 i n.
„ koloidalne 66 i n.
„ mianowane 175 i n.
„ molarne 175 i n.
„ nasycone, przesycone 53 i n.
„ normalne 176 i n.
równowaga chemiczna **122** i n. 194 i n.
„ kinetyczna 45
„ radjoaktywna 480 i n.
równoważniki chemiczne 109 i n.
„ elektrochemiczne 185
„ energetyczne 208 i n.
rtęć 446 i n.
rubid 389, **401**
ruch cząsteczkowy 37 i n.
ruchliwość jonów 219 i n.
ruchy Browna 71 i n.
ruten 453 i n.
rutyl 441

Sadza 349, otrzymywanie 353
saletra 314, 394
„ chilijska 395
„ indyjska 400

salmjak, p. chlorek amonu
scyntylacje 474
selen i selenowodór 297 .
sfaleryt 411, 413
siarczan amonu 402
„ chromu 432
„ cynku 414
„ glinu 419
„ magnezu 412
„ manganu 52, **435**
„ miedzi 6, 52, 130, 132, **445**
„ ołowiu 439
„ sodu 52, 172, **395**
„ wapnia 405
siarczany 290
„ żelaza 132, **427**, 428
siarczek amonu 402, **414**
„ antymonu 281, **343**
„ arsenu 341
„ bizmutu 343
„ cynku 3, **414** i n.
„ cynawy, cynowy 438
„ kadmu 281, **416**
„ miedzi 281
„ ołowiu 135
„ rtęci 448
„ srebra 448
„ żelaza 3, 107, **428**
siarczyny kwaśne i obojęt. 284
siarka 3, **274** i n.
„ koloidalna 68
siarkocyjanek żelaza **366**, 429
siarkocyjanowodór 366
siarkosole 341 i n.
siarkowodór 278 i n.
siatka dyfrakcyjna 494
„ przestrzenna 495 (rys. 129)
siła elektrobodźcza 205 i n. 246
siła jonizacyjna 187. **220**
siła prądu elektr. 205 i n.
skaleń 399
skand 421. p. ekabor 462
skraplanie gazów 22 i n.
„ 362 i n. (rys. 90 i 91)
skroplenie chloru 167
„ dwutlenku siarki 282
„ powietrza 302 i n.
skrobia 68, 77, 88, 134, 253, **362**
smoła pogazowa 367, **369**
smalta, smaltyn 430
smitsonit 411, 413
soda, p. węglan sodowy
soda żrąca 397
solanki 126
sole (wogóle) 86, 117
„ amonowe 310 i n. **402** i n.
„ jedno- i dwumetaliczne 284, 290
„ kwaśne **257** i n., 284, 290, 360
„ obojętne **258** i n. 290, 360
sole pierwszo-, drugo-, trzeciorzędne [284, 290
„ zasadowe 344
sód 6, 116, 389, **394** i n.
sól Bertholleta 82, **399**
„ glauberska 395
„ gorzka, p. siarczan magnezu
„ kamienna, p. halit
„ żółta Gmelina 429
spektrograf masy 490
„ Roentgena promieni 497
spektroskop 391 (rys. 116)
spintaryskop 474
srebro koloidalne 68
srebrzenie 351
stal 424 i n.
stal szlachetna rodzaje 426, 434
stała dielektryczna 221
„ dysocjacji wody 241, 243
„ gazowa 99, **228**
„ równowagi chemicznej 123, 282
„ rozpadu radjoaktywnego 476
„ szybkości reakcyj 271 i n.
stałe dysocjacji 195 (Tab. 13)
„ fizyczne pierwiast. str. XIV - XV
„ krytyczne 23 (Tab. 4), 156
„ kryoskopji i ebuljoskopji 29
stan koloidalny 68 i n.
stanjol 437
status nascendi 120, **147**, 317 i n.
stężenie a rozpuszczalność 50 i n.
stężenie drobinowe (molarne) 175 i n.
„ jonów srebra 236 i n.
„ „ wodoru 239 i n.
„ „ wodorotlenowych 242 i n.
„ normalne 176 i n.
stopień dyspersji 74
„ dysocjacji elektr. 189 i n.
„ „ kwasów zasad soli 193
„ twardości wody 407
„ wody 194
stopy p. aljaże 387
„ antymonu 344
„ bizmutu 344
„ cyny 437
„ glinu 417
„ miedzi 444
„ Rosego i Wooda 344
„ żelaza, p. stal 424 i n.
stroncyjanit 403
stront 403 i n. **410**
sublimacja 28 i n.
sublimat 447
sucha dystylacja 367 i n.
sulfit, p. triosiarczan sodu
superfosfat 328, **406**
surowiec (żelaza) 422 i n.
światło Auera 376
„ Drummonda 120
świecenie fosforu 330

syderyt 422
sylwin **399**, 165
sylwinit 165
symbole chemiczne 9 i n. **113** i n.
„ jonów 186
„ wartościowości 178
synteza amonjaku 139
„ chlorku sodu 167 i n.
„ chlorowodoru 137, 169 i n.
„ wody 136 i n.
szczawy 126
szkło wogóle 408 i n.
„ „ boraksowe 386
„ cyrkonowe 442
„ fosforowe 335
„ kwarcowe 379, 442
„ potasowe 409
„ wodne 381
szybkość cząstek (kinetyczna) 39
„ cząstek $\alpha$, 471
„ elektronów 473, 516
„ jonów 213 i n. **217**
„ reakcyj 101, **270** i n.

Tal 421
tanina 68
tarcie wewnętrzne 43 i n.
tellur 297
telluwodór 297
temperatura absolutna 27 i n.
„ bezwzględna 27 i n. **40** i n.
„ krzepnięcia roztworów 98
„ krytyczna **22**, 27
„ płomienia 119, **375** i n.
„ topnienia 28 i n. 34
„ wrzenia 23 i n.
„ „ roztworów 98
teorja budowy atomu 500 i n.
„ a hipoteza 36
„ atomistyczno-drobinowa 110 i n.
„ dysocjacji elektrolit. 186 i n.
„ elektronowego przewod. 209
„ indykatorów 197 i n.
„ kinetyczna materji **36** i n. 46
„ koloidów 68, **198** i n.
„ kwantów 513
„ ogniw galwan. 225 i n.
„ osmotyczna roztw. 58 i n. 61 i n.
„ przewod. elektrolit. 217 i n.
„ radjoaktyw. przemian 476 i n.
„ widma (Bohra) 515 i n.
terminologja chemiczna 113
termodynamika 91 i n.
termit Goldschmidta **418**
termofor 304 (rys. 91)
termometr Beckmanna 157 (rys. 50)
terpentyna 168
tiofen 369
tiosiarczan sodowy 30, 131, **295**
tiosiarczany 295 i n.
tlen 5, **81** i n., 261, 305
tlenek azotu 321, **325** i n.
„ boru 385
„ ceru 376, **422**
„ cynku 116, **414**
„ litu 393
„ magnezu 116, 113
„ manganu 435
„ rtęci 5, 81, 106, **447**
„ żelaza 116, 422
„ wapnia 3 i n., **408**
„ węgla 138, **355** i n.
tlenki (wogóle) 84 i n., 104 i n.
„ azotu 108
„ arsenu 340 i n.
„ antymonu 343
„ metali i metaloidów 47 i n.
„ rtęci 4, 108
„ węgla 107 i n.
tlenochlorki antymonu 343
„ bizmutu 344
„ fosforu 333
tlenowe połącz. chloru 260 i n.
„ „ bromu, jodu 268 i n.
„ „ azotu **314**
tor 10, **442** i n., 468 i n.
torf 346, 368
tomasyna 328, 425
tonowanie fotografij 453
torjanit 306, 442
toro-ołów 483, 494 i n.
triady 454, 464
trój- i pięciochlorek antymonu 343
„ arsenu 339
„ fosforu 333
trój-siarczek arsenu 341
„ „ antymonu 343
„ „ bizmutu 345
trójtlenek arsenu 340, 341
„ bizmutu 345
„ fosforu 333—335
„ manganu 435
„ siarki 285, 293
trójwodorek fosforu 321, **322**
twardość wody 407
tytan 441

Uginanie światła 70, 471
układ faz 30 i n.
„ perjodyczny 454 i n., 484, 519
układy dyspersyjne 73 i n.
ultramaryna 421
ultramikroskop **69** i n., 112
uran 10, 465, **466** i n.
uranil 466
uranit 306
utlenianie, p. oksydacja **83** i n., 104 i n.
utleniające działanie 134 i n., 261 i n.
utrwalanie klisz **295**, 450

Waga chemiczna 105
wapień 406
wapno bielące 263 i n., **405**
„ gaszone, p. wodorotlenek
„ palone, p. tlenek wapnia
wapń 403 i n.
wartościowość 177 i n.
wartość opałowa 348
wawelit 328
węgiel jako pierwiastek 7, **349** i n.
„ aktywny 78, **349**
„ brunatny 346
„ drzewny 348, 367, **369**
„ krystaliczny 350
węglan amonu 402
„ litu 393
„ magnezowy 413
„ miedziowy 445
„ ołowiu 440
„ potasu 401
„ sodowy 396 i n.
„ wapniowy 5, **406**
węglany 163, **359** i n.
węgle chude, tłuste 346 i n., 371
„ kamienne 346 i n.
„ naturalne 346 i n.
„ sztuczne 348 i n.
węglik krzemu 378, p. karborund **384**
„ wapnia 354, **407**
„ glinu 351
węgliki metali 351, 354
„ żelaza (cementyt) 435
węglowodory 362
wielopostaciowość, p. polimorfizm 275
wietrzenie kryształów 130 i n.
widma absorbcyjne 393
„ ciągłe 391
„ emisyjne 391
„ Roentgena 494 i n., **497** i n.
widmo słoneczne 393
witrjol miedzi 445
„ żelaza 428
wiwjanit 328
własności chemiczne a fizyczne 1 i n.
woda **124** i n.
„ bromowa 252
„ chlorowa 167, **169**, 262
„ dystylowana 127
„ Javelle'a 261
„ królewska 318
„ krystalizacyjna 130 i n.
„ miękka, twarda 125, **407**
„ morska 125
„ pogazowa 308, 367, **369**
„ utleniona 119, **133** i n., 261
„ wapienna 4, 361
wody mineralne 126 i n.
„ naturalne 125 i n.
wodnik chloru 167
wodniki, p. hydraty 129 i n.
wodorek litu 393
„ palladu 454
wodorki fosforu 331 i n.
wodorotlen, p. hydroksyl
wodorotlenowe jony 189 i n.
wodorotlenek amonu 193, 309
„ baru 193, **410**
„ bizmutu 344
„ cyny 438
„ cynku 414
„ fosfonu 332
„ litu 193, **393**
„ magnezu 413
„ manganu 435
„ ołowiu 440
„ potasu 193, **401**
„ sodu 6, 106, 193, **397**
„ wapnia 4, 193, **408**
„ żelaza 336, **428**
wodorotlenki (wogóle) 85 i n.
„ obojnacze 415
„ koloidalne 68 i n.
wodór 6, 109, **115** i n.
wrzenie 22 i n., 45
współczynnik absorbcji, czyli
„ rozpuszczalności gazów 56 i n.
„ rozszerzalności gazów 17
wykresy, p. diagramaty
wysalanie koloidów 76 i n., **202** i n.
wytapianie metali 389 i n.
wywoływanie klisz fotogr. 450
wzory budowy 178 i n.
„ chemiczne 178 i n.
„ drobinowe 145 i n.

Zapalniczki 121
zapałki 321
zaprawa murarska 408
zasada Avogadry **41** i n., 113, 136 i n.
„ Dulonga i Petita 160 i n.
„ Lavoisiera 105
„ Mitscherlicha 164
„ Thomsena i Berthelota 99 i n.
zasadowość, p. kwasowość
zasady a kwasy 85 i n., **189**, 195
zasada I termodynamiki 29 i n.
„ II termodynamiki 93 i n.
„ III termodynamiki 99
„ zachow. masy 105
„ „ energji 92 i n.
zawiesiny 74
ziemie rzadkie 421
zatrucie katalizatora 134, 293
zjawiska chemiczne 1 i n.
zjawisko Tyndalla 70 i n.
złoto 451 i n.
„ koloidalne 68
złotocyjanek potasu 452
znakowanie chemiczne 113 i n.
zole i żele 76 i n.

związki, p. połączenia, p. sole
związki addycyjne 283, 356
„ nienasycone 356
zwęglanie 346, 347 i n.

Żelatyna 68, 76 i n. 450
żelazo 3, 16, 422 n.
„ chemiczne zyste 426 i n.
„ kowalne 42
żelazo pasywne 427
„ surowiec 424 i n.
żelazicyjanki 429
„ koloidalne 68
żelazocyjanki 429
żółcień chromu 434
żużel 423
żużel Thomasa 425
żywica 68

# INDEKS NAZWISK.


*Andrews* 22
*Albertus* 8, 337
*Arrhenius* 62, 186, 314
*Aston* 190 *i n.*
*Avogadro* 41 *i n.* 113, 136 *i n.* 148 *i n.*
*Auer* 442

*Bacon R.* 8
*Balard* 250
*Balmer* 519
*Beckmann* 157 *i n.*
*Becquerel* 466
*Bergius* 347
*Berthelot* 96 *i n.* 354 *i n.*
*Berthollet* 44
*Berzelius* 112, 297
*Bessemer* 424
*Birkenland* 316, 321
*Bohr* 500 *i n.* 513 *i n.*
*Boltzmann* 162 *i n.*
*Böttger* 420
*Boyle* 8, 14 *i n.*
*Bragg* 497 *i n.*
*Brandt* 328
*Bravais* 495
*Bredig* 75
*Brock* 504
*Brown* 71 *i n.*
*Bunsen* 153, 373 *i n.*

*Cailletet* 303
*Carré* 308
*Carnot* 94
*Castner* 166, 173, 398
*Cavendish* 118, 305, 315
*Centnerszwer* 103, 249
*Chadwig* 484, 504
*Chancel* 331
*Clausius* 42
*Coulomb* 205, 220, 513
*Courtois* 253
*Crookes* 469 *i n.*
*Curie-Skłodowska* 10, 467 *i n.*

*Dalton* 15, 107, 111, 500
*Daniell* 119, 223
*Davy* 174, 327, 351, 376
*Deacon* 173
*Debierne* 467
*Demokryt* 111
*Dewar* 304
*Döbereiner* 121, 454
*Drummond* 120
*Dumas* 124, 300
*Dulong* 113, 160, 327

*Empedokles* 111
*Einstein* 511 *i n.*
*Eyde* 316, 321

*Fajans* 487
*Faraday* 174, 184 *i n.* 302, 307
*Fraunhofer* 393

*Gay-Lussac* 15, 136, 292, 384
*Galenus* 8
*Geber* 8
*Glover* 292
*Gmelin* 429
*Goldschmidt* 100 *i n.* 431
*Goldstein* 470
*Graham* 67 *i n.*
*Grotthus* 186
*Guldberg* 123 *i n.* 293

*Haber* 307
*Hampson* 304
*Henry* 56
*Helmholtz* 92, 95, 247
*Hertz* 471
*Hevesy* 490
*Hittorf* 213, 314
*Hofmann* 124, 181
*Honigschmidt* 485

*Jacoby* 446

*Kamerling-Ones* 306
*Kipp* 117
*Knietsch* 293
*Kohlrausch* 217 *i n.*

*Landolt* 272
*Laue* 471, 495
*Lavoisier* 104 *i n.* 351
*Leblanc* 396
*Leukippos* 111
*Linde* 304
*Lippmann* 247
*Lockyer* 306, 393
*Loschmidt* 42, 141 *i n.*
*Lummer* 350
*Lundström* 331
*Lyman* 513

*Marsch* 341
*Mariotte* 15
*Maxwell* 39
*Mecker* 375, 376
*Mendelejew* 454 *i n.*, 462 *i n.*
*Meyer L.* 454 *i n.*, 462 *i n.*
*Meyer V.* 152
*Millikan* 141, 149
*Mitscherlich* 164
*Moissan* 256, 351
*Morley* 144
*Moseley* 494, 498 *i n.*
*Mościcki J.* 321
*Murdoch* 372

*Natterer* 22
*Newlands* 454
*Newton* 351, 513
*Niépce* 451
*Nilson* 462
*Nernst* 62, 162, 225 *i n.*

*Olszewski* 303

*Paschen* 519
*Perrin* 141
*Petit* 113, 160
*Pfeffer* 61
*Planck* 513
*Priestley* 81, 315
*Proust* 106
*Prout W.* 464, 493, 509

*Ramsay* 305 *i n.* 393, 474
*Rayleigh* 305
*Reichenstein* 297
*Richards* 485
*Raoult* 63
*Roentgen* 466 *i n.* 470 *i n.*
*Rutherford* 12, 471 484, 500, 513

*Saint-Claire-Deville* 129
*Saint-Victor* 451
*Scheele* 166
*Schönbein* 87
*Schönheer* 321
*Skłodowska-Curie* 10, 467 *i n.*
*Smoluchowski* 72
*Soddy* 487
*Solvay* 397
*Sörensen* 240
*Stahl E.* 104
*Stass* 107, 112
*Świętosławski* 103, 157, 249

*Talbot* 451
*Thénard* 133, 384
*Thomsen* 96, 100
*Tyndall* 70

*Valentinus* 8, 285, 342
*van't Hoff* 61 *i n.*
*van Bemmelen* 80

*Waage* 123 *i n.* 293
*Weston* 246
*Winkler* 462 *i n.*
*Woulf* 303
*Wróblewski* 117

*Zsigmondy* 70, 80

UMCS
LUBLIN

Biblioteka Uniwersytetu
M. CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

173915

# WYDAWNICTWA GEBE

WARSZAWA — KRAKÓW
PARYŻ — POZNAŃ — W

ADOLPH W. Żaba. Podręcznik do ćwiczeń
Tom czytelń. Z 83 rys. i tablicami ba
J. Wilczyńskiego. (B. B. Nr. 4)

ARCIEJEWICZ J. Tomazy matematyczne z rozwiązaniami i objaśnieniami dla klas wyższych szkół średnich 2.65

BLANK-WIŚNIEWSKI S. Prywatk. Z uwzględnieniem chrabąszcza i niektórych innych chrząszczy krajowych. Z 29 rys. (B. B. Nr. 8.) 1.20

BOWKIEWICZ J. Rak. Z 42 rys. w tekście (B. B. Nr. 6) 1.80

— Zarys wad średkich. Z 10 rys. (B. B. Nr. 3) 5

BRUNER L. — TOŁŁOCZKO S. Teratologja organiczna. Z 26 rycinami w tekście. Wyd. 5 5.40

CZERWIŃSKI K. Wypisy z zakresu teorji ewolucji (Lamarck, Darwin, Wallace). Z 2 rys. (B. B. Nr. 2) 4

DEMBY B. Biologja morza. Rys ogólny z uwzględnieniem życia Bałtyku. Z 80 rys. (B. B. Nr. 4) 4

DOBRZANIECKI J. Zarys geografji zwierząt. Z 200 ilustr. w tekście 5

ERNST A. Botanika morfologja. Z 80 rys. 3

Kosmogonja. Wykład elementarny. Z 26 rys. w tekście. Wyd. 4. poprawione i uzupełnione 2

GABSZEWICZ Z. Trygonometrja. Podręcznik dla kształcących się w zakresie szkół średnich. Wyd. 2. 2

GARTICHW Z. S. ... ja. Z 12 rys. w tekście. (B. B. Nr. 5) 2

HEPPNER M. Zasady ... podług Schoenflies-Thomego. Z 281 rys. w tekście 4.50

IPOLNIEWSKI F. Wyjazd ... muzeum Botaniczne. Wskazówki praktyczne ... przygotowywać, konserwować, oznaczać rośliny i układać zbiory ... Z 15 rys. w tekście 1.50

KAMIENSKI ... Bałtyk. Przewodnik geologiczny, po polsku i ... 4.50

... w szkole średniej. Metodyka z licznemi rysunkami w tekście 1.35

LEAN ... Podstawy ... geologji ... klas wyższych szkół średnich. Z 215 rys. w tekście. Wyd. 2 5

ŁAZOWSKI J. Wiadomości z ... geometrji wykreślnej. Podręcznik ... Wyd. 2 1.20

NATANSON W. — ZAKRZEWSKI K. Nauka fizyki. Podręcznik przeznaczony dla ... uczniów klas wyższych szkół średnich.

Tom I z 128 rys. 2.10
Tom II z 140 rys. 2.80
Tom III z 291 rys. Całość 4
Tom III Zeszyt I str. 6. Zeszyt II 10.—

SOSNOWSKI J. ... atomja i fizjologja człowieka. Wyd. 8 4

TODHUNTER I. Algebra początkowa. Tłumaczył z angielskiego Wł. Kwietniewski. Uporządkował i uzupełnił St. Kwietniewski.

Cz. I. Wyd. 4 .50
— Cz. II. Wyd. 4 1.35
— Cz. III. Algebra ... klas wyższych szkół średnich. Napisał St. Kwietniewski 4.20

WILCZYŃSKI J. Podręcznik biologji ogólnej dla 8 kl. gimn. z 31 ćwiczeniami i 104 rys. 7.50

WOJTKIEWICZ WŁ. Tablice matematyczne ... szkół średnich. Wyd. 5 1.20
— Trygonometrja płaska ... 1.50

1000172061