

ST. MOYCHO I FR. ZIENKOWSKI.

KRÓTKI ZARYS CHEMJI

DLA SZKÓŁ ŚREDNICH

WYDANIE SZÓSTE, UZUPEŁNIONE.



1923

WYDAWNICTWO M. ARCTA W WARSZAWIE.

M. ARCT — ZAKŁADY WYDAWNICZE

Sp. Akc. w Warszawie.

WARSZAWA, Księgarnia, Nowy Świat 35.

ODDZIAŁY I PRZEDSTAWICIELSTWA :

KATOWICE, Księgarnia Polska, Poprzeczna 2.

KRAKÓW, Księgarnia Jagiellońska, Wiślna 3.

LIDA, Księgarnia Wojskowa, Suwalska 46.

LUBLIN, M. Arct i Ska, Krak.-Przedm. 17.

LWÓW, Księgarnia Naukowa, Zimorowicza 17.

ŁÓDŹ, M. Arct i Ska, Piotrkowska 103.

POZNAN, M. Arct, Księgarnia, Plac Wolności 7.

RÓWNE, Księgarnia Naukowa, Szosowa 27.

WILNO, Księgarnia Stow. Nancz. Pol., Królewska 1.

PRZEDMOWA

DO WYDANIA DRUGIEGO.

Wydanie drugie niniejszego podręcznika nie różni się zasadniczo od poprzedniego. Układ książki i tło doświadczalne pozostały te same; wprowadziliśmy tylko te zmiany, które nam wskazały życzliwe uwagi osób, wykładających nauki przyrodnicze, oraz zaleciło własne doświadczenie. Zmiany te polegają głównie na skróceniu w niektórych miejscach materiału faktycznego i na uzupełnieniu teoryj, zawartych w rozdziale o prawach chemicznych. Prócz tego uważaliśmy za stosowne rozszerzyć nieco wiadomości z chemii organicznej.

Warszawa, maj 1912 r.

Autorowie.

PRZEDMOWA

DO WYDANIA TRZECIEGO.

Wydanie trzecie niniejszego podręcznika tem się różni przede wszystkim od poprzedniego, że dział związków węglowych uległ rozszerzeniu o tyle, ile wymaga w tej dziedzinie potrzeba szkoły średniej. Dział ten umieściliśmy przy wykładzie o węglu, gdyż myślimy, że przy jednorocznem nauczaniu chemii w jednej z klas wyższych niepodobna prowadzić nauki chemii organicznej oddzielnie.

Oprócz tej zmiany najgłówniejszej, dodaliśmy w wielu miejscach szczegóły z dziedziny technologii chemicznej. Nie chcąc jednak, aby skutkiem tych zmian podręcznik powiększył się zbyt, usunęliśmy niektóre wiadomości, jak np. cały rozdział o skraplaniu gazów, który korzystniej i obszerniej można omówić na lekcjach fizyki.

Odpowiednio do poczynionych zmian treści zmieniliśmy i tytuł podręcznika, nazywając go „Krótkim zarysem chemii”. Co się zaś tyczy naszego obszerniejszego „Zarysu chemii nieorganicznej”, to pomimo propozycji ze strony Szanownego Wydawcy, zaniechaliśmy wydania nowego, gdyż uważamy ten podręcznik za zbyt obszerny dla szkoły średniej.

Warszawa, październik 1916 r.

Autorowie.

PRZEDMOWA DO WYDANIA CZWARTEGO.

Istotna różnica wydania czwartego od poprzednich polega na tem, że dysocjację elektrolityczną umieściliśmy wśród początkowych rozdziałów książki. Odpowiednio do tego w dalszych częściach podręcznika można było posilkować się teorią jonów przy tłumaczeniu reakcji. Uważaliśmy też za właściwe rozszerzyć pojęcie reakcji odwracalnej i wyjaśnić bliżej zjawisko hydrolizy. Wreszcie zarówno w rozdziałach chemii nieorganicznej, jak i organicznej, dodaliśmy więcej wiadomości naukowo-technicznych.

Warszawa, sierpień 1918 r.

Autorowie.

PRZEDMOWA DO WYDANIA PIĄTEGO.

W wydaniu niniejszem zmian istotnych w porównaniu z wydaniem czwartem niema. Pewne uzupełnienia, bliższe wyjaśnienia i poprawki, zrobiliśmy na skutek życzliwych i cennych uwag p. J. Hara-baszewskiego, któremu za tę pomoc serdecznie dziękujemy.

Warszawa, 1920 roku.

Autorowie.

PRZEDMOWA DO WYDANIA SZÓSTEGO.

W wydaniu szóstym rozszerzyliśmy nieco dział chemii teoretycznej przez umieszczenie prawa działania mas; uzupełniliśmy też wiadomości z termochemii. Większej zmianie uległ dział chemii organicznej, gdzieśmy położyli dość duży nacisk na zapoznanie ucznia z główniejszymi gałęziami organicznego przemysłu chemicznego. Podobne dodatki są zrobione i w dziale nieorganicznym; przytem i tu i tam umieściliśmy sporo nowych rysunków, przeważnie fotografii z natury. Wogóle dążeniem naszym było, aby z podręcznika w obecnej jego treści i formie uczeń mógł posiadać tę sumę wiadomości i to ich zrozumienie, jakie mu szkoła średnia w dziedzinie chemii nieorganicznej, organicznej i teoretycznej dać powinna. Wydaje nam się, że nawet szkoły o typie mat.-przyrodniczym nie będą mogły nauczyć chemii w szerszym zakresie.

Warszawa, luty 1923.

Autorowie.

CZĘŚĆ WSTĘPNA.

I. POJĘCIA OGÓLNE.

Ciało i materja. *Ciałem* w znaczeniu najogólniejszem nazywamy każdy przedmiot, podpadający bezpośrednio lub pośrednio, t. j. zapomocą odpowiednich przyrządów, pod nasze zmysły. Ciałem więc jest zarówno niedostrzegalny gołym okiem organizm małej bakterji, jak i wspaniałe w swej wielkości słońce. *Materją* zaś albo substancją nazywamy to, z czego ciała są utworzone. Przez takie powiedzenie nie określamy jeszcze, co to jest materja; możemy jednak wyrobić sobie o niej pojęcie na zasadzie własności ciał poznawanych.

Ciała, które, stosownie do powyższych określeń, należy uważać za ograniczoną część materji, posiadają pewne cechy, któremi różnią się jedno od drugiego, a więc: kształt, wielkość, ciężar, barwę, zapach, twardość, sprężystość, rozpuszczalność i wiele jeszcze innych, których wyliczać zresztą nie mamy potrzeby. Różnice jednak między ciałami mogą być mniejsze lub większe.

Porównajmy kulę żelazną, ważącą 1 gr., i sześciian żelazny, ważący też 1 gr. Na czem polega różnica między temi ciałami? Tylko na ich kształcie i na związanych z tym kształtem własnościach, jak np. wielkości powierzchni. Poza tem ciała te nie różnią się od siebie ani barwą, ani masą, ani porowatością, ani temperaturą, w której zaczną się topić za ogrzaniem, ani swem zachowaniem w wilgotnem powietrzu, gdyż zarówno sześciian, jak i kula, zardzewieje po pewnym czasie.

A teraz porównajmy dwie kule żelazne o różnej masie: jedna niech waży np. 1 gr., a druga 2 gr. Przekonamy się znowu, że różnią się one od siebie powierzchnią, objętością i masą; poza tem niema między obiema kulami żadnej różnicy.

Weźmy wreszcie dwa sześciany o krawędzi 1 cm.: jeden żelazny, a drugi złoty, i wskażmy podobieństwo i różnicę. Podobieństwo opiera się tu tylko na jednakości kształtu i wypływających stąd innych cech, różnica zaś rzuca się odrazu w oczy: sześciany różnią się barwą, ciężarem, twardością (żelazo jest twardsze od złota), połyskiem, temperaturą, w której topić się zaczną (żelazny koło 1600°, a złoty koło 1064°), wreszcie żelazny zardzewieje w powietrzu dość szybko, a złoty leżąc może całe lata, nie zmieniając się zupełnie. Różnicę tę pociągnęła za sobą zmiana materiału, z którego zrobiono sześciany, gdyż kształt pozostał jednakim. Cały szereg odmiennych cech sześcianu złotego zjawiał

się dlatego, że jest on ze złota, inaczej mówiąc: złoto posiada odmienne cechy, niż żelazo. Cechy te przypisać należy nie ciału, z którego pojęciem wiążemy zawsze pewien kształt i określoną wielkość, lecz raczej samej materji, z jakiej przedmiot jest utworzony. Mimo to często bardzo w chemji utożsamiamy słowa „ciało“ i „materja“, albo „substancja“.

Na podstawie tych danych dochodzimy do wniosku, że różnica między sześcianem złotym i żelaznym sprowadza się do różnicy między materją tych dwóch ciał. Istnieją więc pewne rodzaje materji, różniące się od siebie barwą, smakiem, masą jednostki objętości (1 cm^3), punktem topnienia, zachowaniem się względem innych ciał, stopniem twardości, zdolnością przewodzenia elektryczności, ciepła i t. p. cechami. Jeżeli wymienione cechy określimy bliżej lub zmierzymy je w jakikolwiek sposób, to będą one charakteryzowały dany rodzaj materji. Znany ciała, utworzone z materji wonnej, kruchej, bezbarwnej, miękkiej, jak np. kamfora, obok ciał, których materja posiada barwę, jest ciężka, twarda, nie ma żadnego zapachu, jak np. żelazo. Lecz wszelkie rodzaje materji mają pewne cechy wspólne, bez których nie możemy sobie wystawić samej materji. Nie znamy ani jednego ciała, któreby nie posiadało wymiarów, nie dało się dzielić, nie miało ciężaru, które nie stawiałoby pewnego oporu przy usuwaniu go z danego miejsca lub przy zmienianiu jego kształtu albo objętości; to też mówimy, że rozciągłość, podzielność, ciężar, bezwładność i sprężystość należą do istotnych cech materji wogóle. Powyższe wyliczenie nie obejmuje jednak wszystkich cech materji, jak się wkrótce o tem przekonamy, gdy zaczniemy badać zachowanie się jednego rodzaju materji względem drugiego.

Trojaki stan skupienia. Jedną z cech materji jest zdolność posiadania pewnego stanu skupienia w danych warunkach i zdolność zmiany tego stanu wraz ze zmianą warunków. Najogólniejszy podział ciał w fizyce polega na wyróżnieniu trojakiego ich stanu skupienia, t. j. ciał stałych, ciekłych i gazowych.

Ciała stałe posiadają własny kształt i określoną objętość, i przy zmianie ich stawiają mniejszy lub większy opór, zależnie od swej sprężystości. Wywierane na nie ciśnienie oddają w kierunku działania siły. Jeżeli np. naciskamy palcem kulę żelazną, leżącą na stole, to kula ta oddaje ciśnienie tylko w kierunku średnicy, łączącej palec z punktem, o który się kula opiera. Ciała stałe posiadają często pewną naturalną określoną postać geometryczną, tworząc t. zw. *k r y s z t a ł y*, np. sól kuchenna ma postać sześcianów, kryształ górski — postać zastrzonych słupów sześciokątnych i t. p.

Ciała ciekłe nie posiadają własnego kształtu, lecz przybierają formę zawierającego je naczynia; zmianie więc kształtu nie stawiają prawie żadnego oporu, natomiast bardzo nieznacznie zmniejszają swą objętość przy zgniataniu. Dlatego też mówimy, że ciecze są mało *ściśliwe*.

Inną cechą ciał ciekłych obejmuje zasada Pascala: *ciecze oddają wywierane na nie ciśnienie w całości we wszystkich kierunkach*.

Dla stanu ciekłego charakterystyczną cechą jest też t. zw. *swobodna powierzchnia*, którą posiada ciecz, zawarta w jakimś zbiorniku.

Ciała gazowe albo gazy nie posiadają ani określonego kształtu, ani objętości, lecz przybierają i jedno i drugie, zależnie od naczynia, które wypełniają; mówimy o nich, że dążą do nieograniczonego rozszerzania się, albo że są rozprężliwe. Gazy oddają ciśnienie, wywierane na nie, podobnie jak ciecze, we wszystkich kierunkach.

Zmiana stanu skupienia. Pewien stan skupienia jest cechą charakterystyczną dla danego rodzaju materji tylko w określonych warunkach. Jeżeli bowiem zmienimy warunki, w których ciało pozostaje, to zmienić się też może jego stan skupienia. Warunkami, od których zależy stan skupienia, są temperatura i ciśnienie. Lód może pozostać w stanie stałym tylko dotąd, dopóki otoczenie, w jakim się znajduje, ma temperaturę 0° lub niższą od zera, w przeciwnym razie zacznie się powoli topić i może się zamienić na wodę całkowicie. Lód topi się i w temperaturze cokolwiek niższej od 0° , jeżeli wywierać będziemy nań ciśnienie, t. j. poprostu zginać go. Woda może zachować naogół stan ciekły w zwykłym ciśnieniu tylko dotąd, dopóki nie ogrzejemy jej w otwartym naczyniu do 100° , w tej bowiem temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem atmosfery przy stałym dopływie ciepła woda wrze, zamieniając się w parę. Jeżeli zmniejszymy ciśnienie nad wodą, usuwając powietrze i parę, to nawet poniżej 100° przybierze ona stan pary; odwrotnie: jeżeli je zwiększymy, to stan ciekły wody zachowuje się jeszcze w temperaturze wyższej od 100° . Oziębiając parę, lub zmniejszając jej objętość, wywołujemy jej skroplenie; ostudzając w dalszym ciągu wodę, możemy ją zamrozić, zestalić. W naturze mamy mnóstwo rodzajów materji, które zależnie od warunków mogą przybierać kolejno trzy stany skupienia.

Gęstość. Gęstością bezwzględną ciała nazywamy stosunek masy jego do objętości. Jeżeli masę oznaczymy literą m , objętość — literą v , to gęstość $d = \frac{m}{v}$. Jeżeli np. 5 cm^3 żelaza ma masę 39 gr., to gęstość bezwzględna żelaza $d=7,8 \text{ gr/cm}^3$. Innemi słowy: 1 cm^3 żelaza ma masę 7,8 gr. Gęstość ciał musi zależeć od temperatury, ponieważ objętość zależy od temperatury. To też, podając gęstość ciała, należy wskazać, w jakiej temperaturze ją oznaczono.

Oprócz gęstości bezwzględnej posługujemy się często pojęciem gęstości względnej. Jest to stosunek gęstości danego ciała do gęstości wody w temperaturze 4° C . Gęstość wody w 4° C . wynosi 1 gr/cm^3 . Z tego też powodu gęstość względna każdego ciała wyraża się tą samą liczbą, co i gęstość bezwzględna, lecz jest wielkością odebraną. Np. gęstość względna żelaza wynosi 7,8.

Liczyb, wskazujące gęstość ciał stałych i ciekłych, są zazwyczaj większe lub nieznacznie mniejsze od 1, dla ciał gazowych zaś są one stosunkowo bardzo małe, dla powietrza np. $\frac{1}{773} = 0,0012931$. Powietrze w zwykłych warunkach jest zatem 773 razy lżejsze od wody. Przy określaniu też gęstości względnej gazów porównywamy często masę danej objętości gazu z masą równej objętości nie wody, lecz suchego powietrza o tej samej temperaturze i ciśnieniu. Innemi słowy, gęstość względną gazów wyrażają liczby, wskazujące, ile razy 1 cm^3 danego gazu ma masę większą od masy 1 cm^3 powietrza w tej samej temperaturze i ciśnieniu (np. $0^{\circ} 760 \text{ mm}$). Liczby te są oczywiście 773 razy

większe od tych liczb, które wskazują gęstość danego gazu względem wody. Niekiedy gęstość względną gazów wyrażamy też liczbą wskazującą, ile razy dany gaz jest cięższy od najlżejszego ze wszystkich gazów — wodoru.

Fizyczne i chemiczne własności ciał. Jeżeli porównamy w jednakowych warunkach szereg rodzajów materji, np. złoto, alkohol, terpentynę, kamforę, powietrze i t. p., to zauważymy, że różnią się one od siebie stanem skupienia (jeżeli stan skupienia ich jest jednakowy, to różne są warunki, w jakich te ciała zmieniają ten stan skupienia na inny); różnią się dalej gęstością, barwą, zapachem, smakiem, twardością, stopniem przewodnictwa cieplnego, elektrycznego, przezroczystością i t. d. Jeżeli więc określimy bliżej każdą z tych cech, to poznamy częściowo dany rodzaj materji. Mówimy np., złoto jest ciałem stałym w zwykłej temperaturze, topi się w 1064° , barwę ma żółtą, jest miększe od żelaza, jest kowalne, smaku i zapachu nie posiada, przewodzi ciepło i elektryczność, jest nieprzezroczyste i t. d. Przez to dajemy charakterystykę własności złota metalicznego. Wymienione cechy należą do tak zwanych *własności fizycznych ciała*. Poza temi własnościami każdy rodzaj materji ujawnia jeszcze inne, zwane *chemicznymi*, które zaznaczają się szczególnie jaskrawo w zetknięciu jednego rodzaju materji z drugim, lub w tym wypadku, gdy dane ciało poddajemy działaniu odpowiednio wysokiej temperatury. Każdemu znany jest fakt, że kreda burzy się przy zetknięciu z octem, lub że drzewo silnie ogrzane ulega całemu szeregowi zmian. W tych właśnie warunkach ujawniają się cechy chemiczne danego ciała. Poznać pewien rodzaj materji, znaczy poznać jego własności fizyczne i chemiczne.

II. OPERACJE CHEMICZNE.

Zanim przejdziemy do opisu własności poszczególnych rodzajów materji, poznać musimy niektóre czynności laboratoryjne czyli operacje, wykonywane przy badaniu ciał. Uwzględnimy tylko te operacje, które, obok wielkiego praktycznego znaczenia, posiadają jeszcze ciekawą stronę teoretyczną.

Badanie ciał wymaga przerabiania odpowiednich doświadczeń, które wykonać można w specjalnych naczyniach, posługując się przytem różnemi przyrządami.

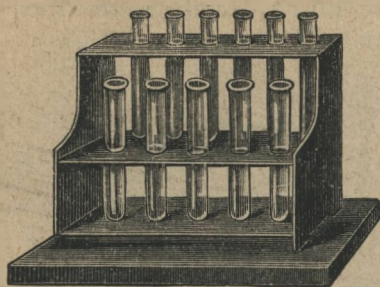
Najprostsze naczynia i aparaty chemiczne; sposób ich użycia.

Naczynia chemiczne. 1. *próbówka* (rys. 1), w której wykonywamy małe próby, lub przechowujemy niewielkie ilości substancji. Jeżeli w próbówce ogrzewamy jakieś ciało, to w celu dogodniejszego trzymania jej używamy łapki (rys. 2), którą można zastąpić przez pasek papieru, złożony w kilkoro. Paskiem tym otaczamy próbówkę, a końce trzymamy w ręku.

2. *kolba* (rys. 3), która może posiadać dno płaskie lub okrągłe, lub też mieć postać naczynia stożkowatego (rys. 4).

3. *zlewka* (rys. 5), wyrabiana w postaci mniej lub więcej wąskich szklaneczek z dziobkiem (wylów) lub też bez niego.

4. *retorta* (rys. 6), używana do mocniejszego ogrzewania substancji. Zazwyczaj też retorty bywają wyrabiane ze szkła trudniej topliwego.



rys. 1.

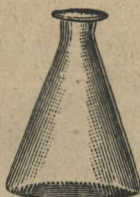


rys. 2.

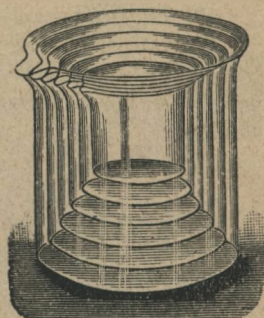
5. *lejek* (rys. 7), używany do przelewania cieczy z jednego naczynia do drugiego lub też do odsączania przez bibułę, odpowiednio na nim ułożoną.



rys. 3.

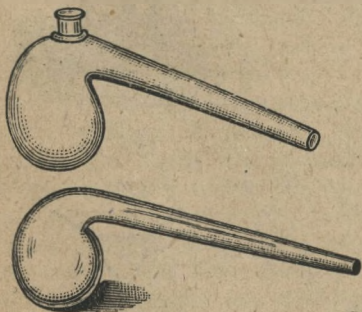


rys. 4.



rys. 5.

6. *parownicza* (rys. 8), czyli miseczka szklanna lub porcelanowa, której używamy do wyparowania cieczy. Parowniczki porcelanowe są praktyczniejsze od szklanych, ponieważ są trwalsze i można je ogrzewać



rys. 6.



rys. 7.



rys. 8.

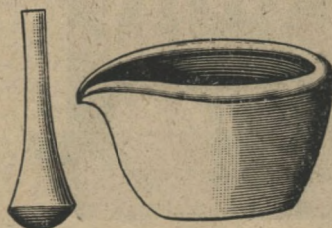
bezpośrednio płomieniem, gdy parowniczki szklanne pękają w tych warunkach bardzo łatwo. Z tej też przyczyny parowanie na miseczkach szklanych winno się odbywać tylko na kąpieli wodnej.

7. *tygielek* porcelanowy z przykrywką (rys. 9), w którym można wyprażać substancję w bardzo wysokiej temperaturze.

8. *moździerz* porcelanowy (rys. 10) z tłuczkiem do rozcierania i tłuczenia substancji.



rys. 9.



rys. 10.

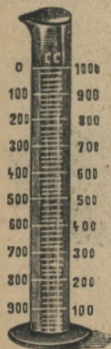
9. *cyylinder* szklany z podziałkami (rys. 11) do odmierzania określonej objętości cieczy.

10. *bagietka* czyli pręcik szklany z gładko obtopionymi końcami.

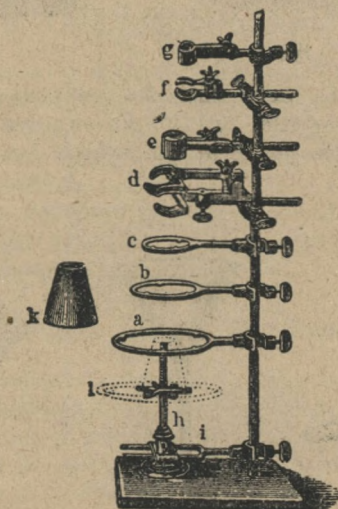
Wszystkie powyżej wymienione przedmioty znajdują się w handlu w ogromnej różnorodności zarówno pod względem swej formy, jak i wielkości. W każdym poszczególnym wypadku można więc dobrać najodpowiedniejsze.

Śród przyrządów i naczyń metalowych wymienić wypada:

1. *statywę* żelazną (rys. 12) z łapkami (klamrami) i kółkami. Służyła ta służy do umocowania naczyń chemicznych, w których wykonywamy doświadczenia.



rys. 11.



rys. 12.



rys. 13.

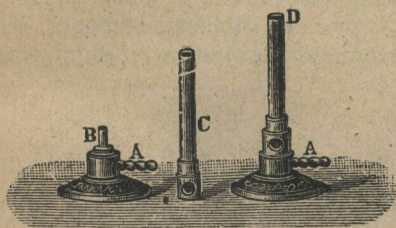


rys. 14.

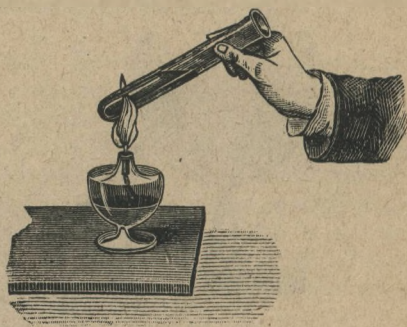
2. *trójnóg* żelazny (rys. 13), na którym można ustawiać najrozmaitsze naczynia, parowniczkę, tygł i t. p. Bardzo pożytecznym jest także

trójkąt (rys. 14) żelazny lub kaolinowy, używany specjalnie do podtrzymywania tygla przy ogrzewaniu. Trójkąt ten robi się z drutu żelaznego, na który nawleka się rurki kaolinowe.

3. *palnik Bunzena* (rys. 15), urządzony w ten sposób, iż przez regulowanie dopływu powietrza do płomienia można temperaturę zmieniać w pewnych granicach. Palnik ten składa się z podstawki, na której urzucowana jest rurka A, doprowadzająca gaz i kończąca się wąskim otworem B tuż nad podstawką. Na tę podstawkę nakreca się kominiek C, posiadający u dołu dwa otwory okrągłe. Na dolną część rurki C włożony jest pierścień ruchomy z takimi samymi otworami. Przez obracanie pierścienia można otwory do wnętrza palnika zupełnie zasłonić i zataćmować dopływ powietrza, lub też, ustawivszy otwory pierścienia naprzeciwko otworów kominka, wpuścić najwięcej powietrza. Oczywiście, przez zmniejszanie lub zwiększanie tych otworów można regulować dopływ powietrza, co się odbija na temperaturze płomienia gazowego. Wiadomo,



rys. 15.



rys. 16.

iż proces palenia się ciał polega na szybkim łączeniu się ich z tlenem. Im więcej doprowadzimy do płomienia tlenu, który stanowi część składową powietrza, tem dokładniej odbywa się palenie, tem wyższą jest wskutek tego temperatura płomienia. Płomień świeci wtedy tylko, kiedy cząstki węgla nie spalają się całkowicie, lecz tylko rozpalają się do białości. Łatwo się o tem przekonać, wstawiając do płomienia porcelanową skorupkę; wtedy bowiem rozpalone cząstki węgla osiadają w postaci sadzy. Stąd wypływa, iż płomień świecący jest jednocześnie kopcącym. Jeżeli zaś do płomienia wprowadzimy dostateczną ilość tlenu (z powietrza), wówczas węgiel ulega całkowitemu spalaniu, płomień nie kopci, nie jest świecącym, posiada barwę niebieskawą i odznacza się wyższą temperaturą. Palnik Bunzena łączy się z kranem, doprowadzającym gaz do laboratorium zapomocą rurki kauczukowej. Przez regulowanie dopływu gazu można płomień zmniejszać lub powiększać. Dziś znane są już w praktyce laboratoryjnej liczne odmiany pierwotnego palnika Bunzena, posiadające różne udogodnienia.

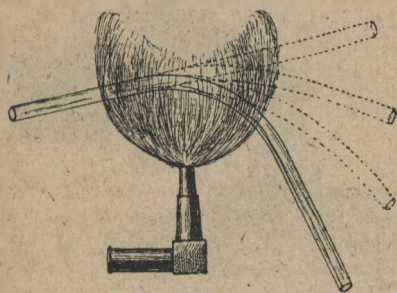
Jeżeli w pracowni niema gazu, to zamiast palnika można się posługiwać zwykłą lampką spirytusową (rys. 16). Lampki takie istnieją w kilku odmianach.

Oprócz palnika, opisanego wyżej, pożytecznym jest także zwykły palnik gazowy, używany dawniej w latarniach i palący się płomieniem jasnym i wachlarzykowatym (rys. 17). Palnik ten nadaje się przedewszystkiem do wyginania rurek szklanych, o czym będzie mowa później.

4. *Kąpiel wodna* (rys. 18) jest to naczynie żelazne lub miedziane w postaci małego kociołka, przykrytego całym zbiorem pierścieni porcelanowych lub metalowych. Używa się do ogrzewania naczyń chemicznych w temperaturach, nie przewyższających 100°, najczęściej zaś w temperaturze wrzącej wody. Wodę w kociołku ogrzewamy palnikiem od dołu, doprowadzamy ją do wrzenia, a wówczas gorąca para obejmuje umieszczoną na kąpeli naczynie, ogrzewając je w ten sposób zupełnie równomiernie.

Ponieważ przy dłuższem ogrzewaniu kąpeli woda może się zupełnie wygotować lub wyparować, co pociągnęłoby za sobą rozlutowanie się naczyń, należy więc od czasu do czasu dolać jej do kociołka.

Jeżeli pracownia posiada wodociąg, to można urządzić automatyczną kąpiel wodną (rys. 19).



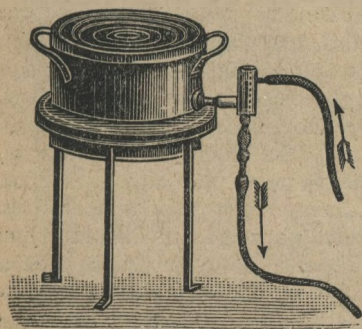
rys. 17.

Bardzo praktyczną jest również kąpiel piaskowa, czyli miska żelazna, wypełniona suchym, drobnym piaskiem; temperatura jej może być bardzo wysoka (kilkaset stopni), lecz ogrzewanie nie jest jednostajne.



rys. 18.

5. *Świdry do korków* (rys. 20) są to cylindryczne rurki mosiężne różnej średnicy, zakończone ostrą krawędzią z jednego końca i posiadające oprawę na drugim końcu. W oprawie tej znajdują się dwie dziurki przeciwległe, przez które przetyka się pręcik żelazny. W ten sposób zyskujemy rączkę przy każdym świdrze. Otwory w korkach robi się w sposób następujący. Dobrze zgnieciony, miękki i elastyczny korek podkładamy pod ostry koniec świdra. Trzymając świder za rączkę, wkręcamy go powoli dotąd, dopóki nie przejdzie przez cały korek. Wtedy



rys. 19.

wyjmujemy świder, a mały cylindryczny koreczek, znajdujący się wewnątrz świdra, wypychamy żelaznym pręcikiem. Aby świder łatwiej wchodził,



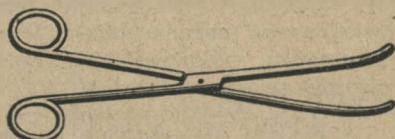
rys. 20.

wyjmujemy świder, a mały cylindryczny koreczek, znajdujący się wewnątrz świdra, wypychamy żelaznym pręcikiem. Aby świder łatwiej wchodził,

należy go posypać talkiem sproszkowanym. Po wywierceniu dziurki trzeba ją wygładzić okrągłym pilnikiem drobno ciętym, aby przy wkładaniu rurek lub termometru nie złamać tych przedmiotów. W korkach gumowych można wiercić otwory w ten sam sposób, należy tylko świder uprzednio dobrze wyostrzyć i zmoczyć. Składy aparatów chemicznych sprzedają komplety świdrów o różnych średnicach wraz ze specjalnem narzędziem do ich ostrzenia (rys. 21).



rys. 21.

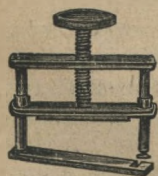


rys. 22.

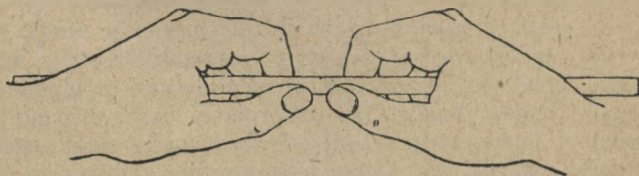
6. *Nóż, nożyczki, pilniki płaskie i okrągłe, szczypce* (rys. 22), *kleszcze* do gniecenia korków, *ściskacze* do zamykania rurek kauczukowych (rys. 23); *cęgi* do zginania i przecinania drutu.

Roboty szklarskie. Do najprostszych robót zaliczamy: przecinanie i łamanie rurek i pręcików szklanych (bagietek), zginanie rurek i pręcików pod kątem dowolnym, stapienie ostrych brzegów szkła, wyciąganie rurek wąskich, względnie włoskowatych, i zatapianie rurek z jednego końca.

Rurkę szklaną łamie się w sposób następujący. Krawędzią ostrego, drobnego pilnika lub specjalnym nożem stalowym nacina się wpoprzek niezbyt głęboką kreskę, potem ujmuję się rurkę dwiema rękami w pewnej odległości (2—3 cm.) tak, aby wielkie palce dotykały rurki na stronie przeciwnej względem tej, na której zrobiono kreskę: pozostałe zaś palce



rys. 23.



rys. 24.

powinny nacisnąć rurkę z tej strony, gdzie się znajduje kreska (rys. 24). Oprócz tego rękoma należy nadać lekki ruch rozciągający, wówczas rurka pęka zupełnie równo i łatwo. Nie należy nigdy łamania rurek wykonywać z wysiłkiem, gdyż wtedy pękają one w rękę, krusząc się, i mogą pokaleczyć palce i dłonie. Jeżeli rurka nie pęka łatwo, to należy pogłębić rysę pilnikiem.

Zupełnie podobnie odbywa się łamanie pręcików szklanych, czyli tak zwanych bagietek.

Chcąc przekrajać rurę grubszą, należy do zrobionej rysy przyłożyć mały pręcik szklany, rozpalony do czerwoności, lub żarzący się długi węgielek. W ten sam sposób można krajać rurki cienkie a szerokie (np. próbówki, szyjki u kolb).

Zginanie rurek należy wykonywać zawsze w płomieniu świecącym, posiadającym postać wachlarzyka (rys. 17).

Ujmując rurkę za jeden koniec, wstawiamy tę jej część, na której chcemy mieć zgięcie, do płomienia i trzymamy ją w górnej jego części. Po pewnym czasie rurka zaczyna się stopniowo zginać, aż wreszcie jeden jej koniec pochyli się tak, że otrzymamy żądany kąt zgięcia. Wówczas należy rurkę wyjąć z płomienia, dać jej powoli ostygnąć, wreszcie otrzeć sadze. Jeżeli przy zginaniu rurka opada zbyt szybko, trzeba lekko podtrzymywać pochylający się koniec, w przeciwnym bowiem razie tworzą się na rurce fałdy, które nie tylko nadają aparatowi wygląd nieładny, lecz powodują prawie zawsze pękanie rurek. W płomieniu nieświecącym można zginać, lecz ostrożnie, tylko przeciki szklane, gdyż rurki w tych warunkach dają zazwyczaj zgięcia wadliwe.

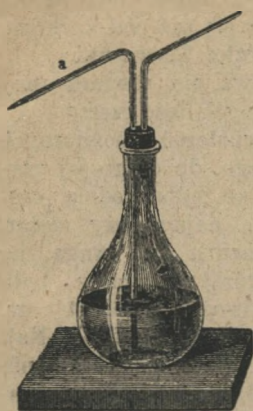
UWAGA. W ostatnich latach w wielu gazowniach zmieniono skład gazu oświetlającego w ten sposób, że zawiera on mniej składników, bogatszych w węgiel. Skutkiem tego gaz ten nawet w palniku, wskazanym na rys. 17, pali się płomieniem nieświecącym i o tyle gorącym, że zginanie w nim rurek staje się znacznie trudniejszym. W tym wypadku można sobie poradzić w sposób następujący. Przed palnikiem należy umieścić płóczkę (rys. 27), połączyć długą rurkę tej płóczki z kranem gazowym, a krótką z palnikiem. Do płóczki trzeba nalać na dno benzyny lekkiej tyle, aby nie zastoniła ona dolnego wylotu rurki. Gaz, przechodząc przez płóczkę, załże z sobą parę benzyny i palić się będzie płomieniem świecącym.

Złamana rurka lub złamany przecik posiadają ostre brzegi, na które łatwo pokaleczyć ręce, dlatego też należy sobie wziąć za zasadę, aby nie używać do aparatów nigdy rurek i bagietek o ostrych krawędziach, tem bardziej, że samo ich obtopienie wymaga niewielkiego nakładu pracy. Należy tylko bagietkę lub rurkę potrzymać przez kilka chwil w nieświecącym płomieniu, a krawędzie obtopią się całkowicie.

Często wynika potrzeba zwężenia kanału rurki. Każdą rurkę można zwęzić zupełnie łatwo: należy ją rozgrzać do stanu miękkości w nieświecącym płomieniu palnika Bunzema, wyjąć z płomienia i ostrożnie rozciągać dotąd, dopóki nie otrzymamy w zwężonym miejscu pożądanej średnicy. Ponieważ przy takim rozciąganiu rurek zmniejsza się znacznie grubość ścianek, co znów niekorzystnie odbija się na trwałości samej rurki, trzeba się starać zapobiec temu przez t. zw. nabieranie szkła. Polega ono na dłuższem ogrzewaniu rurki w ogniu i delikatnem zsuwaniu trzymanych w ręku końców, przez co w miejscu rozgrzanej ścianki rurki grubieją, po rozciągnięciu więc nie stają się zbyt cienkimi. Przy pewnej wprawie operacja wyciągania rurek o określonej zgóry średnicy otworu nie nastręcza prawie żadnych trudności.

Wreszcie wspomnieć wypada, iż każdą rurkę można z łatwością zamienić na probówkę, zalutowawszy półokrągło jeden koniec. W tym celu należy rurkę rozgrzać do czerwoności w płomieniu palnika gazowego i bardzo szybko rozciągnąć. Wówczas rurka zalutuje się w postaci stożka. Aby końcowi temu nadać formę półkulistą, należy go rozgrzać do stanu miękkości i delikatnie dmuchać w rurkę z drugiego końca. Po kilkorażowym ogrzewaniu i wydmuchiwaniu można otrzymać duo zupełnie kuliste.

Aparaty chemiczne. Aparatem chemicznym wogóle, przeznaczonym do takiego lub innego celu, nazwać można odpowiednie zestawienie naj



rys. 25.

prostszych naczyń, połączonych zapomocą korków, rurek szklanych lub kauczukowych i krągów. Jednym z najprostszych a zarazem najpotrzebniejszych aparatów jest tak zwana *tryskawka* (rys. 25), którą posiadać musi każdy chemik. Przyrząd ten przeznaczony jest do przechowywania wody destylowanej, którą w razie potrzeby można wylewać małym lub dużym strumieniem. Jak wskazuje obok załączony rysunek, jest to zwykła kolba, zamknięta korkiem podwójnie przedziurawionym, w który wsunięte są dwie rurki równej średnicy: jedna z nich zgięta jest pod kątem ostrym, dochodzi prawie do dna kolby i kończy się wąskim kanałem, druga, zgięta pod kątem rozwartym, dopełniającym tamten do 180°, kończy się tuż pod korkiem. Jeżeli nachylimy tryskawkę, to przez szerszą rurkę wypływa woda szerokim strumieniem; jeżeli zaś dmuchamy przez rurkę krótszą, to woda tryska wąskim strumieniem z końca długiej rurki.

Chłodnica (rys. 26) Liebig'a jest to aparat, przeznaczony do skraplania pary. Składa się on z dwóch współśrodkowych rurek szklanych, między którymi pozostaje przestrzeń, zajęta przez wciąż płynącą zimną wodę. Przez jeden otwór D w zewnętrznej rurze wprowadza się zapo-



rys. 26.

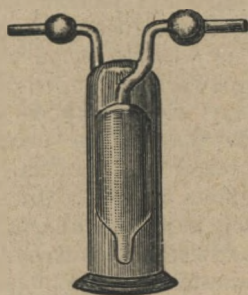
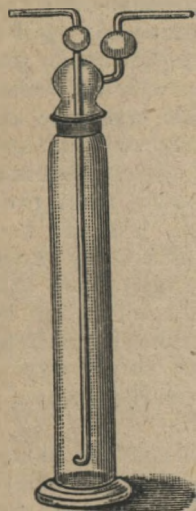
mocą rurki kauczukowej zimną wodę; przez drugi E, umieszczony na przeciwnym końcu chłodnicy, woda ta wypływa. Zasada, na której opiera się urządzenie chłodnicy, jest nader prosta. Wiadomo, iż ciało ostyga tem prędszej, im większa jest różnica między temperaturą jego a temperaturą otoczenia. Jeżeli więc przez wewnętrzną rurkę puścimy parę, a przez przestrzeń między dwiema rurkami wodę zimną, to wskutek różnicy temperatury para się skropi, a skroplony plyn ostudzi się tem prędszej, im zimniejsza będzie woda w chłodnicy.

Jeżeli pracownia nie posiada wodociągu, z którego możnaby wprost czerpać wodę do chłodnicy, to można ustawić na pewnem wzniesieniu duże naczynie z wodą i zapomocą lewara ¹⁾, połączanego z rurką kauczukową, sprowadzić wodę do chłodnicy. Aby regulować dopływ wody, należy na rurkę kauczukową nałożyć zacisk, zapomocą którego można zmniejszać lub powiększać otwór przewodu.

Płóczka (rys. 27), aparat używany do płókania i przemysiania gazów. Urządzenie jej jest bardzo podobne do urządzenia tryskawki. Gaz wchodzi przez rurkę, sięgającą dna, przedostaje się przez warstwę płynu, nałanego do płóczki, i wychodzi rurką krótką. W bardzo prosty sposób można urządzić sobie płóczkę z butelki o szerokiej szyjce, którą zatykamy korkiem

¹⁾ Zobacz jakikolwiek podręcznik fizyki.

z dwoma otworami. W nich umieszczamy dwie rurki, zgięte pod kątem prostym; jedna z nich dochodzi do dna, a druga kończy się tuż pod korkiem. Jedną z najpraktyczniejszych postaci płóczek jest płóczka Tiszczeni.



rys. 27.

Termometr — używa się również przy doświadczeniach chemicznych dość często.

Niezbędną do doświadczeń chemicznych jest *waga*. Zależnie od tego, do czego jej używamy, musi ona posiadać odpowiednią czułość, t. j. wrażliwość na najmniejszy ciężar. Do badań ścisłych potrzebna jest waga, na której możnaby było odważyć 0,0001 gr. czyli 0,1 mg. Najprostsze doświadczenia chemiczne nie wymagają zbyt czułej wagi; wystarcza najzupełniej taka, na której można odważyć 0,1 gr. Do tego celu nadaje się też zwykła waga ręczna z rogowymi szalkami. Do ważki tej można obrać komplet odważników, począwszy od 100 gr. do 0,1 gr.

Mycie, czyszczenie i suszenie naczyń chemicznych; sposób ich ogrzewania. Przy doświadczeniach chemicznych, głównie zaś przy analizach, następuje często konieczność posiadania naczyń bardzo czystych, dlatego też chcemy dać kilka wskazówek, w jaki sposób skutecznie czyścić i myć naczynia. Każde brudne naczynie chemiczne można płókać wodą i wycierać jednocześnie podługną szczoteczką w celu usunięcia osadu, przywierającego do szkła. Zamiast szczoteczki używać można drobno podartej miękkiej bibuły, która za dodaniem wody również dobrze zmywa osad ze szkła. Jeżeli w naczyniu pozostał osad nierozpuszczalny w wodzie, należy je wypłókać taką cieczą, w którejby dany osad rozpuścił się z łatwością. Wystawmy sobie np., iż kolba jest zabrudzona chlorkiem srebra, który nie rozpuszcza się ani w wodzie, ani w kwasach, lecz rozpuszcza się w amonjaku. Przy zastosowaniu więc tego środka można naczynie wymyć z łatwością. Nie należy nigdy naczyń myć piaskiem, ponieważ od tego tworzą się rysy, wskutek których naczynia za ogrzaniem pękają. Jeżeli do doświadczenia można użyć naczynia wilgotnego, to każde naczynie, wymyte i wypłókanie wodą dystrylowaną, można uważać za czyste; jeżeli zaś musi ono być suche, to należy je jeszcze wypłókać alkoholem, raz lub dwa, a następnie wysuszyć przez wdmuchiwanie powietrza z miszką nożnego. Jednocześnie naczynie trzeba słabo i ostrożnie ogrzewać nad palnikiem. Zamiast przedmuchiwanie powietrza można postawić naczynie, potoknięte alkoholem, do góry dnem na miękkiej bitule; po pewnym czasie naczynie będzie suche. Jeszcze prędzej można wysuszyć naczynie przez wypłókanie eterem, choć sposobu tego zalecać

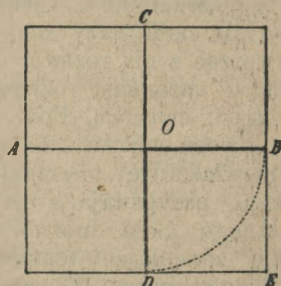
nie należy, ponieważ zwykły eter handlowy po ulotnieniu się pozostawia prawie zawsze resztki.

Na zakończenie tego rozdziału chcielibyśmy jeszcze dodać kilka praktycznych wskazówek co do ogrzewania naczyń. Mniejsze naczynia można ogrzewać przez czas krótszy na gołym ogniu, większe zaś należy ogrzewać ostrożniej, ustawiając je na delikatnej siateczce, lub na azbestowych podkładkach. Nie powinno się nigdy zaczynać ogrzewania naczyń chemicznych dużym płomieniem, przeciwnie, początkowo należy stosować płomień niewielki, a dopiero po paru minutach, kiedy naczynie już się rozgrzeje, można go powiększyć.

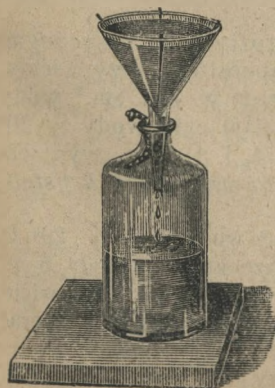
Filtrowanie (sączenie).

Istota filtrowania. Jedną z najprostszych i najczęściej wykonywanych czynności chemicznych jest filtrowanie albo przesączanie. Polega ono na rozdzielaniu mieszaniny, złożonej z ciała ciekłego i cząstek ciała stałego, na część stałą i ciekłą. Pierwszą nazywamy *osadem*, drugą *przesączem*. Filtrowanie uskuteczniamy, cedząc mieszaniny przez takie ciała, których pory są wystarczająco duże, aby przez nie mógł się przedostać płyn, lecz zbyt małe, aby przecisnąć się przez nie mogły cząstki ciała stałego. Te ciała, przez które przesączamy, nazywają się wogóle *filtrami* albo *sączkami*: najczęściej robi się je z bibuły białej, zwanej szwedzką. Jako filtry bywają też używane: gęste płótno, sukno, warstwa piasku lub węgla i t. p. materiały. Woda, którą miejskie stacje wodociągowe zasilają miasto, filtruje się, przechodząc przez dostatecznie grubą warstwę żwiru i piasku.

Dowiadanie. Do szklanki czystej wody wsypujemy 5 gr. soli kuchennej i mieszamy, dopóki sól się nie rozpuści, poczem wrzucamy do tej samej szklanki trochę czystego piasku i znowu mieszamy. Przez skłócenie zawartości szklanki otrzymaliśmy mieszaninę, składającą się z wody, soli w niej rozpuszczonej i zawieszonego w niej piasku. Roztwór soli jest cieczą, piasek zaś jest ciałem stałym. Chcąc oddzielić piasek od cieczy, używamy następującego sposobu: kwadratowy kawałek bibuły składamy we czworo, według linii AB, a następnie OD, dzięki czemu otrzymujemy mały kwadrat DOBE (rys. 28). Tak złożoną bibułę obcinamy nożyczkami wzdłuż łuku BD. Wycinek ten otwieramy ze strony łuku tak, aby odchylić na jedną stronę bibułę złożoną potrójnie, a na drugą pojedynczo. W ten sposób powstaje lejek papierowy, który układamy wewnątrz lejka szklanego, dobierając wielkość tak, aby sączek był przynajmniej o 1 cm. krótszy od lejka. Na sączek nalewamy trochę wody



rys. 28.



rys. 29.

i zwilżony przyciskamy palcami do szkła lejka, który następnie wkładamy albo wprost do szyjki kolby, albo do kółka, umocowanego przy statywie. Umieszczając lejek wprost w szyjce butelki lub kolby, uważać należy na to, aby nie tamował on wydostawania się powietrza z naczynia (rys. 29). Teraz wlewamy ostrożnie do lejka przygotowaną mieszaninę piasku, wody i soli w takiej ilości, aby poziom cieczy nie podniósł się ponad brzeg sączka. Przyglądając się przesączowi, widzimy, że jest on zupełnie przezroczysty i nie zawiera ani jednego ziarneczka piasku, który pozostał całkowicie na sączku. Jeżeli zaś skosztujemy kropelkę przesączu, to przekonamy się, że jest słony; stąd wnosimy, że wraz z wodą przez pory bibuły przedostaje się i rozpuszczone w wodzie ciało.

Krystalizowanie.

Rozpuszczalność ciał stałych. Roztwory nienasycone i nasycone. Wiele ciał stałych posiada zdolność rozpuszczania się w odpowiednich cieczach, które noszą wtedy miano rozpuszczalników. Ciecz, złożoną z rozpuszczalnika i z rozpuszczonego w nim ciała, nazywamy *roztworem*. Cukier rozpuszcza się np. w wodzie, tworząc z nią roztwór cukru; kamfora zaś nie rozpuszcza się w wodzie, łatwo natomiast rozpuszcza się w alkoholu, eterze, terpentynie i wielu innych cieczach. Ilość gr. stałej substancji, znajdującej się w 100 gr. roztworu, nazywa się *stężeniem* albo *procentowością* roztworu. Często (niewłaściwie) mierzymy procentowość roztworu ilością gr. ciała stałego, przypadającą na 100 gr. rozpuszczalnika. Jeżeli w roztworze danego ciała można rozpuścić jeszcze więcej tego samego ciała, nie zmieniając temperatury roztworu, to roztwór taki nazywamy *nienasyconym*. W przeciwnym zaś razie roztwór nosi miano *nasyconego*. Stąd wypływa, że w danej temperaturze pewna określona ilość rozpuszczalnika może rozpuścić pewną największą ilość substancji stałej. Jeżeli jednak zmienimy temperaturę rozpuszczalnika, to zmieni się także i ta ilość ciała stałego, która jest niezbędną do wytworzenia roztworu nasyconego. Ogromna większość ciał rozpuszcza się łatwiej w gorących rozpuszczalnikach, niż w zimnych; tylko stosunkowo niewielka ich liczba łatwiej rozpuszcza się na zimno, niż na gorąco. O tych ciałach mówić nie będziemy.

Zobaczmy teraz, co się stanie z gorącym roztworem nasyconym, lub bliskim nasyconia, jeżeli obniżymy jego temperaturę. Przypuśćmy, że mamy roztwór, ogrzany do 100° i zawierający w 100 cm.³ wody 150 gr. saletry. Ostudźmy go do 20°. Ponieważ 100 cm.³ wody w 20° może rozpuścić tylko 20 gr. saletry, więc reszta, t. j. 130 gr., wydzieli się powrotnie w postaci krystalicznej. Zjawisko to nazywamy *krystalizacją*, a czynność — *krystalizowaniem*.

Doświadczenie. Do zlewki nalewamy 100 cm.³ wody o temp. 20° C. i odważamy 4 razy po 5 gr. saletry potasowej. Wrzucamy do wody 5 gr. saletry i mieszamy wodę bagietką. Gdy saletra rozpuści się całkowicie, otrzymamy *roztwór*, który w 100 jednostkach ciężarowych wody zawierać będzie 5 jednostek ciężarowych saletry.

Teraz dorzucimy z kolei drugą porcję saletry do zlewki i zamieszamy bagietką, a saletra znowu się rozpuści; mamy więc obecnie już

10 gr. tego ciała w 100 gr. wody. Taki roztwór, który w danej temperaturze jest zdolny rozpuścić jeszcze nową porcję substancji, nazwalimy powyżej *nienasyconym*. Postępując zupełnie tak samo w dalszym ciągu, otrzymamy roztwory, zawierające 15 gr. i 20 gr. saletry. Tu jednak zauważymy, że ostatnie porcje rozpuszczają się trochę powolniej, niż pierwsze. Dospemy teraz do naszego roztworu jeszcze 120 gr. saletry i mieszajmy łagietką; dosypana saletra już się nie rozpuści, pozostanie ona w postaci krystalicznej. Ogrzejmy jednak zawartość zlewki, umieszczając ją na siatce nad palnikiem, a przekonamy się, że saletra wkrótce rozpuści się całkowicie. Mamy więc teraz roztwór, zawierający w 100 gr. wody 140 gr. saletry. Połowę tego roztworu odlewamy do innej zlewki, którą umieszczamy w naczyniu z zimną wodą w celu szybkiego studzenia; pierwszą zaś zlewkę stawiamy na gorącej siatce, z pod której usuwamy palnik. Kiedy temperatura obu zlewek opadnie do pewnej granicy (co nastąpi wcześniej w zlewce, umieszczonej w zimnej wodzie), zauważymy, że w obu naczyniach wydzieliła się saletra w postaci kryształów. Kryształy te nie są jednakowej wielkości: powstające przy szybkim studzeniu są drobne; wydzielające się zaś z roztworu, stygnącego powoli, są znacznie większe.

Ciała można też krystalizować, jeżeli usuniemy część rozpuszczalnika przez parowanie. W miarę ubywania cieczy z roztworu wydziela się rozpuszczona w niej substancja.

Doświadczenie. 16 gr. soli kuchennej rozpuścimy w 50 cm.³ wrzącej wody i ostudźmy roztwór: osad nie wydzieli się. Jeżeli zaś po przefiltrowaniu roztworu do porcelanowej miseczki będziemy go parowali na kąpeli wodnej lub piaskowej, to po jakimś czasie zaczną się pojawiać na powierzchni charakterystyczne kwadratowe kryształki soli kuchennej, których ilość będzie zwiększała się w miarę odparowywania wody.

To wszystko, cośmy powiedzieli o krystalizowaniu ciał z wody, stosuje się i do krystalizowania ciał z innych rozpuszczalników: eteru, spirytusu, benzolu i t. d.

Cel krystalizowania. Operację krystalizowania stosujemy w celu oczyszczenia stałej substancji. Rozpuszczamy ją w odpowiednim rozpuszczalniku, filtrujemy, usuwając przez to zawieszone nierozpuszczalne substancje, poczem otrzymujemy z roztworu na tej lub innej drodze ciało pierwotne w postaci krystalicznej; domieszki zaś rozpuszczalne pozostają w płynie, albo ługu pokrystalicznym.

Również zapomocą krystalizowania można oddzielić jedno ciało od drugiego, jeżeli jedno z nich łatwo się rozpuszcza, drugie zaś trudno, lub jeżeli jedno jest w przeważającej ilości w porównaniu z ilością drugiego. Wtedy bowiem dla jednego ciała będziemy mieli już roztwór nasycony, gdy tymczasem dla drugiego będzie on jeszcze dalekim od nasycenia. Przy ostudzeniu więc naprzód wydziela się pierwsze ciało, potem dopiero drugie.

Woda krystalizacyjna. Niektóre ciała posiadają tę własność, że, wydzielając się z wodnego roztworu, utrzymują w swych kryształach wodę, którą tracą dopiero wówczas, gdy ogrzejemy je w wyższej temperaturze, np. 100°. 120°. albo jeszcze wyżej. Często bardzo obecność tej wody, zwanej krystalizacyjną, nadaje ciału pewną postać krystaliczną lub pewną barwę, po usunięciu bowiem tej wody ginie jedno i drugie. Niektóre kryształy tracą swą wodę krystaliza-

cyjną, pozostając na otwartem powietrzu. Mówi się wtedy, że kryształ te wietrzeją. Tak wietrzeje np. soda, rozsypując się na biały, matowy proszek.

Doświadczenie. W tygielku umieszczamy niebieski kryształ siarczanu miedziowego i mocno ogrzewamy palnikiem. Po ulotnieniu się wody krystalizacyjnej siarczan miedziowy straci swą barwę i zamieni się na białawy proszek. Pozwólmy tygielkowi ostygnąć, a potem nalejmy na siarczan miedziowy trochę wody, a nabierze on znowu barwy niebieskiej.

Topienie ciał.

Topienie lodu. Temperatura topnienia. Nasypmy do zlewki trochę tłuczonego lodu i postawmy w ciepłym pokoju. Lód wkrótce zaczyna topnieć, skutkiem czego w zlewce zbiera się woda na dnie, lód zaś pływa po wierzchu. Topnienie lodu odbywa się dzięki temu, że ciepło od przedmiotów, otaczających zlewkę, przechodzi do lodu. Zanurzymy termometr i zamieszajmy: wskaże on 0° i będzie stale je wskazywał dotąd, dopóki wszystkiego lód nie stopnieje. Gdy to nastąpi, gdy zatem będziemy mieli już tylko wodę, temperatura zacznie wzrastać w miarę ogrzewania się wody. Stąd wnosimy, że przez czas topnienia lodu ciepło, doprowadzone do zlewki, nie przyczyniało się zupełnie do podniesienia temperatury; zużywało się ono jedynie na zmianę stanu skupienia ciała.

Temperatura, w której ciało stałe nagle zmienia się na ciekłe, nazywa się *punktem topnienia*. Liczne ciała stałe mają w danem ciśnieniu swój stały punkt topnienia, po którym można je nawet rozpoznać. Są to przeważnie ciała krystaliczne, gdy natomiast ciała niekrystaliczne, jak np. wosk, masło, kałafonja i t. p., nie posiadają wyraźnego punktu topnienia. W wyższej temperaturze ulegają one początkowo rozmiękczeniu, a potem dopiero rozplývają się w postaci cieczy.

Zamarzanie wody. Do niewielkiej zlewki nalewamy wody i zanurzamy ją do naczynia, zawierającego śnieg lub lód tłuczony z solą. Ponieważ temperatura takiej mieszaniny śniegu lub lodu z solą jest znacznie niższą od zera, więc ciepło od wody będzie przechodziło do tej mieszaniny, skutkiem czego temperatura wody zacznie opadać, o czym łatwo można się przekonać, zanurzając do wody termometr. Po pewnym czasie w wodzie, którą mieszamy wciąż bagietką, zacząć się zjawiać igielki lodu. Spójrzmy teraz na termometr: wskazuje on zero i będzie je wskazywał dotąd, dopóki ostatnia kropla wody nie zamieni się na lód. Zjawisko to tłumaczymy sobie w następujący sposób. Zamarzanie wody jest procesem odwrotnym względem procesu topnienia lodu; jeżeli więc przy topnieniu lodu musimy ciepło doprowadzać jedynie na to, aby zmienić stan skupienia wody, to tutaj, przy zamarzaniu, kiedy stan ciekły zamienia się na stały, ciepło ujawnia się z powrotem i podtrzymuje stałą temperaturę.

Doświadczenie. Topnienie i krzepnięcie naftaliny. Do szerokiej probówki (średnica około 3 cm., wysokość około 12 cm.) nasypujemy przynajmniej do połowy czystej naftaliny. Probówkę umieszczamy w łapce przy statywie i zanurzamy ją w szerszym naczyniu z wodą tak,

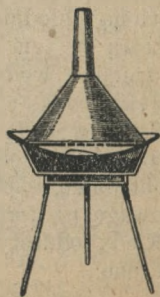
aby naftalina przypadała pod powierzchnią wody. Wodę ogrzewamy do wrzenia i podtrzymujemy tę temperaturę dotąd, póki naftalina się nie stopi. Podczas topnienia nie możemy dokładnie mieszać zawartości, niepodobna też oznaczyć temperatury obu faz: ciekłej i stałej. Po całkowitem stopieniu naftaliny zanurzamy do niej termometr 0° — 100° i przytwierdzamy go z pomocą łapki do tej samej statywy, na której trzyma się próbówka z naftaliną. Oprócz tego wkładamy do próbówki mieszałko, zrobione z drutu (średnica koło 2 mm.) żelaznego lub mosiężnego i mające kształt pierścionka z długą prostopadłą do jego płaszczyzny rączką. Teraz usuwamy naczynie z wodą i palnik, mieszamy powoli naftalinę i patrząc na zegarek oraz na termometr, notujemy temperaturę w odstępach 1 minuty. Obserwacje możemy wykonywać tylko dotąd, dopóki możliwy jest ruch mieszałki. Wyniki obserwacji można wykreślić w układzie osi współrzędnych, znacząc na osi odejętych czas (1 min. = 1 cm.), a na osi rzędnych temperaturę (znaczyć od 60° w początku układu i wziąć $1^{\circ} = \frac{1}{2}$ cm.). Wskazać na podstawie otrzymanych danych punkt topnienia naftaliny.

Topienie ciał. Na powyższej zdolności ciał stałych do zmiany swego stanu skupienia na ciekły pod wpływem ogrzewania opiera się operacja topienia ciał. stosowana i w laboratorium chemicznem, i w życiu domowem (topienie masła, wosku i t. p.), i w fabrykach (wytapianie metali i odlewy metalowe). Topienie ciał, zależnie od ich punktu topnienia, należy wykonywać w odpowiednich naczyniach. Najczęściej używamy do tego tygli, zrobionych z porcelany, srebra, kwarcu, platyny lub grafitu. Szczególniej odpornymi na działanie wysokiej temperatury są tygle platynowe i grafitowe.

Sublimowanie.

Istota i cel sublimowania. Niektóre ciała stałe posiadają zdolność zmieniania swego stanu skupienia na stan lotny, nie topiąc się, czyli nie przybierając pośredniego stanu — stanu ciekłego. Jeżeli ciało takie ogrzejemy, to zamienia się ono na parę, którą następnie przez ostudzenie można odrazu zestalić, nie skraplając jej. O ciałach takich mówimy, że posiadają zdolność *sublimowania*. Tem samem mianem nazywamy czynność, polegającą na ogrzewaniu ciała stałego i oziębianiu jego pary w celu zestalenia jej. Przez sublimowanie można bardzo łatwo oddzielić ciało lotne od ciała nielotnego, np. kamforę, naftalinę, kwas benzoowy od soli kuchennej, piasku, drzewa i t. p.

Doświadczenie. Na szkiełko zegarkowe średnicy 6 cm. nasypujemy trochę kamfory i trochę soli kuchennej i przykrywamy lejkiem, którego otwór zatykamy korkiem z waty (rys. 30). Szkiełko stawiamy na siatce lub na kąpeli piskowej, pod nią umieszczamy małeńki płomień palnika i ostrożnie ogrzewamy. Po pewnym czasie zauważymy na ściankach lejka wewnątrz delikatne pierzaste kryształki kamfory. W miarę ich przybywania ilość kamfory na dolnem szkiełku będzie się stopniowo zmniejszała. Kiedy na szkiełku pozostanie



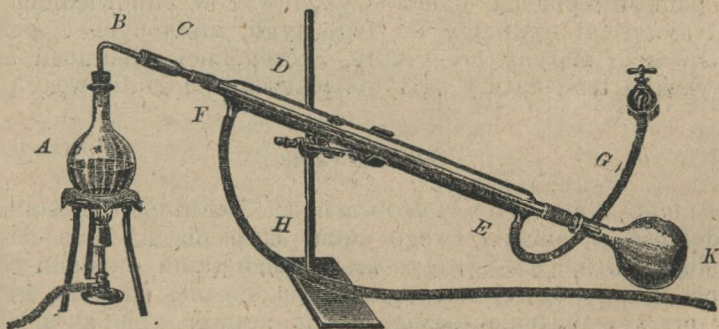
rys. 30.

już stosunkowo drobna część początkowej ilości kamfory, ogrzewanie przerywamy i czekamy, dopóki aparat nie ostygnie. Gdy to nastąpi, zdejmujemy ostrożnie lejek i wyskrobujemy osiadłe kryształy kamfory. Na szkiełku pozostała tylko sól kuchenna, niezdolna do ulatniania się.

Destylowanie.

Destylacja wody. Jeżeli w jakimkolwiek naczyniu ogrzewać będziemy wodę, to po pewnym czasie zacznie się ona burzyć, ponieważ w jej wnętrzu tworzyć się będą pęcherzyki pary, która następnie wydobywa się nazewnątrz. Przy zetknięciu z chłodnym powietrzem i chłodnemi przedmiotami para zamienia się powrotnie na ciekłą wodę. Jeżeli parę, powstającą w jednym naczyniu, odprowadzimy rurką do drugiego naczynia, które będziemy starannie studzili, to będzie się ona skraplała, i w naczyniu tem otrzymamy wodę ciekłą. Mówimy wówczas, że *destylujemy* wodę z pierwszego naczynia do drugiego; sam zaś proces zwiemy *destylacją*.

Doświadczenie. Półlitrową kolkę napęlniamy do połowy wodą, wrzucamy kilka kawałków drobno tłuczonego fajansu lub cegły albo trochę talku, stawiamy na siatce i zatykamy ją korkiem. W korku umieszczamy termometr (na rys. 31 nie wskazany) tak, aby jego kulka rtęciowa znaj-



rys. 31.

dowała się w odległości 5 cm. nad powierzchnią wody, i rurkę, zgiętą pod kątem trochę mniejszym od prostego, którą łączymy z pochyło ustawioną chłodnicą Liebig'a (str. 16). Koniec chłodnicy wsuwamy do kolby, którą w tym razie nazywamy *odbieralnikiem*. Przez chłodnicę puszczamy strumień wody z kranu lub też z naczynia, wypełnionego wodą według wskazówek, podanych na str. 16, a pod siatką umieszczamy płonący palnik. Kolbę z wodą ogrzewamy, zrazu powoli, a potem, gdy woda się już trochę rozgrzeje, mocniej. Wkrótce woda się zagotuje, a para, przechodząc przez chłodnicę, zacznie się skraplać i spływać do odbieralnika. Zwróćmy teraz uwagę na termometr: wskazuje on stale temperaturę 100° lub blisko 100°. Kiedy oddestylujemy połowę wody, doświadczenie można uważać za skończone.

Oznaczając temperaturę pary, wytwarzającej się wskutek wrzenia wody, widzimy, że temperatura ta jest stałą dotąd, dopóki ostatnia

niemal kropla wody nie zamieni się na parę. Temperaturę tę nazywamy punktem wrzenia wody; w umówionej skali termometru Celsius'a oznaczamy ją przez 100° . Z chwilą jednak, gdy wody ciekłej już nie będzie, termometr zacznie wskazywać wyższą temperaturę, niż 100° . Stąd widać, że, dopóki istnieje wrząca woda, para nad nią posiada stałą temperaturę, chociaż przy destylacji ciągle doprowadzamy ciepło, byleby nie zmieniło się ciśnienie.

Wrzenie. To, cośmy powiedzieli o wodzie, da się zastosować do każdej innej cieczy lotnej. Jeżeli poddamy ją ogrzewaniu, to w pewnej temperaturze ciecz ta zaczyna się burzyć, gotować, czyli *wrzeć*. Temperatura, w której odbywa się wrzenie, nazywa się *temperaturą* lub *punktem wrzenia*. Każda lotna ciecz posiada w danym ciśnieniu swój punkt wrzenia.

Destylowanie (rektyfikacja) i jego cele. Czynność wykonywania destylacji, polegająca, jak o tem już wiemy, na doprowadzeniu cieczy do wrzenia i skraplaniu pary, zwie się *destylowaniem*. Najogólniejszym celem tej operacji jest oczyszczenie ciała. Przez destylowanie można oddzielić ciało lotne od nielotnego, np. wodę od rozpuszczonej w niej soli, lub ciało więcej lotne od mniej lotnego, np. alkohol od wody.

Doświadczenie. W 150 cm.³ wody rozpuszczamy kilka gr. soli kuchennej i kawałek siarczana miedziowego. Otrzymany niebieski i słony roztwór poddajemy destylacji według wskazówek, umieszczonych przy poprzednim doświadczeniu, a przekonamy się, że do odbieralnika przechodzi tylko czysta woda bez barwy i smaku: sole pozostają w kolbie destylacyjnej.

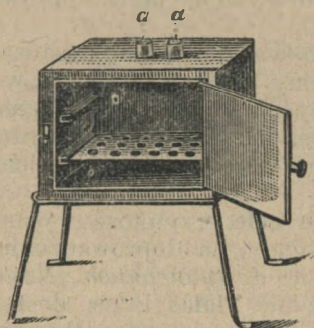
Suszenie.

Istota suszenia. Jak sama nazwa wskazuje, suszenie ciał polega na pozbawieniu ich wody, lub też tylko śladów jej, czyniących ciało wilgotnem. Bardzo często ciało, robiące wrażenie zupełnie suchego, w rzeczywistości zawiera jeszcze sporo wody, którą można usunąć dopiero zapomocą stosownych metod suszenia. Głównie znane są dwie metody: 1) suszenie przez ogrzanie ciała i 2) suszenie zapomocą ciał higroskopijnych.

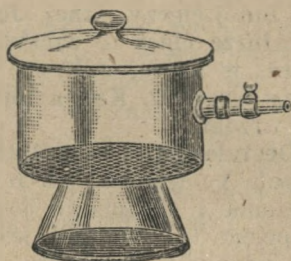
Suszenie przez ogrzanie. Każdy zna z praktyki życiowej tyle przykładów tego sposobu suszenia, że nie potrzebujemy przytaczać żadnych doświadczeń. Wszak znane są powszechnie suszenie drzewa i płótna na słońcu, suszenie mokrych przedmiotów nad ogniem i t. p. Mówiliśmy już poprzednio, że przez podniesienie temperatury można ciecz łatwiej zamieniać na parę. Zupełnie to samo zachodzi i w danych wypadkach: pod wpływem ciepła woda paruje. Parowanie odbywa się znacznie szybciej, jeżeli towarzyszy mu ruch powietrza. Otaczającego ciało schnące; wtedy bowiem na miejsce nasyconego już parą powietrza napływa świeże, mogące wchłonąć nową ilość pary. Tem się tłumaczy osuszający wpływ wiatru.

Najprostszy przyrząd do suszenia jest to mała szafka z blachy miedzianej, obłożona niekiedy tekturą azbestową (rys. 32). Pod szafką pali się gaz, wewnątrz na półeczce leży ciało, przeznaczone do susze-

nia. Na wierzchu znajdują się dwa otwory *aa*: w jednym umocowany jest termometr, a drugi służy do odprowadzania powstającej pary. Ponieważ odpowiednie zmniejszenie ciśnienia powoduje szybsze parowanie, więc często szafki takie są hermetycznie zamknięte i połączone zapomocą rurek z pompą, wyciągającą powietrze.



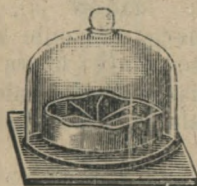
rys. 32.



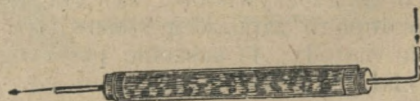
rys. 33.

Suszenie zapomocą ciał higroskopijnych. Suszenie przez ogrzanie nie zawsze można stosować, gdyż niektóre ciała ulegają przytem rozkładowi. Wtedy uciekamy się do suszenia zapomocą ciał *higroskopijnych*, które posiadają zdolność energicznego wchłaniania pary wodnej lub wody ciekłej, odbierając ją swemu najbliższemu otoczeniu. Do ciał higroskopijnych zaliczyć można: potaż topiony, chlorek wapniowy topiony, wapno niegaszone, kwas siarkowy i wiele innych, z którymi zapoznamy się później.

Ciała stałe suszymy w tak zw. eksykatorach. *Eksykator* jest to naczynie, mające postać, wskazaną na rys. 33. Na dnie umieszczamy



rys. 34.



rys. 35.

substancję higroskopijną (chlorek wapnia, lub kwas siarkowy), a nad nią na siatce kładziemy ciało, przeznaczone do wysuszenia, poczem zamykamy naczynie pokrywą ze szlifowanymi brzegami, posmarowanymi wazeliną. Jeżeli eksykator posiada boczną rurkę z kranem, to można też wyciągnąć powietrze i ułatwić parowanie wody, którą wchłania następnie substancja higroskopijna.

Zamiast takiego eksykatora można się posługiwać kloszem z brzegami, doszlifowanymi szczelnie do szklanej matowej tafli (rys. 34).

Do suszenia gazów używamy rurek (rys. 35), wypełnionych chlorkiem wapniowym, lub innym stałym ciałem higroskopijnym, albo też płóczek (rys. 27) z kwasem siarkowym.

CZĘŚĆ I.

I. POJĘCIA OGÓLNE.

Zjawiska fizyczne i chemiczne. Rozciągnijmy rurkę kauczukową: długość jej się powiększyła, grubość zmniejszyła, otwór kanału się zwęził i t. d., słowem, pod wpływem rozciągania zmieniły się własności ciała. Wszelką zmianę we własnościach przedmiotów poznawanych nazywamy *zjawiskiem*. Lecz zmiana może dotyczyć tych albo innych cech ciała, i dlatego odróżniamy pewne kategorie zjawisk, jak to zauważymy z następujących przykładów.

1. Na płycie metalowej lub kamiennej kładziemy kulę ołowianą i uderzamy w nią młotkiem. Kula spłaszczy się i trochę ogrzeje. Zjawisko, które obserwowaliśmy, polega więc głównie na zmianie kształtu i temperatury, gdyż ołów pozostał ołowiem, zachowując wszelkie swe cechy.

2. Włożmy koniec szklanej laseczki do płomienia palnika spirytusowego lub gazowego i trzymajmy przez czas dłuższy. Stopniowo laseczka zacznie się rozgrzewać, rozszerzać, zmieniać się będzie jej twardość, szkło zacznie mięknąć, stanie się ciągliwym, następnie rozgrzeje się do czerwoności, wreszcie zacznie się topić. Po wyjęciu laseczki z ognia i ostudzeniu jej zauważymy, że zmieniła ona swój kształt; moglibyśmy się przekonać, że zmianie uległa również jej twardość i kruchość, lecz pomimo to szkło pozostało szkłem. Takie zjawiska, jak dopiero co podane, nazywamy zjawiskami fizycznymi.

3. Na kawałku papieru mieszejmy 5,6 gr. drobnego proszku żelaznego i 3,2 gr. pyłu siarkowego. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem fizycznym, gdyż poszczególne kawałki siarki i żelaza ulegają ciągłym zmianom położenia, kruszą się, ocierają o siebie, o papier, o przedmiot, którym mieszamy; lecz ani żelazne, ani siarkowe okruszyny nie zmieniły swej materji. Możemy się o tem przekonać bardzo prostymi sposobami. Nasypmy odrobinę mieszaniny na szkiełko i przyrzujmy się jej przez mikroskop, a z łatwością odróżnimy pyłki żelaza koloru szarawo-stalowego od pyłków siarki o barwie żółtej. Wrzucmy następnie trochę naszej mieszaniny do probówki, nalejmy wody, zatknijmy palcem i skłóćmy: po chwili żelazo, jako cięższe, opadnie na dno, a siarka pozostanie przez pewien czas w zawieszeniu w wodzie. Możemy tę wodę zlać, nalać świeżej i skłócić powtórnie, przez co

znowu część siarki oddzielimy; można więc tą drogą usunąć całą zawartość siarki, a w próbówce pozostanie tylko niezmiennione żelazo. Żelazo od siarki oddzielibyśmy też z pomocą magnesu.

Zobaczmy teraz, jak się zachowa mieszanina siarki i żelaza w wyższej temperaturze; czy pozostaną oba te ciała niezmiennionymi, jak wyżej? Nasypmy mieszaniny tej do suchej próbówki w takiej ilości, aby wypełniła ona piątą część, ujmijmy próbówkę w łapkę i ogrzewajmy w płomieniu palnika. Wkrótce masa rozżarzy się do czerwoności w jednym miejscu; możemy wówczas wyjąć próbówkę z płomienia, a żar nie zgaśnie, lecz obejmie całą zawartość. Powstaje tu tyle ciepła, że szkło może pęknąć, lub stopić się, należy więc doświadczenie wykonywać nad blachą z piaskiem, aby w razie wysypania rozpalonej masy nie uszkodzić stołu. Kiedy żar wewnątrz próbówki zagaśnie, pozostawiamy ją na jakiś czas w spokoju, aby mogła ostygnąć, a potem rozbijamy szkło w celu wydostania masy. Badając następnie tę masę, przekonamy się, że nie ma ona na pozór nic wspólnego ani z żelazem, ani z siarką. Przeszukujemy tę masę w moździerzku i próbujemy obejrzeć ją przez mikroskop; nie możemy jednak zauważyć już pierwotnego żelaza i siarki, proszek jest zupełnie jednolity, t. j. jedno ziarneczko nie różni się od drugiego. Nie uda nam się również odmyć siarki od żelaza, jak to robiliśmy na początku doświadczenia, ani oddzielić żelaza zapomocą magnesu. Musimy więc przyjść do wniosku, że mamy zupełnie nowe ciało, którego materja powstała z zespolenia żelaza z siarką. Ciało to nazywamy **siarczkiem żelaza**.

Tego rodzaju zjawiska, gdzie zmianie ulega materja ciała ze swemi najistotniejszymi cechami, nazywamy zjawiskami chemicznymi lub *reakcjami chemicznymi*.

O ciałach, biorących udział w reakcjach chemicznych, mówimy, że *reagują* lub *działają* na siebie: siarka działa na żelazo, lub odwrotnie. Z połączenia żelaza z siarką powstało ciało, które w danym wypadku nazwalismy siarczkiem żelaza; może być ono przykładem t. zw. *związków chemicznych*, powstających dzięki łączeniu się ciał.

Badanie zmian materji, zachodzących w reakcjach chemicznych, stanowi treść *chemji*.

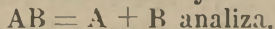
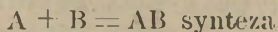
Rodzaje reakcji chemicznych. Porównajmy dwie reakcje, które wykonywamy w następujących dwóch doświadczeniach.

Doświadczenie 1. Zbliźmy do płomienia lampki gazowej lub spirytusowej trzymaną w szczypczykach wstążkę z magnezu, tego błyszczącego i lekkiego metalu, który powszechnie jest znanym ze względu na swe zastosowanie w fotografii i fabrykacji ogni sztucznych. Magnez zapali się po chwili i po wyjęciu z ognia palić się będzie płomieniem, wydającym blask nadzwyczaj silny. Po spaleniu otrzymamy biały proszek, zwany magnezją paloną. Pozornie w reakcji tej bierze udział tylko magnez, lecz w rzeczy samej okazuje się, że przy paleniu się tego metalu z powietrza znika pewna ilość gazu; zwanego tlenem. Gaz ten łączy się właściwie z magnezem na biały proszek magnezji palonej, którą właściwiej należy nazwać tlenkiem magnezu.

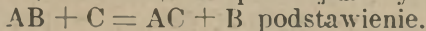
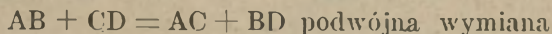
Doświadczenie 2. Tlenek rtęci ma postać proszku ciężkiego o barwie szarawonej. 2 gr. tego proszku wysypujemy do próbówki ze szkła trudno-

topliwego i zatykamy otwór korkiem z rurką na dół zgiętą, długości jakichś 20 cm. Probówkę umieszczamy przy statywie w położeniu nieco pochylm, a koniec rurki zanurzamy do szklanki z wodą. Po wykonaniu tych przygotowań podstawiamy pod dolną część probówki palnik i ogrzewamy tlenek rtęci przez czas dłuższy. Jednocześnie zauważymy, że z otworu rurki wydostają się pęcherzyki jakiegoś gazu. Gaz ten jest tym samym tlenem, o którym wspominaliśmy już wyżej, mówiąc, że znajduje się on w powietrzu. Po pewnym czasie wydzielanie się gazu ustanie, a wówczas w probówce pozostanie rtęć metaliczna, która osiada w postaci kropeł na chłodniejszych częściach probówki. Widzimy więc, że przez ogrzanie tlenku rtęci otrzymaliśmy tlen i rtęć. Po ustaniu wydzielania się gazów trzeba wpierw usunąć z pod rurki naczynie z wodą, a potem dopiero zgasić płomień.

Policzmy ilość ciał, użytych do reakcji i otrzymanych po reakcji w obu doświadczeniach. W pierwszym wypadku przed reakcją były dwa ciała: magnez i tlen, a po reakcji jedno: tlenek magnezu. Ten sam charakter posiada reakcja tworzenia się siarczku żelaza z żelaza i siarki. W drugim zaś wypadku przed reakcją mieliśmy jedno ciało: tlenek rtęci, a po reakcji otrzymaliśmy dwa: rtęć i tlen. Reakcje pierwszego typu, gdzie chodzi o *złożenie* (*synteza*) nowego ciała z prostszych składników, nazywamy *syntetycznemi*; obejmują one wogóle wszystkie zmiany, w których liczba ciał po reakcji jest mniejszą, niż przed reakcją. Reakcje drugiego typu polegają na *rozkładzie* (*analiza*) ciał na prostsze składniki i noszą miano *analitycznych*; tu należą wszelkie procesy, gdzie ilość ciał po reakcji jest większą od liczby ciał przed reakcją. Przebieg powyższych reakcyj można skreślić schematycznie w ogólnych równaniach:



Oprócz tych dwóch rodzajów reakcyj chemicznych istnieje jeszcze trzeci, obejmujący wszystkie te wypadki, gdzie liczba ciał przed i po reakcji jest ta sama. Tu zaliczamy reakcje *podwójnej wymiany* i *podstawienia*.



Różnica między związkiem chemicznym a mieszaniną. Na str. 26 wskazaliśmy już częściowo różnicę, jaka zachodzi między mieszaniną siarki i żelaza a siarczkiem żelaza. Przekonaliśmy się mianowicie, że mieszaninę można było dość łatwo rozdzielić na części składowe środkami mechanicznymi, np. przez płókanie wodą, lub użycie magnesu, gdy tymczasem siarczek żelaza nie dawał się tym sposobem rozłożyć na siarkę i żelazo. To ścisłe zespolenie składników stanowi cechę charakterystyczną związków chemicznych, choć zaznaczyć musimy, że pod tym względem różnica między związkiem chemicznym a mieszaniną nie zawsze jest istotną, gdyż znamy związki chemiczne, które można rozłożyć na składniki już przez słabe ogrzanie; widać więc stąd, że zespolenie składników w nich nie jest zbyt trwałe. Daleko ważniejsze są inne punkty różnicy między związkiem chemicznym

a mieszaniną. Punktów tych możemy wyliczyć trzy: 1) *zaznaczenie się energii przy powstawaniu związku*, 2) *stałość składu* i 3) *stałość własności związku oraz ich odmienność od własności składników*.

Rozpatrzmy każdy z tych punktów pokolei.

Widzieliśmy już na str. 26, że powstawaniu siarczku żelaza towarzyszyło wydzielanie się znacznej ilości ciepła; należało tylko pobudzić żelazo i siarkę do wzajemnego reagowania przez ogrzanie ich do pewnej temperatury, a proces łączenia odbywał się już sam, wydając ciepło nazewnątr. Takie procesy, które powodują wydzielanie się ciepła, nazywamy reakcjami *egzotermicznymi*¹⁾. W niektórych zaś wypadkach ciała, reagując z sobą i wytwarzając wkońcu pewien związek, wymagają stale doprowadzenia ciepła z zewnątrz; reakcje takie nazywamy *endotermicznymi*. Tak więc przebiegowi reakcji chemicznej towarzyszy albo wydzielanie się, albo pochłanianie ciepła. Oprócz ciepła w reakcjach chemicznych ujawnia się często światło i elektryczność; są to tylko inne objawy energetyczne, więc możemy powiedzieć, że przez reakcje chemiczne zmienia się zasób energii w ciałach reagujących.

Przejdźmy do punktu drugiego: do stałości składu. Zmieszajmy kolejno po 1 gr. żelaza z 1 gr., 2 gr., 3 gr. i 4 gr. siarki. Otrzymamy 4 próbki mieszaniny siarki i żelaza, które różnić się od siebie będą zawartością siarki, przypadającą na 1 gr. żelaza. Ogrzejmy teraz każdą z tych mieszanin w osobnej probówce tak, jak to wskazano w doświadczeniu 3, i po ostygnięciu próbek zbadajmy ich zawartości, a przekonamy się, że wszędzie mamy jeden i ten sam siareczek żelaza, który powstaje z 1 gr. żelaza i 0,57 gr. siarki. We wszystkich więc próbach tylko ta ilość siarki wzięła udział w reakcji. Podobne doświadczenia dowodzą, że ciała łączą się z sobą na związek chemiczny zawsze w określonym stosunku, czyli, że związek chemiczny posiada stały skład ilościowy, gdy tymczasem mieszanina może zawierać składniki w dowolnej ilości.

Porównajmy wreszcie własności związku i mieszaniny z własnościami ich składników. Weźmy znowu nasz przykład siarczku żelaza. Żelazo w proszku jest metalem koloru popielatego, posiada gęstość 7,84, topi się koło 1600° i t. d.; siarka ma kolor jasno-żółty, gęstość 2,04, rozpuszcza się trochę w alkoholu i eterze, lecz najłatwiej w siarczku węgla, topi się w 114°, pali się w powietrzu i t. d. Przyjrzyjmy się teraz siarczkiowi żelaza: nie posiada on ani jednej z wymienionych cech; jest czarny, ma gęstość inną, niż siarka lub żelazo, nie rozpuszcza się ani w alkoholu, ani w siarczku węgla, słowem, cechy jego nie są nawet czemś pośredniem między cechami składników. Wypada więc stąd, że siarka i żelazo, łącząc się na siareczek żelaza, zatraciły całkowicie swe cechy odrębne i nie ujawniają ich w związku. Tak więc sposoby wydzielania składników z ich związku, oparte na własnościach fizycznych tychże składników (siarki i żelaza), do celu nie prowadzą i rozpadu wywołać nie mogą. Nasuwa się tu pytanie,

¹⁾ Bardzo dobry przykład reakcji egzotermicznej można pokazać, ogrzewając w szerokiej probówce kryształ dwuchromianu amonowego, który rozkłada się z wydzielaniem znacznej ilości ciepła na azot, parę wodną i tlenek chromowy.

czy składniki te zginęły bezpowrotnie, czy ich materja tak istotnie się zmieniła, że w powstałym związku wykryć jej już nie zdołamy? A jednak odpowiedź tu brzmi negatywnie: można zawsze odszukać i wydzielić składniki, które utworzyły związek, tylko uciec się trzeba do sposobów nie fizycznych, lecz chemicznych, a mianowicie do t. zw. analizy chemicznej.

Rozważmy teraz własności mieszaniny i własności jej części składowych. Weźmy np. alkohol i eter. Gęstość alkoholu jest 0,806, punkt wrzenia 78°. Eter ma gęstość 0,72, wrze w 35 6°. Po zmieszaniu alkoholu z eterem otrzymujemy roztwór. Gęstość jego może mieć różne wartości, zależnie od stosunku mas zmieszanych ciał. zbliżając się do gęstości alkoholu lub eteru zależnie od tego, który składnik przeważa. Punkt wrzenia mieszaniny też nie jest stały. Przy destylowaniu pierwsze porcje o niższym punkcie wrzenia zawierać będą przeważnie eter, ostatnie o wyższym punkcie wrzenia — alkohol. Zapach roztworu jest też zapachem łącznym alkoholu i eteru. Ponadto związki różnią się od mieszanin i tem, że powstają z pewnych ciał, lecz nie z jakichkolwiek. Zmieszać możemy pyłek żelaza z pyłkiem miedzi, lecz ciał tych nie zdołamy połączyć.

Omawiając różnicę między związkiem chemicznym a mieszaniną, zaznaczyć trzeba, że nie można nakreślić ściślej granicy we wszystkich wypadkach. Znamy cały szereg ciał, co do których trudno orzec, czy są one związkiem chemicznym, czy też mieszaniną. Roztwory np. służą tu mogą za dowód. Znanym też jest cały szereg zjawisk, które mogą być uważane równie dobrze za chemiczne, jak i fizyczne. Niema w tem nic dziwnego. Ścisłego rozgraniczenia tych dwóch dziedzin nie może być w nauce, bo niema go w naturze, która nie ujawnia wogóle jaskrawych przeskoków i granic. W naturze jest ciągłość w zjawiskach: nie możemy wskazać, gdzie się kończy jedna dziedzina, a gdzie poczyną druga, bo między niemi istnieje bardzo łagodne przejście, a nie przepaść. Możemy tylko wskazać zasadnicze cechy w typowych zjawiskach danej dziedziny.

Pierwiastki. Badając przemiany ciał, chemja doszła do nadzwyczaj ciekawych i ważnych wyników: przekonano się mianowicie, że z ciał, nie zdradzających nawet najmniejszego podobieństwa, drogą przemian chemicznych można otrzymać jedno i to samo ciało. Podajmy np. działaniu wysokiej temperatury dwa tak różne ciała, jak węgiel i kredę. Pierwsze z nich, t. j. węgiel, w odpowiednich warunkach może się rozżarzyć, a przez spalenie zamienić na gaz, zwany dwutlenkiem węgla; jest to ten sam gaz, który znajduje się w wodzie sodowej i pewnych napojach wysokowych (piwo, wino szampańskie). Gaz ten wytwarza się i przy prażeniu kredy lub marmuru. Wydzielają go organizmy przy oddychaniu; można go też otrzymać, oblewając octem sodę. Podobnie np. siarka, paląc się w nowietrzu, zamienia się na gaz, zwany dwutlenkiem siarki, który posiada niemłą i duszącą woń; ten sam gaz powstaje także przy prażeniu w powietrzu minerału, zwanego pirytem.

Faktów takich możnaby przytoczyć tysiące. W miarę tego, jak ilość ich coraz bardziej wzrastała, powstało przypuszczenie, że prawdopodobnie otaczające nas ciała są właściwie połączeniami tylko pewnej niewielkiej liczby zasadniczych rodzajów materji, które, wiążąc się

z sobą chemicznie, wytwarzają to niezliczone mnóstwo ciał różnorodnych. Zasadnicze rodzaje materji nazwano *pierwiastkami* albo *ciałami prostymi*. Liczba ich przekroczyła obecnie 80. Z pośród tych pierwiastków tylko nieznaczna część występuje w przyrodzie w stanie *wolnym*, czyli *rodzonym*, np. tlen, siarka, węgiel, złoto, miedź i t. d., większość zaś spotykamy zawsze w stanie *związonym*, to znaczy w połączeniu z innymi pierwiastkami.

A teraz musimy sobie odpowiedzieć na pytanie, jakie cechy powinno posiadać ciało, by można je uważać za pierwiastek. Na pytanie to odpowie nam częściowo następująca próba. W doświadczeniu, podanem na str. 27, ogrzewaliśmy tlenek rtęci w celu otrzymania tlenu i rtęci. Pod wpływem doprowadzonego ciepła odbył się tu proces analityczny: z jednego ciała otrzymaliśmy dwa — jego składniki. Spróbujmy teraz, czy nie uda nam się tych składników rozdzielić na ciała prostsze. Otóż tu zawodzią najzupełniej wszelkie znane nam metody analityczne. Przy znanych nam środkach rozkład jest niemożliwy, i to właśnie stanowi podstawę, na której opieramy twierdzenie, że tlen i rtęć są pierwiastkami.

Nie twierdzimy przez to bynajmniej, że tlenu i rtęci nie zdołamy nigdy rozłożyć na ciała prostsze. Dziś tego uczynić nie możemy, ale może się to uda skutecznie w przyszłości, a wtedy, oczywiście, rtęć i tlen przestaną nosić miano pierwiastków i zwać się będą związkami chemicznymi.

Możemy więc podać takie określenie pierwiastka: *pierwiastek jest to ciało, którego dotychczas nie udało się rozłożyć na składniki prostsze*

Śród znanych nam obecnie pierwiastków z łatwością możemy odróżnić dwie grupy: 1) pierwiastki, posiadające wszelkie cechy, wspólne metalom, a więc: kowalność, połysk, przewodnictwo elektryczne i t. d.; tu należą: żelazo, złoto, cynk, nikiel i wiele innych; 2) pierwiastki, nie posiadające tych cech, jak siarka, tlen, brom, fosfor i t. p. Pierwsze pierwiastki nazwano *metalami*, drugie *metaloidami*. Oprócz różnicy zewnętrznej między metalami a metaloidami występuje jeszcze różnica wewnętrzna, ujawniająca się w naturze ich związków chemicznych z innymi pierwiastkami, i to właściwie powinno być i jest obecnie podstawą podziału pierwiastków na dwie grupy. Zaznaczyć jednak musimy, że podział ten jest nieco sztucznym, gdyż ścisłej granicy między jedną a drugą grupą niema: istnieje raczej łagodne przejście od własności metaloidowych do metalowych, podobnie jak istnieje przejście od związku chemicznego do mieszaniny. Są bowiem pierwiastki, które w pewnych wypadkach zachowują się, jak metale — w innych, jak metaloidy. Na końcu podręcznika podajemy alfabetyczny wykaz najważniejszych pierwiastków.

Energja chemiczna. Jak to już mówiliśmy, ciała proste: żelazo i siarka, wiążą się i dają siarcezek żelaza, a zatem i żelazo i siarka posiadają, oprócz innych cech materji, jeszcze jedną: zdolność łączenia się. Z siarką łączy się nie tylko żelazo. Weźmy np. cynk. Zmieszajmy równe objętości pyłku cynkowego i proszku siarki i niewielką ilość tej mieszaniny (najwyżej $\frac{1}{3}$ cm.³) ogrzejmy zapomocą palnika w szerokim tygielku porcelanowym, umieszczonym w trójkącie. (Nie nachylać twa-

rzy nad tygielkiem). Wkrótce nastąpi tak energiczne łączenie się siarki z cynkiem, że masa wybuchnie. Reakcja ta przebiega znacznie gwałtowniej, niż w przypadku łączenia się siarki i żelaza. A więc cynk, podobnie jak żelazo, posiada wielką zdolność łączenia się z siarką. Zamiast mówić: pierwiastek posiada zdolność łączenia się z drugim pierwiastkiem, będziemy też używali terminu: pierwiastek ujawnia *powinowactwo chemiczne* do drugiego pierwiastka.

Porównajmy teraz powinowactwo chemiczne niektórych pierwiastków do tlenu. Przetnijmy nożem kawałek ołowiu, a otrzymamy na przekroju piękną błyszczącą powierzchnię, która jednak wkrótce znatowuje wskutek tego, że zwierchnia warstwa ołowiu połączy się z tlenem powietrza. Stąd wnosimy, że ołów ma powinowactwo do tlenu. Jeżeli jednak podobne doświadczenie wykonamy z kawałkiem cyny, to przekonamy się, że metal ten zachowuje dość długo swój połysk, czyli łączy się z tlenem powoli. Mówimy więc, że powinowactwo jego do tlenu jest w powyższych warunkach mniejsze, niż ołowiu. Takie zaś metale, jak złoto lub platyna, nie łączą się bezpośrednio z tlenem zupełnie, dlatego też mówimy, że metale te nie ujawniają powinowactwa do tlenu wolnego.

Z powyższych przykładów wnosimy, że *pierwiastki posiadają różny stopień powinowactwa względem innych pierwiastków*. Szereg doświadczeń, podany w dalszych rozdziałach, przekonywa, że jeden i ten sam pierwiastek, ujawniając bardzo znaczne powinowactwo do pewnego pierwiastka, zachowuje się zupełnie obojętnie względem innych.

Zazwyczaj mówimy, że powinowactwo chemiczne jest przejawem energii chemicznej, właściwej pierwiastkom.

Atom i cząsteczka. Pośród własności materji wymieniamy zazwyczaj jej podzielność, zastrzegając się jednak, że ma ona swój kres. Jeszcze w starożytności powstało mniemanie, że dzieląc materję na coraz drobniejsze cząstki, dochodzimy wreszcie do najmniejszej, jaka może istnieć wogóle, i tej podzielić już nie jesteśmy w stanie. Ową najmniejszą niepodzielną cząstkę materji nazwali greccy filozofowie *atomem* (z greckiego *a* — przeczenie, *temno* — kraj). Z punktu widzenia matematycznego kres podzielności materji jest trudnym do zrozumienia, gdyż niepodobna wystawić sobie tak małej wielkości, aby jej nie można było w myśli przepołowić; z punktu widzenia chemicznego możnaby uzasadnić istnienie niepodzielnego atomu w sposób mniej więcej następujący.

Przypuśćmy, że na to, aby materja była w stanie ujawnić powinowactwo chemiczne do innych rodzajów materji, musi ona posiadać pewną, najmniejszą masę. Ani połowa, ani ćwierć, ani wogóle jakakolwiek część tej ilości materji nie są zdolne do reakcyj chemicznych. W skład więc związków chemicznych może wchodzić już przynajmniej ta minimalna masa danego rodzaju materji. W tem znaczeniu jest ona niepodzielną, jest atomem.

Atomy jednego i tego samego pierwiastka, np. żelaza, są jednakowe (wszystkie atomy żelaza są jednakowe, wszystkie atomy siarki są jednakowe i t. d.), lecz atom żelaza musi być odmiennym od atomu siarki, inaczej bowiem nie byłoby różnicy między pierwiastkami.

Atomy, ujawniając powinowactwo chemiczne, dążą do łączenia się z sobą w pewne grupy, które nazywamy *cząsteczkami*, lub *drobinami* (molekułami). Tu mogą zachodzić następujące wypadki: 1) w jedną grupę łączą się jednakowe atomy, i wtedy otrzymamy cząsteczkę ciała prostego, np. *atomy* siarki zwiążą się z *atomami* siarki i dadzą *cząsteczki* siarki; 2) w jedną grupę zwiążą się atomy niejednakowe i utworzą cząsteczkę ciała złożonego, czyli związku chemicznego, np. jeden *atom* siarki zwiąże się z jednym *atomem* żelaza i da *cząsteczkę* siarczku żelaza. Cząsteczka może się składać nie tylko z dwu, lecz bardzo wielu atomów. Grupując się jedna koło drugiej, cząsteczki tworzą całość danego ciała. Cząsteczki nie przywierają jedna do drugiej, między nimi pozostają wolne miejsca, zwane przestrzeniami międzycząsteczkowymi. Co do chemicznych i niektórych fizycznych właściwości cząsteczki, to przypuszczamy, że są one zbliżone do cech całej masy, do której należy dana cząsteczka. Dzisiejszy stan wiedzy fizycznej i chemicznej pozwala z dość znacznem przybliżeniem podać wielkość i masę cząsteczki. Znalezione, np., że 1 cząsteczka tlenu waży około 52.10—²⁴ gr., a w 1 litrze tlenu o temperaturze 0° i ciśnieniu 760 mm. rtęci mieści się takich cząsteczek koło 28.10²¹.

Znacznie wcześniej odpowiedziano, bo i łatwiej było odpowiedzieć na pytanie, ile razy atom danego pierwiastka jest cięższy od atomu drugiego pierwiastka. Weźmy najprostszy przykład. Przypuśćmy, że siarczek żelaza utworzył się dzięki połączeniu atomu żelaza z atomem siarki. Jednocześnie widzieliśmy, że zawsze 1 gr. żelaza wiąże się z 0,57 gr. siarki. Jeżeli więc w jednym gramie żelaza znajduje się n atomów żelaza, to ciężar jednego atomu jest $\frac{1}{n}$ gr. Tyleż atomów musi znajdować się w 0,57 gr. siarki, ponieważ przy tworzeniu się siarczku żelaza na każdy atom żelaza przypada 1 atom siarki, ciężar więc jednego atomu siarki jest $\frac{0,57}{n}$ gr. Stąd stosunek ciężarów atomowych żelaza i siarki wynosi $\frac{1}{n} : \frac{0,57}{n} = 1 : 0,57$. Jeżeli więc powiemy, że ciężar atomu żelaza jest 1, to ciężar atomu siarki musi być 0,57. Za ciężar porównawczy obrano jednak nie ciężar atomu żelaza, lecz ciężar atomu wodoru, najlżejszego ze wszystkich ciał, a liczbę, wskazującą, ile razy atom danego ciała jest cięższy od atomu wodoru, nazwano *ciężarem atomowym* tego ciała. Oznaczając ciężar atomu wodoru przez 1, otrzymamy na zasadzie odpowiednich obliczeń ciężary atomowe innych pierwiastków, np. tlenu 15,88, siarki 31,83, żelaza 55,47 i t. d. Ponieważ jednak wszelkie oznaczenia ciężarów atomowych wykonywa się najdokładniej przez zbadanie związków pierwiastków z tlenem, więc w celu dogodniejszego obliczania, zaokrąglono pierwotny ciężar atomowy tlenu na 16. Zmiana ta musiała pociągnąć za sobą powiększenie ciężarów atomowych reszty pierwiastków w tym samym stosunku, t. j. tyle razy, ile 16 jest większe od 15,88, czyli 1,008 razy. Zgodnie z tem ciężar atomowy wodoru wynosi 1,008, siarki 32,06, żelaza 55,9.

Ciężarem cząsteczkowym nazywamy liczbę, wskazującą, ile razy cząsteczka danego ciała jest cięższa od jednego atomu wodoru. Aby tę liczbę otrzymać, należy tylko zsumować ciężary wszystkich atomów, tworzących daną cząsteczkę. Jeżeli cząsteczka siarczku żelaza

składa się z 1 atomu żelaza (ciężar at. 56) i z 1 atomu siarki (ciężar at. 32), to ciężar cząsteczkowy siarczku żelaza jest $56 + 32 = 88$.

W nauce jako jednostką masy posługujemy się gramem. *Cząsteczką gramową*, albo *gramocząsteczką*, lub *molem* nazywamy ilość gramów danego ciała, równą jego ciężarowi cząsteczkowemu. Np. 88 gr, siarczku żelaza jest to gramocząsteczka, czyli mol tego związku.

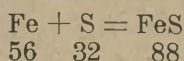
UWAGA. Wszystkie rozważania powyższe dotyczą właściwie nie ciężaru, lecz masy cząsteczek lub atomów, powinno się więc używać wyrazu „masa”, a nie „ciężar”. Jednak dotychczas w chemji utrzymuje się tradycyjnie stara, niezbyt poprawna, terminologja.

Symbole, wzory i równania chemiczne. Dla łatwego, szybkiego i ogólnie zrozumiałego oznaczania pierwiastków używamy tak zwanych *znaków chemicznych*, albo *symboli*, które są przeważnie początkowymi literami łacińskich i greckich nazw pierwiastków. Żelazo np., zwane po łacinie ferrum, oznaczamy w języku chemicznym symbolem Fe, siarkę (sulfur) — literą S, tlen (oxygenium) — literą O, wodór (hydrogenium) — literą H i t. d., jak to podano na końcu książki. Oprócz tego symbol ma jeszcze inne znaczenie.

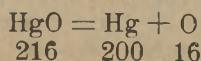
Jeżeli piszemy Fe, to symbol ten oznacza: 1) jeden atom żelaza, 2) 56 jednostek ciężarowych żelaza. Piszemy Fe₂, gdy mamy do czynienia z dwoma atomami żelaza, lub z $56 \times 2 = 112$ jednostkami ciężarowymi żelaza i t. d. Wogóle zapomocą symbolu z odpowiednią liczbą *u dołu* z prawej strony oznaczamy zawsze liczbę atomów i ich względny ciężar. Aby oznaczyć cząsteczkę, należy w szeregu napisać symbole poszczególnych atomów z wskazaniem ich liczby, np. siarczek żelaza piszemy w ten sposób: FeS, to znaczy, że 1 at. żelaza połączył się z 1 at. siarki, lub 56 jednostek ciężarowych żelaza połączyło się z 32 jednostkami ciężarowymi siarki.

Takie skojarzenie symbolów w celu oznaczenia cząsteczki nazywamy *wzorem* cząsteczki. Wzór wody jest np. H₂O, to znaczy, że cząsteczka wody składa się z 2 atomów wodoru i 1 atomu tlenu, lub że 2,016 jedn. cięż. wodoru złączyło się z 16 jedn. cięż. tlenu. Jeżeli chcemy wskazać, że daną cząsteczkę powtarzamy kilka razy, to odpowiednią liczbę stawiamy w postaci współczynnika *przed* wzorem, a więc 2FeS oznacza, że mamy do czynienia z 2 cząsteczkami siarczku żelaza, 10H₂O oznacza 10 cząsteczek wody, lub (10×18.016) jednost. cięż. wody i t. d.

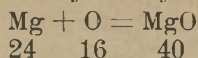
Podobnie, jak *pierwiastki* oznaczamy przez *symbole*, a *cząsteczki* ciał złożonych przez *wzory*, możemy *procesy* chemiczne wyrażać przez ułożenie *równań*, pisząc po lewej stronie wzory i symbole ciał, wziętych do reakcji, a po prawej wzory i symbole ciał powstałych. Chcąc np. oznaczyć proces tworzenia się siarczku żelaza, piszemy:



lub proces rozkładu tlenku rtęci na rtęć i tlen:



Proces spalania się magnezu wyrażamy w równaniu:



Ponieważ symbole i wzory posiadają dla nas znaczenie ilościowe, więc i równania chemiczne dają nam możność obliczenia zarówno ilości ciała, powstającego w reakcji, jak i ilości ciał, potrzebnych do reakcji. Jako przykład takich wyliczeń weźmiemy ostatnie równanie. Widzimy z niego, że 24 jedn. cięż. magnezu wiążą się z 16 jedn. cięż. tlenu, wydając 40 jedn. cięż. magnezu. Jeżeli więc chcemy np. wyliczyć, ile potrzeba tlenu, aby spalić na MgO 5 gr. magnezu, to piszemy:

24 gr. magnezu łączą się z 16 gr. tlenu
 5 " " " " " " " "

Stąd:

$$\begin{array}{l} x : 16 = 5 : 24 \\ x = \frac{16.5}{24} = 3,33 \text{ gr. tlenu.} \end{array}$$

Otrzymamy przytem 8,33 gr. MgO.

Gdybyśmy w wyliczeniach powyższych zamiast grama posługiwali się jakąkolwiek inną jednostką, np. funtem, kilogramem, to otrzymalibyśmy wyniki liczbowe te same.

II. TLLEN, WODÓR I ICH ZWIĄZKI.

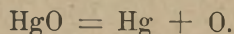
TLLEN. O (Oxygenium) 16.

Gaz, gęstość 1,1065 (powietrze = 1). Wwukryty został prawie jednocześnie przez Szweda Scheelego (1792) i Anglika Priestleya (1774).

Występowanie. Tlen należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków: w znacznej ilości występuje w skorupie ziemskiej i w atmosferze. Pierwiastek ten w powietrzu istnieje w stanie wolnym ($\frac{1}{5}$ całej objętości), w skorupie ziemskiej — w stanie związanym, t. j. w połączeniach z innymi pierwiastkami.

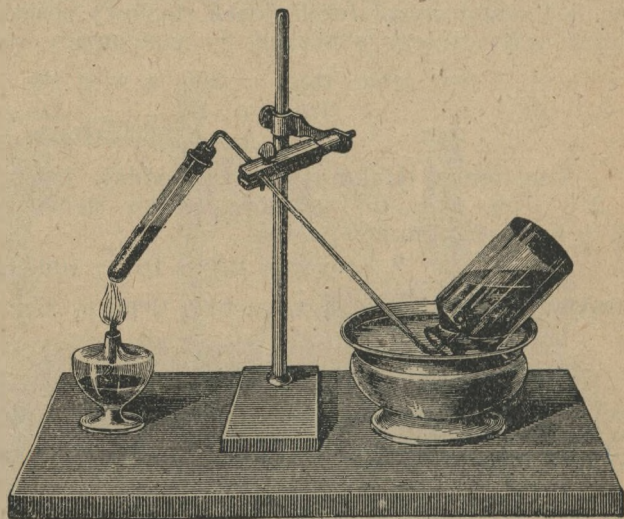
W przyrodzie powstaje ciągle ogromna ilość wolnego tlenu dzięki procesom, odbywającym się w zielonych częściach roślin, w których pod wpływem promieni słonecznych zachodzi rozkład dwutlenku węgla, połączony z wywiązywaniem się wolnego tlenu (patrz w botanice rozdział o asymilacji węgla). Z drugiej znowu strony organizmy roślinne i zwierzęce zużywają tlen przy oddychaniu, wydzielając dwutlenek węgla.

Otrzymywanie. Tlen z tlenku rtęciowego. Jak o tem już wspominaliśmy na str. 26, tlenek rtęci (HgO) przez mocne ogrzanie rozpada się na rtęć metaliczną i na tlen. Przebieg procesu tego można wyrazić w postaci równania:



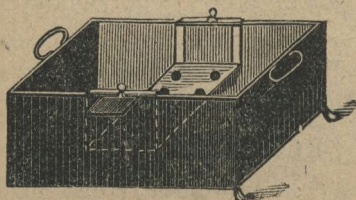
Doświadczenie. Do dość długiej probówki ze szkła trudnotopliwego wsypujemy 5,4 gr. tlenku rtęciowego i zatykamy ją korkiem z rurką wygiętą tak, jak to wskazano na rys. 36. Probówkę przytwierdzamy do statywy, a koniec rurki zanurzamy do t. zw. *wanny pneumatycznej*, czyli dość szerokiego szklanego lub blaszanego (rys. 37) naczynia, w którym zawie-

szamy ruchomy mostek metalowy lub szklany z otworami. Wanna taka jest przeznaczona do umieszczania w niej naczyń, do których chcemy zbierać gaz. Najczęściej zbieramy gaz do cylindrów z brzegami oszlifowanymi i z pokrywkami szklanymi, szczelnie przylegającymi do tych brzegów. Cylinder taki wypełniamy wodą po brzegi, przykrywamy szklaną płytką, odwracamy do góry dnem, a wylot zanurzamy w wodzie wanny pneumatycznej, poczem płytkę odejmuujemy. Woda z cylindra nie wyleje się, gdyż ciśnienie powietrza z zewnątrz nie pozwala na to. Cylinder taki umieszczamy nad jednym z okrągłych otworów mostka, który musi się też znajdować pod wodą. Pod ten otwór podstawiamy koniec rurki od próbówki, czynimy to jednak nie na samym początku doświadczenia, lecz dopiero po upływie kilku chwil, kiedy z aparatu zostanie wyparte powietrze. Zamiast wanny pneumatycznej można używać szerokiego, niezbyt głębokiego naczynia (miska, krystali zator i t. p.); zamiast cylindrów można brać butelki, słoiki, bańki i t. p., wówczas jednak naczynie, do którego zbieramy gaz, należy trzymać w ręku, lub umocować u statywy zapomocą łapki. Do danego doświadczenia należy przygotować 3 cylindry po jakieś 75 cm.³



rys. 36.

Sporządziwszy taki aparat, zaczynamy ogrzewać próbówkę palnikiem, zrazu płomieniem niewielkim, potem mocniejszym. Poczekawszy ze 2' minuty od chwili zjawienia się pęcherzyków, podstawiamy koniec rurki pod cylinder i zaczynamy zbierać wydzielający się gaz. Po dłuższem ogrzewaniu na ściankach próbówki tworzy się zwierciadło wskutek osi-



rys. 37.

dania drobnych kropelek rtęci. Kiedy cały cylinder wypełni się tlenem, zbieramy gaz do drugiego, a pierwszy przykrywamy pod wodą szkiełkiem i usuwamy. Po pewnym czasie wydzielanie się tlenu ustanie, a w próbówce pozostanie tylko rtęć. Wtedy wyjmujemy rurkę z wody i przerywamy ogrzewanie, a po ostygnięciu próbówki ważymy ją wraz z rtęcią; następnie rtęć wylewamy do innego

naczynia, a probówkę myjemy i ważymy znowu. Różnica mas wykaże nam ilość rtęci; będzie ona mniej więcej równą 5 gr. Stąd wnosimy, że w 5,4 gr. tlenku rtęciowego było 0,4 gr. tlenu. Jeżeli teraz do naczynia z tlenem włożymy żarzącą się drzazgę, to zapali się ona jasnym płomieniem: jest to oznaką obecności tlenu.

Ilość tlenu w tlenku rtęciowym. Jeżeli z każdych 5,4 gr. tlenku rtęciowego wydobyć można 0,4 gr. tlenu, to znaczy, że 100 gr. tlenku rtęciowego zawiera:

$$\frac{0,4 \cdot 100}{5,4} = 7,4 \text{ gr. tlenu};$$

więc procentowa zawartość tlenu w tlenku rtęciowym wynosi 7,4%.

Tę samą liczbę możemy znaleźć na zasadzie następującego obliczenia teoretycznego. Jeżeli tlenek rtęciowy posiada wzór HgO , to jego ciężar cząsteczkowy obliczamy w następujący sposób:

$$\text{cięż. atom. rtęci} = 200, \text{ a więc Hg} = 200$$

$$,, \quad ,, \quad \text{tlenu} = 16, \quad ,, \quad \text{O} = 16$$

$$\text{HgO} = 216$$

Cząsteczka tlenku rtęciowego oddaje jeden atom tlenu, a więc z 216 jedn. cięż. (np. gramów) tlenku rtęciowego można otrzymać 16 jedn. cięż. (gramów) tlenu.

$$\text{Z proporcji } 216 : 16 = 100 : x,$$

otrzymujemy procentową zawartość tlenu w tlenku rtęciowym

$$x = 7,4\%.$$

Ponieważ 1 litr tlenu w 0° i 760 mm. (w tak zwanych warunkach normalnych) waży 1,43 gr., więc 0,4 gr. tlenu zajmuje objętość $\frac{0,4}{1,43}$ litra = 280 cm^3 w tych samych warunkach.

Tlen z chloranu potasowego albo t. zw. soli Berthollet'a (KClO_3). Większą ilość tlenu można otrzymać w zupełnie takim samym aparacie, jakiego używaliśmy w poprzednim doświadczeniu, jeżeli zamiast tlenku rtęciowego weźmiemy chloran potasowy (kali chloricum), stosowany jako środek leczniczy (np. przy płókanii gardła) i w fabrykacji ogni bengalskich. Jest to masa biała, krystaliczna, która za ogrzaniem oddaje tlen. Oddawanie tlenu odbywa się łatwiej, jeżeli chloran potasowy zmieszamy z piaskiem wypalonym, lub z dwutlenkiem manganu (MnO_2).

Ilość tlenu w chloranie potasowym. Jeżeli chloran potasowy posiada wzór KClO_3 , to ciężar cząsteczkowy jego obliczamy w ten sposób:

$$\text{cięż. atom. potasu} = 39, \text{ a więc K} = 39$$

$$,, \quad ,, \quad \text{chloru} = 39,5, \quad ,, \quad \text{Cl} = 35,5$$

$$,, \quad ,, \quad \text{tlenu} = 16, \quad ,, \quad \text{O}_3 = 48$$

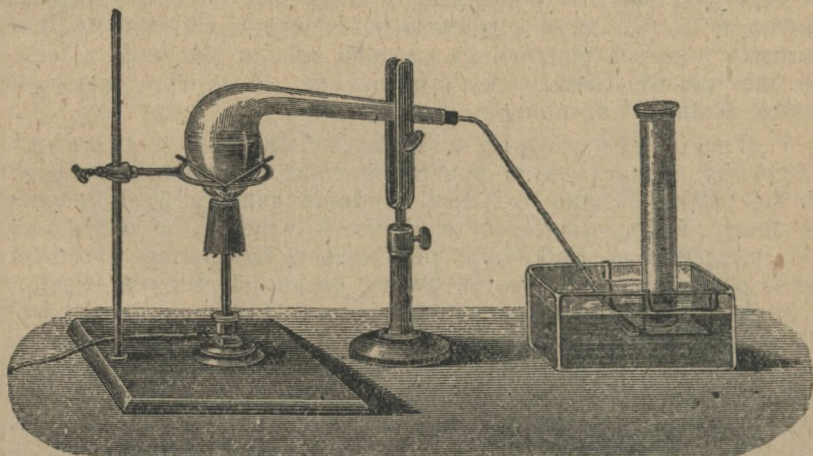
$$\text{KClO}_3 = 122,5$$

Na 122,5 jedn. ciężarowych (np. gramów) chloranu potasowego przypada tlenu 48. Z proporcji:

$$122,5 : 48 = 100 : x$$

otrzymujemy procentową zawartość tlenu w chloranie potasowym: $x = 39,1\%$. A więc 100 gr. KClO_3 może wydać koło 39 gr. tlenu czyli koło 27 litr. tlenu w normalnych warunkach.

Doświadczenie. W parownicze mieszamy delikatnie szklaną laseczką kilka gramów chloranu potasowego z dobrze sproszkowanym: dwutlenkiem manganu, wziętym mniej więcej w tej samej objętości. Nie należy nigdy mieszaniny rozcierać w moździerzu lub mocno naciskać bagietką, gdyż można przez to spowodować wybuch i poparzyć się dotkliwie. Do probówki ze szkła trudnotopliwego wsypujemy tyle tej mieszaniny, aby wypełnić nią $\frac{1}{3}$ probówki, zatykamy korkiem i t. d., jak w poprzednim doświadczeniu. Naczynia do zbierania tlenu należy wybrać większe, gdyż tlenu tu otrzymamy więcej. Do naczynia, w którym zebraliśmy tlen, wkładamy żarzącą się drzazgę: zapala się ona jasnym płomieniem.



rys. 38.

Jeżeli chcemy otrzymać większą ilość tlenu, to trzeba operację wykonać w retorcie (rys. 38). Przy używaniu chloranu potasowego do otrzymywania tlenu należy uprzednio uważnie się przyjrzeć, czy ciało to nie zawiera jakich domieszek w postaci papieru, słomek, drewek i t. d., które łatwo mogą tam pozostać od opakowania; wtedy bowiem następują często wybuchy. Zresztą przebieg reakcji jest zupełnie spokojny.

Tlen z nadmanganianu potasowego. Znacznie dogodniejszym jest sposób otrzymywania tlenu przez ogrzewanie soli, zwanej nadmanganianem potasowym (KMnO_4), używanej w technice i w lecznictwie. Jest to ciało, krystalizujące się w postaci słupów długich, ciemnych o barwie zielonawo-fioletkowej. Sól ta rozpuszcza się w wodzie, nadając jej bardzo mocne zabarwienie czerwono-fioletkowe. Słabe roztwory są różowe, a mocne — nieprzezroczyste i ciemne. Z soli tej można otrzymać tlen bardzo łatwo, ogrzewając ją nawet niezbyt mocno w aparacie, wskazanym na rys. 36. Z 10 gr. nadmanganianu potasowego wywiązuje się mniej więcej 1 litr tlenu.

Własności tlenu. W zwykłych warunkach tlen jest bezbarwnym i bezwonym gazem, trochę cięższym od powietrza: litr suchego tlenu w 0° i 760 mm. waży koło 1,43 gr., gdy tymczasem masa litra powietrza wynosi 1,29 gr. Przez oziębienie poniżej — 118° i wywieranie odpowiedniego ciśnienia (około 50 atmosfer) tlen można skroplić na niebieskawą ciecz, która wrze pod zwykłym ciśnieniem w otwartym naczyniu w temp. — 182°, a zestala się w temp. — 227°. Tlen rozpuszcza się w wodzie; w 0° i pod ciśnieniem 1 atm. 10 litrów wody rozpuszcza 0,4 litra tlenu. Cząsteczka tlenu składa się z 2 atomów.

Najważniejsza cecha tlenu polega na tem, że gaz ten warunkuje palenie się ciał. W poprzednich doświadczeniach widzieliśmy już, że tłąca się drzazga po zanurzeniu do naczynia z tlenem zapala się jasnym płomieniem. Jest to dowodem ogromnego powinowactwa, które ujawnia tlen w wyższej temperaturze względem innych ciał. Wprawdzie ciała palą się i w powietrzu, lecz nie tak szybko i efektownie, ponieważ tylko $\frac{1}{4}$ część powietrza jest tlenem. Palenie się drzazgi, jak zresztą i innych ciał, polega na tem, że tlen łączy się z temi ciałami, lub pierwiastkami, składającemi je. Z chwilą gdy zniknie wszystek wolny tlen, płomień gaśnie.

Palenie się węgla, siarki i fosforu w tlenie. Węgiel drzewny, żarzący się w powietrzu słabo, w atmosferze tlenu rozżarza się bardzo jasnym światłem, wydając gazowy produkt połączenia z tlenem, zwany *dwutlenkiem węgla*. Również jasno pali się w tlenie siarka pięknym fiołkowym płomieniem, łącząc się z tlenem na związek o niemiłej ostrej woni, zwany *gazem siarkawym*. Fosfor należy do ciał, które wiążą się z tlenem już w temperaturze zwykłej; jeżeli zaś ogrzejemy go powyżej 44°, to zapala się dość jasnym płomieniem. Mocniejsze potarcie lub naciśnięcie fosforu wystarcza, aby wywołać zapalenie się tego ciała (dawne zapałki). Z tego więc względu, a także dla swych trujących własności, fosfor jest ciałem bardzo niebezpiecznym. Fosfor należy też przechowywać zawsze pod wodą i w zamkniętych naczyniach. Zapalony w atmosferze tlenu, pierwiastek ten spala się nadzwyczaj jasnym, wprost oślepiającym płomieniem, wydając ciało stałe, które w postaci białego dymu wypełnia naczynie; ciało to nazywa się *pięciotlenkiem fosforu*.

Wyliczone produkty spalania w tlenie węgla, siarki i fosforu są związkami chemicznymi, składającemi się z tlenu i wymienionych pierwiastków. Rozpuszczają się one w wodzie, a wodne ich roztwory posiadają zdolność barwienia niektórych fiołkowych barwników roślinnych na czerwono. Pod wpływem tych roztworów czerwienieje wyciąg alkoholowy z fiołków, kapusty niebieskiej, lecz nadewszystko wyraźnie zmienia swój kolor fiołkowo-niebieski wodny roztwór *lakmusu*, barwnika, znajdującego się w porostach, pokrywających wybrzeża skaliste morza Śródziemnego i wysp Kanaryjskich.

O ciałach, które posiadają zdolność barwienia fiołkowego lub niebieskiego lakmusu na *czerwono*, mówimy, że ujawniają *reakcję kwaśną*, albo odczyn kwaśny. Możemy teraz rozpoznawać odczyn kwaśny po czerwonym zabarwieniu lakmusu. Do tego celu służą papierki, przesycone roztworem niebieskiego lakmusu, czyli tak zwane niebieskie papierki lakmusowe.

Do wykrycia reakcji kwaśnej używają też często barwnika zw. *oranżem metylowym*, który w kwaśnym ośrodku zmienia żółtą barwę na czerwoną.

Doświadczenie. Kawałek węgla drzewnego, umocowanego na druciku, trzymamy przez chwilę w płomieniu, aby go rozżarzyć, a następnie wkładamy szybko do cylindra z tlenem: węgiel rozżarza się bardzo jasno i spala na *dwutlenek węgla*. Po spaleniu wsuwamy do naczynia zwilżony *niebieski* papierek lakmusowy i zostawiamy go tam przez jakiś czas. Papier ten nabiera barwy czerwonej, choć niezbyt wyraźnej.

Przy okazji otrzymania dwutlenku węgla nauczmy się go wykrywać. Dodajemy do naczynia z dwutlenkiem węgla wody wapiennej i klóćmy zawartość. Woda mętnieje skutkiem tworzenia się węglanu wapniowego, w wodzie nierozpuszczalnego.

Doświadczenie. Rączkę długiej żelaznej łyżeczki przetykamy przez otwór w deseczce, przeznaczonej do przykrywania naczynia z tlenem. Na łyżeczce kładziemy kawałek siarki wielkości połowy ziarnka grochu i zapalamy go od płomienia palnika, poczem wsuwamy łyżeczkę z palącą się siarką do naczynia z tlenem, przykrywając jednocześnie to naczynie deseczką (rys. 39). W jednej chwili słaby płomień siarki stanie się jasnym i dużym; siarka się spala na *dwutlenek siarki*. Po spaleniu siarki nalewamy do bańki trochę wody i wrzucamy niebieski papierek lakmusowy, lub dodajemy kilka kropel lakmu: lakmus czerwienieje natychmiast.

Zamiast łyżeczki żelaznej można zrobić podobną łyżeczkę z kawałka porowatej skorupki kaolinowej. W tym celu robi się miseczkę, podobną do miseczek, używanych do rozrabiania farb; na bokach tej miseczki należy wyciąć rowek, w którym układa się następnie miękki drut; przedłużenie drutu stanowi rączkę.

Doświadczenie. Wyjmujemy szczypcami kawałek fosforu z wody na szerokie i płaskie naczynie (np. talerz głęboki), napełnione też wodą i, trzymając go pod wodą, odcinamy nożem małeńki kawałek wielkości ziarnka pszenicy. Kawałek ten zostawiamy pod wodą na talerzu, a resztę fosforu ze wszystkimi okruciami z powrotem wkładamy szczypcami do bańki z wodą. Odcięty kawałek fosforu wyjmujemy szczypcami z wody, kładziemy na bibule i bardzo delikatnie naciskamy z wierzchu bibułą w celu osuszenia fosforu od przywierającej doń wody, poczem szybko umieszczamy fosfor na żelaznej łyżeczce, którą następnie wstawiamy do naczynia z tlenem w ten sam sposób, jak to czyniliśmy w poprzednim doświadczeniu z siarką; różnica polega tylko na tem, że fosforu nie zapalamy przed wstawieniem do bańki. Fosfor łączy się z tlenem już w temperaturze zwykłej, wskutek czego unosić się będą z niego białe dymy, lecz w niewielkiej ilości. Teraz, nie zwlekając, rozgrzejmy zlekka w płomieniu palnika kawałek drutu lub bagietkę i unosząc pokrywkę naczynia z tlenem, dotknijmy rozgrzanym końcem fosforu. W jednej chwili zapali się on bardzo jasnym płomieniem. Naczynie należy znowu nakryć natychmiast deseczką. Po chwili fosfor zgaśnie. Jest to oznaką, że wyczerpał się już cały zapas albo tlenu, albo fosforu. Cała



rys. 39.

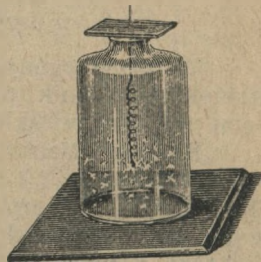
bańka wypełni się białawym dymem *pięciotlenku fosforu*. Zwilżony wodą niebieski papierek lakmusowy zabarwi się znowu na czerwono, jak i w doświadczeniach poprzednich. Dolejmy teraz do bańki wody, a przekonamy się, że pięciotlenek fosforu zniknie, rozpuszczając się w niej całkowicie. Wodny roztwór barwi też lakmus na czerwono i posiada smak kwaśny.

Palenie się sodu w tlenie. Sód jest to ciało proste, ma postać bardzo miękkiego metalu, który daje się krajać nożem, jak воск. Na przekroju sód posiada ładny połysk metaliczny, wkrótce jednak traci go, pokrywając się warstwą tlenku, podobnie jak rdzewiejące żelazo lub ołów, o których wspominaliśmy wcześniej. Ze względu na swe wielkie powinowactwo do tlenu sód musi być przechowywany albo w naczyniach szczelnie zamkniętych, albo w naftcie. Tak go też sprzedają sklepy chemiczne. Sód reaguje gwałtownie z wodą, jak o tem przekonamy się nieco później, kiedy będzie mowa o wodorze; dlatego też należy się wystrzegać rzucania skrawków sodu do naczyń z wodą, gdyż można w ten sposób wywołać bardzo łatwo dość silny wybuch. Nie należy też nigdy dotykać sodu wilgotnymi palcami. Sód, ogrzany do temperatury 96° , topi się, w temperaturze wyższej (koło 900°) wrze, zamieniając się na parę, która zapala się od płomienia. Jeżeli zapalony kawałek sodu zanurzymy do naczynia z tlenem, to spali się on tam jaskrawym płomieniem, wydając związek tlenu z sodem. Związek ten, podobnie jak znane nam już tlenki fosforu, siarki i węgla, rozpuszcza się w wodzie; ale roztwór taki barwi fioletowy roztwór lakmusa nie na kolor czerwony, lecz na *niebieski*, a nawet zmienia czerwoną barwę lakmusa na *niebieską*. O takich ciałach mówimy, że ujawniają odczyn *alkaliczny*. Zamiast lakmusa można też użyć fenoloftaleiny, której bezbarwny roztwór alkoholowy, dodany do cieczy alkalicznej, czerwienieje, gdy tymczasem w ośrodku kwaśnym pozostaje bez zmiany. Zawsze też teraz reakcję alkaliczną będziemy poznawali po zmianie czerwonej barwy papierka lakmusowego na niebieską lub z pomocą fenoloftaleiny. Przy rozcieraniu palcami otrzymanego roztworu odbieramy wrażenie, że mamy między palcami mydło. Pochodzi to stąd, że płyny alkaliczne działają w sposób gryzący, niszczą naskórek, czyniąc go śliskim. Roztwory, działające tak energicznie na naskórek i barwiące lakmus na niebiesko, zwą się *ługami*. W danym wypadku mamy do czynienia z *lugiem sodowym*.

Doświadczenie. Do doświadczenia, które wykonać zamierzamy, należy przygotować naczynie z tlenem, pokrywkę i łyżeczkę tak samo, jak do doświadczenia z siarką i fosforem. Na dno naczynia z tlenem nalewamy trochę wody. Z naczynia, zawierającego sód pod naftą, wydajemy szczypekami kawałek sodu, kładziemy na miękką bibułę i odcinamy nożem kawałek wielkości małego ziarnka grochu; resztę zaś wkładamy znowu do nafty, a odkrajany kawałek wysuszamy między bibułą w celu usunięcia nafty. Przygotowany w ten sposób kawałek sodu umieszczamy na łyżeczce i ogrzewamy w płomieniu palnika. Sód zaczyna się topić, wreszcie zapala się, lecz niezbyt jasnym żółtym płomieniem. W tej właśnie chwili wkładamy łyżeczkę do naczynia z tlenem: sód spala się jasnym płomieniem, a produkt spalania rozpuszcza się zaraz w wodzie. Po skończonem doświadczeniu zanurzamy niebieski papierek lakmusowy: nie

czzerwienieje; zanurzamy czerwony: niebieszczeje. Dotykamy palcami: odbieramy wrażenie, żeśmy potarli między palcami mydło. Mamy więc tu do czynienia z substancją alkaliczną, którą nazwalimy ługiem sodowym.

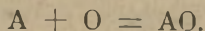
Palenie żelaza w tlenie. Podobnie jak sód, palą się w tlenie i inne metale, nawet takie, których w powietrzu spalić nie można. Jeżeli kawałek żelaznego drucika rozpalimy do białości i zanurzymy do naczynia z tlenem, to żelazo będzie się paliło nadzwyczaj jasno, rozrzucając iskry (rysunek 40). Tworzy się tutaj kilka związków żelaza z tlenem, wśród nich tak zwany *trójtlenek żelaza*. Produkt połączenia żelaza z tlenem nie rozpuszcza się w wodzie i nie barwi lakmusa ani na czerwono, ani na niebiesko. O ciążach, które nie zmieniają barwy lakmusa, mówimy, że ujawniają reakcję *obojętną*, albo *neutralną*. Zastrzec się tu wypada, że w danym razie związek żelaza z tlenem nie reaguje na lakmus, ponieważ nie rozpuszcza się w wodzie; gdyby się rozpuszczał, to może ujawniałby też bardzo słabą reakcję alkaliczną.



rys. 40.

Doświadczenie. Na bagietkę szklaną nawijamy spiralnie czysty cienki drucik żelazny lub wypaloną sprężynę od zegarka kieszonkowego. Drucik ten przytwierdzamy jednym końcem do grubszego drutu żelaznego lub miedzianego, a u drugiego końca zawiązujemy kawałek sznureczka, który zwilżamy naftą lub terpentyną. Trzymając za gruby drut, zapalamy sznureczek i natychmiast zanurzamy sprężynkę do naczynia z tlenem, zawierającego na dnie trochę wody. Od płonącego sznureczka zapali się żelazo i będzie się spalało, rozrzucając snopy jaskrawych iskerek. Temperatura ich jest tak wysoka, że, upadając na szkło, wtapiają się w nie; dlatego też radziliśmy nalać na dno naczynia wody. Po spaleniu zauważymy ciemne kuleczki: jest to właśnie stopiony związek żelaza i tlenu. W wodzie związek ten nie rozpuszcza się, dlatego też nie daje z nią połączenia podobnego do tego, które otrzymaliśmy przez spalanie sodu.

Równania chemiczne procesu łączenia się węgla, siarki, fosforu, sodu i żelaza z tlenem; wzory chemiczne produktów tego łączenia się. Procesy, które obserwowaliśmy, paląc węgiel, siarkę, fosfor i t. d. w atmosferze tlenu, możemy wyrazić zamopocą następującego ogólnego równania:



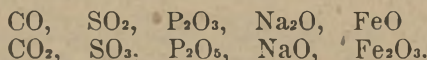
W równaniu tem przypuszczamy, że jeden atom danego pierwiastka wiąże się z jednym atomem tlenu; w rzeczywistości zaś, jak się o tem później przekonamy, rzecz ma się trochę odmiennie. Węgiel i siarka łączą się z tlenem w stosunku 1 atomu na 2 atomy tlenu, gdy tymczasem 2 atomy fosforu wiążą 5 atomów tlenu, 2 atomy sodu tylko 1 atom tlenu, 2 atomy żelaza zaś łączą się z 3 atomami tlenu:

Równania należy więc napisać w ten sposób:

- | | | | | | |
|----|--------|---|------|---|--------------------------------|
| 1) | C | + | 2O | = | CO ₂ |
| | węgiel | | tlen | | dwutlenek węgla |
| 2) | S | + | 2O | = | SO ₂ |
| | siarka | | tlen | | dwutlenek siarki |
| 3) | 2P | + | 5O | = | P ₂ O ₅ |
| | fosfor | | tlen | | pięciotlenek fosforu |
| 4) | 2Na | + | O | = | Na ₂ O |
| | sód | | tlen | | tlenek sodu |
| 5) | 2Fe | + | 3O | = | Fe ₂ O ₃ |
| | żelazo | | tlen | | trójtlenek żelaza. |

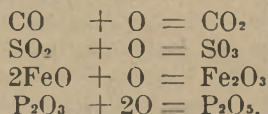
W przytoczonych nazwach dodajemy wszędzie przed wyrazem „tlenek“ liczebnik (dwu, trój, pięcio), który wskazuje, ile atomów tlenu wchodzi w skład cząsteczki danego związku.

Stopnie utlenienia. Pierwiastki, które spaliliśmy w tlenie: węgiel, siarka, fosfor, sód i żelazo, wiążą się z tlenem nie tylko w stosunku, który podają wzory tlenków: CO₂, SO₂, P₂O₅, Na₂O i Fe₂O₃, lecz w innych warunkach dać mogą związki: CO, SO₃, P₂O₃, NaO i FeO. Niektóre z nich zawierają w porównaniu z tlenkami, wymienionymi wyżej, więcej tlenu, inne mniej. Wypiszmy wszystkie te tlenki w dwóch szeregach — w pierwszym tlenki uboższe w tlen, w drugim bogatsze:



O związkach pierwszego szeregu mówimy, że są mniej utlenione, lub że stanowią *niższe stopnie utlenienia*; związki szeregu drugiego są więcej utlenione, są *wyższymi stopniami utlenienia*.

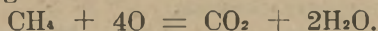
Związek z niższego stopnia utlenienia może przejść w wyższy, jeżeli w odpowiednich warunkach doprowadzimy doń więcej tlenu, a więc:



Tlenki uboższe i bogatsze w tlen odróżniamy w terminologii w ten sposób, że do wyrazu tlenek dodajemy przymiotnik, pochodzący od nazwy pierwiastka utlenionego, z końcówką *awy* — dla szeregu niższego i z końcówką *owy* — dla szeregu wyższego stopnia utlenienia, a więc: tlenek *siarkawy* (SO₂) i *siarkowy* (SO₃), *żelazawy* (FeO) i *żelazowy* (Fe₂O₃), *fosforawy* (P₂O₃) i *fosforowy* (P₂O₅).

O procesie utlenienia wogóle. W poprzednich doświadczeniach i przykładach podaliśmy palenie się ciał prostych w atmosferze tlenu, wskazując, że palenie to polega na łączeniu się pierwiastka z tlenem. Można też przytoczyć liczne przykłady palenia się związków chemicznych w tym gazie. Drzewo, nafta, terpentyna, benzyna i t. p. palą się w atmosferze tlenu bardzo jasno i nie kopiąc, a przynajmniej znacznie mniej, niż przy paleniu się w powietrzu. Zachodzi tu też łączenie się z tlenem, ale nie całego związku, lecz poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład jego cząsteczki (w danym wypadku węgla i wodoru). Związkiem palnym jest np. gaz, zwany

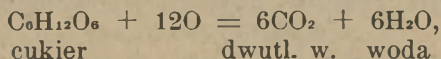
metanem o wzorze CH_4 ; gaz ten przy spaleniu wydaje dwutlenek węgla i wodę według równania:



Stąd widzimy, że palenie się ciał złożonych związane jest z ich rozkładem.

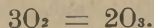
Nie zawsze jednak utlenienie odbywa się tak szybko i gwałtownie, jak w wypadkach przez nas poznanych, kiedy utlenieniu towarzyszyło wydzielanie się ciepła i światła. W większości wypadków ciała ulegają w naturze utlenieniu, nie paląc się, lecz łącząc się z tlenem tak powoli, że wywiązujące się ciepło rozprasza się, a skutkiem tego ciało nie może się rozżarzyć. Przy rozkładzie liści, próchnieniu drzewa, rozpadzie martwych organizmów zwierzęcych — wszędzie tu mamy obok innych i procesy powolnego utlenienia ciał.

Powolnem paleniem się jest też **oddychanie** organizmów. Do płuc wprowadzamy powietrze, zawierające tlen, który przedostaje się do krwi i utlenia różne substancje w niej zawarte. Przy tem utlenieniu wydziela się ciepło, podtrzymujące stałą temperaturę ciała, a produkty utlenienia uchodzą z płuc nazewnątrż. Gdybyśmy spalili kawałek cukru w ogniu, to po spaleniu otrzymalibyśmy wodę i dwutlenek węgla, jak wskazuje następujące równanie:



przytem wywiązałyby się pewna ilość ciepła. Otóż podobnej zmianie ulega cukier w organizmach, przedostawszy się do krwi wraz z innymi składnikami pokarmowymi; dzięki doprowadzonemu przez płuca tlenowi powietrza, cukier ten utlenia się powoli, t. j. „spala” się w organizmie naszym na dwutlenek węgla i wodę, które uchodzą w powietrzu wydychanem.

Ozon. Jeżeli poddamy tlen działaniu wyładowań elektryczności, to pierwiastek ten ulegnie pewnej zmianie, polegającej na tem, że z trzech jego cząsteczek dwuatomowych powstaną tylko dwie, zawierające po trzy atomy tlenu:



Ta nowa odmiana tlenu nazywa się *ozonem* (ozo — pachnę). Jest to gaz o swoistym zapachu, dającym się wyczuwać w powietrzu podczas działania maszyny elektrostatycznej lub induktora, wtedy bowiem część tlenu powietrza zamienia się na ozon. Ozon w temperaturach wyższych jest bardzo nietrwały, rozkłada się łatwo na tlen, z którego powstał. Ozon posiada silne własności utleniające. Jest on zabójczy dla bakterij i bywa stosowany przy sterylizowaniu wody do picia.

Widzimy więc, że tlen, jako pierwiastek, a zatem i pewien samodziśny rodzaj materji, może występować w naturze w dwóch postaciach: tlenu zwykłego i ozonu. Takie zjawisko, gdy jeden rodzaj materji przybiera dwie lub kilka postaci o nieco odmiennych własnościach nazywa się w chemji *allotropją* (różnokształtność), a poszczególne postacie *odmianami allotropowemi*. Ozon jest więc allotropową odmianą tlenu.

Ćwiczenia rachunkowe. Posiłkując się tablicą ciężarów atomowych, umieszczoną na końcu książki, rozwiązać na podstawie równań procesu utlenienia następujące zadania:

1. Ile litrów dwutlenku węgla, w 0° i 760 mm. otrzymujemy przy spaleniu 5 gr. węgla chem. czystego, jeżeli 1 litr CO₂ w warunkach norm. waży 1,84 gr. Odp. koło 10 litr.

2. Ile litrów (0° i 760 mm.) tlenu potrzeba, aby utlenić 3 gr. siarki na SO₂. Odp. koło 2,1 litra.

3. Ile należy użyć chloranu potasowego w celu wydobycia takiej ilości tlenu, która utleni 1gr. żelaza na Fe₂O₃. Odp. koło 1,1 gr.

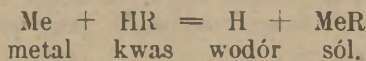
4. Ile gr. tlenu potrzeba do całkowitego spalenia 2 gr. cukru trzcinowego C₁₂H₂₂O₁₁ i jaką objętość dwutlenku węgla otrzymamy w warunkach normalnych. Odp. Tlenu 2,24 gr.; dwutlenku węgla 1,68 litra.

WODÓR. H (Hydrogenium) 1,008.

Gaz, gęstość 0,0696 (powietrze = 1). Wykryty już w XVI w. przez Paracelsus'a, znakomitego wówczas chemika i lekarza, bliżej zbadany w końcu XVIII w. przez angielskiego chemika Cavendish'a, który nazwał go powietrzem palnem. W r. 1783 Lavoisier wykazał, że przez spalanie wodoru powstaje woda. Stąd też nazwa *wodór* (hydrogenium = pierwiastek rodzący wodę).

Występowanie. Wodór należy do pierwiastków najbardziej rozpowszechnionych we wszechświecie. Istnienie jego zostało stwierdzone nie tylko na słońcu i w naszym układzie planetarnym, lecz również na gwiazdach stałych. W stanie wolnym wodór wykryć można tylko w pobliżu wulkanów czynnych, zresztą stanowi on część składową najrozmaitszych związków, wśród których najbardziej rozpowszechniona jest woda.

Otrzymywanie. Z wodnego roztworu kwasu siarkowego i cynku. Najogólniejszy sposób otrzymywania wodoru polega na działaniu wodnych roztworów kwasów na pewne metale. Wszystkie kwasy bez wyjątku posiadają w swym składzie wodór, który łatwiej lub trudniej ulega wyparciu przez metale. Nazywając przez R grupę atomów, tworzących z wodorem cząsteczkę kwasu, możemy napisać wzór kwasu w postaci HR. Reakcja między metalem a kwasem prowadzi do tego, że metal wypiera wodór z kwasu, zajmując jego miejsce, czyli wiąże się z grupą atomów, oznaczoną przez R. Wynik tej reakcji można uwidocznnić w równaniu:



Najdogodniejszym i względnie najtańszym sposobem otrzymywania wodoru jest działanie cynku na wodny roztwór kwasu siarkowego. Cynk oznaczamy symbolem Zn (65,4), kwas siarkowy posiada wzór H₂ SO₄ (SO₄ = R); poprzedniemu równaniu należy przeto nadać postać:

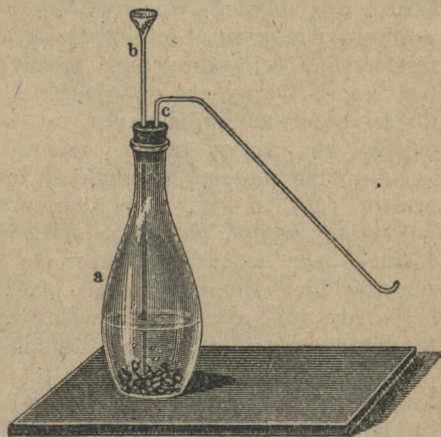


Ponieważ cynk w reakcji powyższej przechodzi w stan związany, łączy się bowiem z grupą SO_4 , więc zamiast mówić, że cynk się tu rozpuszcza, słuszniej jest powiedzieć: cynk się roztwarza, t. j. przetwarza w kwasie siarkowym.

Równanie powyższe wskazuje, że 1 atomowi cynku muszą stać się 2 atomy wodoru. Jednocześnie w reakcji tej powstaje związek, różniący się od kwasu siarkowego tem, że w cząsteczce tego związku miejsce wodoru zajął cynk. Ciało to nazywamy *siarczanem cynkowym*. Z drugiej znowu strony, z tego samego równania wnosiśmy, że 65,4 gr. cynku wypierają 2 gr. wodoru, czyli że 1 gr. cynku wypiera $\frac{2}{65,4} = 0,03$ gr., albo około $\frac{1}{3}$ litra gazu w zwykłych warunkach.

Doświadczenie. Kwas siarkowy jest to ciecz gęsta, oleista. Należy go do niniejszego doświadczenia rozcieńczyć wodą. Operacja ta wymaga zachowania pewnych ostrożności, ponieważ przy mieszaniu kw. siarkowego z wodą zawartość naczynia rozgrzewa się tak mocno, że można się łatwo oparzyć. Nie należy dolewać wody do kwasu, lecz odwrotnie, gdyż w pierwszym wypadku woda, mając gęstość mniejszą, niż kwas, pozostaje w warstwie górnej, mocno się rozgrzewa i zamienia częściowo na parę, która może spowodować rozpryskiwanie cieczy. Ciecz ta parzy dotkliwie nie tylko z powodu wysokiej temperatury, lecz i z powodu obecności kwasu. Kwas należy wlewać do wody wąskim strumieniem, a zawartość naczynia mieszać bagietką. Stosując się do powyższych wskazówek, odmierzamy w cylindrze 50 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i wlewamy do zlewki lub kolby, zawierającej 500 cm^3 wody. Kiedy roztwór kwasu ostygnie, przelewamy go do butelki, zamykamy korkiem i zachowujemy do następnych doświadczeń.

Aparat do wytwarzania wodoru w swej pierwotnej formie składa się z kolby *a*, do której wrzucamy trochę cynku w postaci wiórków, lub łaseczek (rys. 41). Kolbę zamykamy korkiem z rurką *c*, prowadzącą do wanny pneumatycznej, i z lejkiem *b*, sięgającym prawie dna. Lejek ten ma podwójny cel: służy do dolewania kwasu i jest *rurką bezpieczeństwa*, przez którą mógłby się wydostać kwas, gdyby wewnątrz kolby powstało ciśnienie, zagrażające całości aparatu.

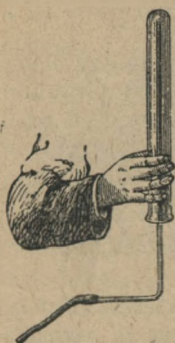


rys. 41.

Cynk, używany do wytwarzania wodoru, nie powinien być chemicznie czysty, gdyż wówczas ulega działaniu kwasu bardzo słabo. Jeżeli z tego powodu wódor wywiązuje się powoli, to najpraktyczniej jest dolać do kolby kilka cm^3 roztworu siarczanu miedziowego.

Jakkolwiek po wlewniu kwasu siarkowego do kolby *a* zauważymy natychmiast wydzielanie się pęcherzyków wodoru, to jednak należy po-

czekać kilka minut, zanim rozpoczniemy zbieranie gazu, gdyż pierwsze porcje gazu, wydobywającego się z aparatu, zawierają znaczną ilość powietrza, które wypełniało pierwotnie kolbę *a* i teraz wraz z wodorem uchodzi nazewnątrż. Zbierania mieszaniny wodoru i powietrza w naczyniach zamkniętych unikamy dlatego, że przy zetknięciu z iskrą lub płomieniem wybuchu ona gwałtownie. Chcąc więc uniknąć wszelkiego niebezpieczeństwa, weźmy sobie raz na zawsze za zasadę, aby przed rozpoczęciem zbierania wodoru wykonywać następującą próbę. Na koniec rurki, którą wydostaje się gaz (rys. 42), wkładamy odwróconą do góry dnem probówkę i trzymamy przez chwil kilka. Wodór, jako lżejszy od powietrza, wypiera je ku dołowi, a sam zbiera się u góry i stopniowo wypełnia probówkę. Po pewnym czasie, zależnym od wielkości aparatu i szybkości, z jaką wydobywa się gaz, zdejmujemy probówkę z rurki, i nie odwracając

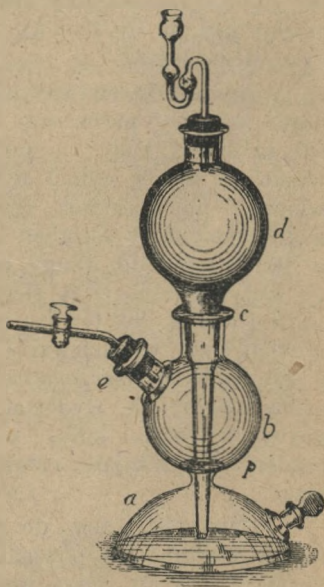


rys. 42.

jej do góry otworem, zatykamy palcem; poczem przysuwamy ją do płomienia. Teraz dopiero usuwamy palec: jeżeli w probówce nie było powietrza, to gaz zapali się spokojnie i po odwróceniu probówki do góry otworem spłonie bez hałasu; w przeciwnym zaś razie nastąpi słaby wybuch, któremu towarzyszyć będzie ton wysoki i ostry. W tym wypadku należy się wstrzymać jeszcze czas jakiś ze zbieraniem gazu, a następnie próbę powtórzyć; samo zaś zbieranie należy wykonać według wskazówek, umieszczonych przy omawianiu zbierania tlenu (str. 35).

Sposób otrzymania wodoru przez działanie kwasu siarkowego na cynk jest bardzo dogodny; to też będziemy się nim posługiwali zawsze w celu wytworzenia potrzebnych ilości wodoru. Sam aparat jednak jest niepraktyczny z następującego względu. Chcąc przerwać wydzielanie się wodoru, musimy za każdym razem wylewać kwas z kolby; nie możemy naprzykład zamknąć otworu rurki *c*, gdyż w tym wypadku powstający wodór, nie mając możności wydostania się nazewnątrż przez tę rurkę, zmusiłby kwas do wytryśnięcia przez rurkę *b* i wtedy dopiero znalazłby wolne wyjście. Nie potrzebujemy tłumaczyć, że takie wypadki są nader niepożądane. To też w celu uniknięcia ich, daleko lepiej jest posługiwać się innemi aparatami, śród których pierwsze miejsce zajmuje aparat Kipp'a.

Aparat Kipp'a ma wygląd, wskazany na rys. 43, i składa się z półkulistego naczynia *a*, łączącego się zapomocą szyjki z naczyniem kulistym *b*. Przez otwór *c* tego naczynia przechodzi szczelnie przylegająca długa rura, której zwężony koniec sięga prawie dna naczynia *a*, a rozszerzony przekształca się stop-

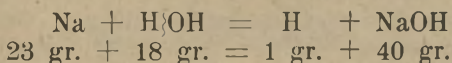


rys. 43.

niem w kulę *d*. Kula środkowa posiada rurkę z kranem *e*, umocowaną w szklanym lub gumowym korku. Wyjmujemy ten korek i wrzucamy przez otwór cynk w postaci pręcików łamanych. Żeby jednak cynk nie przedostał się do dolnej półkuli *a*, umieszczamy nad szyjką podziurawiony krawiec gumowy lub korkowy. Kran *e* otwieramy i przez otwór w górnej kuli *d* wlewamy zapomocą lejka rozcieńczony kwas siarkowy (1 cm.³ kwasu na 10—15 cm.³ wody), który, spadając do wnętrza rurą, wypełni naprzód dolną półkulę *a*, a następnie przedostanie się do cynku, skutkiem czego rozpocznie się wydzielanie wodoru. Teraz kran zamykamy: kwas cofa się tą samą drogą powrotnie do dolnego naczynia, a stąd do górnego *d*, gdyż wodór wypiera go ze środkowej kuli. Dolewamy jeszcze tyle kwasu, aby wypełnić nim $\frac{2}{3}$ górnej kuli, i zatykamy otwór korkiem z rurką, zgiętą w postaci U i posiadającą dwie wydęte kulki. Do rurki tej nalewamy trochę wody, która zbiera się w wygięciu między dwiema kulkami i odgrywa rolę ruchomego korka, zamykającego dostęp do aparatu.

Wodór przez działanie sodu na wodę. Cynk bardzo drobno sproszkowany, albo t. zw. pyłek cynkowy, wypiera wodór nie tylko z kwasów, lecz i z wody, ale dopiero w temperaturze jej wrzenia, t. j. w 100°. Inne metale posiadają też tę zdolność, lecz temperatura musi być znacznie wyższą.

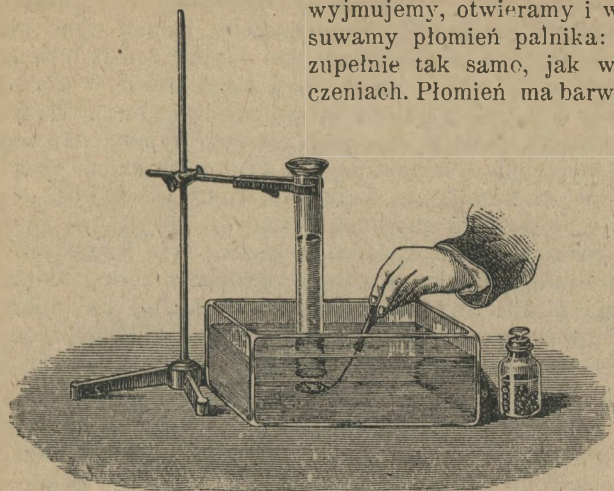
Istnieje wszakże cały szereg metali, które wypierają wodór z wody w zwykłej temperaturze, a nawet w temperaturach niższych, choć w bardzo niskich działanie to ustaje. Do tych metali należy przede wszystkim sód, znany nam już ze swego wielkiego powinowactwa do tlenu. Sód, wypierając z wody wodór, łączy się z pozostałą grupą atomów na t. zw. wodorotlenek sodowy, który rozpuszcza się w wodzie, tworząc ług sodowy. Przebieg reakcji wskazuje równanie:



A więc 23 gr. sodu wypierają 1 gr. wodoru, czyli koło 11 litrów tego gazu (0°, 760 mm).

Doświadczenie. W wannie pneumatycznej ustawiamy cylinder o pojemności 150 cm.³, wypełniwszy go uprzednio wodą. Następnie, zachowując wszelkie ostrożności, wskazane na str. 42, owijamy kawałek sodu wielkości dużego ziarnka grochu gęstą miękką siatką metalową, której końce ujmujemy mocno w szczypce, poczem szybko zanurzamy siatkę wraz z sodem pod otwór cylindra (rys. 44). Jeżeli doświadczenie wykonywamy nie w wannie pneumatycznej, lecz w jakimś płaskim naczyniu, to należy cylinder unieść cokolwiek do góry jedną ręką, a drugą zanurzyć zapomocą szczypców zawinięty kawałek sodu. Przy zetknięciu się sodu z wodą zachodzi gwałtowne wydzielanie się wodoru, który wypełnia cylinder. Jeżeli po wypełnieniu cylindra pozostał jeszcze kawałeczek sodu, to nie należy wyjmować go z pod wody, gdyż mogłoby to spowodować zapalenie się i wybuch: przeciwnie. trzeba sód trzymać ciągle pod wodą, dopóki reakcja nie ustanie całkowicie. Po skończonej reakcji cylinder z wodorem

zatykamy. pod wodą płytką szklaną lub dłonią, wyjmujemy, otwieramy i w tej samej chwili przyśuwamy płomień palnika: gaz się zapala i spala zupełnie tak samo, jak w poprzednich doświadczeniach. Płomień ma barwę żółtawą od pary sodu.



rys. 44.

Wrzucemy teraz czerwony papier lakmusowy do wody, a zauważymy, że zabarwi się na niebiesko; dotknijmy wody palcami, a odbierzemy wrażenie, jakgdybyśmy pocierali mydło. Mamy więc do czynienia z płynem alkalicznym, którym jest w danym wypadku ług sodowy.

Własności wodoru. W zwykłych warunkach czysty wodór jest gazem bezbarwnym, który przez oziębienie do -242° i przez wywieranie odpowiedniego ciśnienia (około 14 atmosfer) można zamienić na ciecz o punkcie wrzenia -252° (pod zwykłym ciśnieniem); wodór zestala się w -259° . Z innych własności fizycznych wodoru najwybitniejszą cechą jest jego mała gęstość. Wodór stanowi najlżejsze ciało z pośród wszystkich znanych nam obecnie. 1 litr wodoru w temperaturze 0° i pod ciśnieniem 760 mm. waży 0,09 gr., gdy tymczasem 1 litr powietrza waży w tych samych warunkach 1,293 gr. Stąd wynika, że wodór jest prawie 14,5 razy lżejszy od powietrza. Bardzo też często określamy gęstość gazów nie względem powietrza, lecz względem wodoru. Podając takie wartości, piszemy zazwyczaj w nawiasach: (wodór = 1). Częsteczka wodoru składa się z 2 atomów.

Będąc tak lekkim, wodór unosi się z otwartych naczyń z ogromną szybkością i ustępuje miejsca cięższemu powietrzu. Stąd wypływa następująca praktyczna wskazówka: nie należy przechowywać wodoru w naczyniach, ustawionych otworem do góry, lecz, przeciwnie, wszelkie naczynia, zawierające wodór, nawet zakorkowane, powinny być odwrócone do góry dnem. Również dla tej samej przyczyny, chcąc przelać wodór z jednego naczynia do drugiego, należy naczyniom nadać położenie, wskazane na rys. 45.

Ze względu na niewielką gęstość wodór bywa używany do wypełniania balonów,



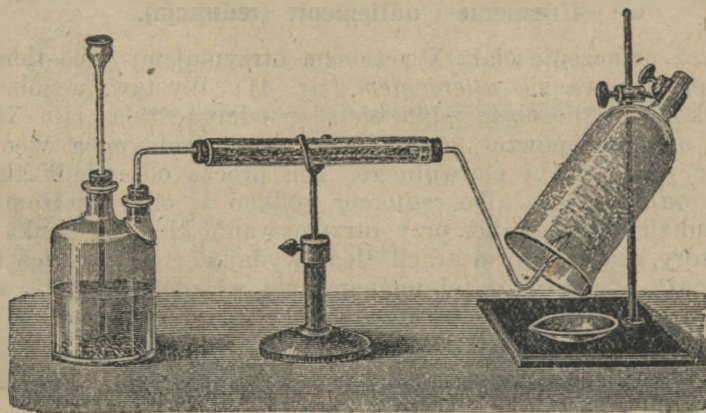
rys. 45.

Doświadczenie. Umocujmy pod jedną z szalek wagi pustą kolbę, odwróconą do góry dnem, i zrównoważmy ją przez nasypanie piasku na drugą szalkę. Do szyjki kolby wkładamy ostrożnie rurkę, z której wypływa strumień wodoru. Gaz ten, jako lżejszy, zbierać się będzie w górnej części kolby i stopniowo wyprze powietrze. Wówczas zauważymy, że szalka z kolbą podniesie się do góry.

Pod względem chemicznym wodór wyróżnia się bardzo dużym powinowactwem do tlenu w wyższej temperaturze. Jeżeli do mieszaniny wodoru i tlenu (albo powietrza), zawartej w jakimkolwiek naczyniu, przysuniemy płomień, to wodór w jednej chwili połączy się z tlenem nadzwyczaj gwałtownie. W reakcji tej wywiązuje się bardzo znaczna ilość ciepła. skutkiem czego mieszanina gazowa szybko się rozgrzewa i rozpręża się z taką siłą, że rozsadza naczynie, powodując głośny wybuch. Dla swych własności wybuchowych mieszanina wodoru i tlenu otrzymała nazwę *gazu piorunującego*.

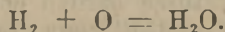
Doświadczenie. Do miseczki, zawierającej wodny roztwór mydła z dodatkiem gliceryny, wprowadzamy odpowiedniami rurkami tlen i wodór; po chwili, usunąwszy rurki, zbliżamy do powstałych baniek mydlanych płomień palnika. Następuje mniej lub więcej silny wybuch gazu piorunującego.

Reakcja łączenia się wodoru z tlenem przebiega jednak zupełnie spokojnie, jeżeli strumień tego gazu, wolny od powietrza, zapalimy u wylotu wąskiej rurki. Wówczas spalać się będzie tylko ta ilość wodoru, która wydostanie się z naczynia nazewnątrż, cała zaś masa gazu



rys. 46.

nie będzie brała żadnego udziału w reakcji. Otrzymujemy w tym wypadku płomień prawie bezbarwny o bardzo wysokiej temperaturze. Jeżeli nad płomieniem wodoru umieścimy dzwon szklany (rys. 46), to zauważymy wkrótce na jego ściankach krople wody, która powstaje przy łączeniu się tlenu z wodorem, czyli przy utlenianiu wodoru.



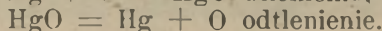
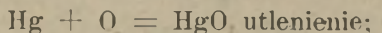
Woda jest więc tlenkiem wodoru. Ten sam produkt reakcji, t. j. wodę, otrzymujemy i przy wybuchu gazu piorunującego.

Gaz piorunujący wybucha dopiero za ogrzaniem przynajmniej do 700°. Nie należy jednak stąd wnosić, że łączenie się wodoru z tlenem może odbywać się dopiero w tej lub wyższych temperaturach. Zachodzi ono i w niższych, lecz znacznie wolniej. Zauważono np., że w temperaturze 509° w ciągu 50 minut zamienia się na wodę 15% danej objętości gazu piorunującego. Ponieważ stwierdzono, że obniżenie temperatury o 10° zmniejsza szybkość reakcji o połowę, więc można wyliczyć, iż w temperaturze 20° (pokojowej) ta sama objętość gazu piorunującego zamieniłaby się na wodę dopiero w ciągu 5.10¹⁰ lat. Innymi słowy, w temperaturze pokojowej łączenie się wodoru z tlenem odbywa się tak powoli, że w ciągu całych lat nawet niepodobna stwierdzić powstawania wody. Prędkość reakcji można jednak przyspieszyć znacznie, nie zmieniając zasadniczo jej przebiegu, przez dodanie do mieszaniny wodoru i tlenu drobno sproszkowanej platyny.

Skierujmy np. strumień wodoru na drobny proszek platynowy, t. zw. gąbkę albo czerń platynową: wodór zapala się natychmiast. Ponieważ platyna nie zużywa się przy tem, a zjawisko chemiczne zachodzi jakgdyby jedynie dzięki zetknięciu się ciał wspomnianych z platyną, więc reakcję tę i podobne do niej nazywamy *kontaktową* lub *katalityczną*. Ciała, które przyspieszają, zarówno jak ciała, które opóźniają przebieg reakcji, nazywamy *katalizatorami*. Katalizator nie jest w stanie wywołać reakcji między ciałami; on tylko zmienia jej prędkość. Ilość katalizatora może być bardzo nieznaczna.

Utlenienie i odtlenienie (redukcja).

Przez połączenie ciała X z tlenem otrzymujemy jego tlenek XO; proces ten nazywa się *utlenieniem* (str. 41). Wystawmy sobie teraz, że jakimkolwiek sposobem udało się nam odebrać tlen ciału XO, czyli z tlenku otrzymać powrotnie ciało X w stanie wolnym, a więc sprowadzić je do stanu pierwotnego. Ten proces odbierania tlenu nazywa się *odtlenieniem*, albo *redukcją* (reduco = odprowadzam). Przykład redukcji mieliśmy już przy otrzymywaniu tlenu z tlenku rtęciowego, który za ogrzaniem tracił tlen, wydając rtęć metaliczną. Rtęć jednak może w nieco niższej temperaturze wiązać tlen, czyli utleniać się znowu na tlenek rtęciowy; mamy tu więc przykład utlenienia, i odtlenienia:



Lecz nie wszystkie ciała, zawierające tlen, ulegają redukcji już przez samo ich ogrzanie; w większości wypadków należy się uciekać do środków energiczniejszych, które sprowadzają się zawsze do tego, że danemu ciału XO odbieramy tlen przez doprowadzenie doń w odpowiednich warunkach drugiego ciała, które łączy się z tym pierwiastkiem. Z pośród ciał, o których była mowa dotychczas, z tlenem łączą się w wyższej temperaturze bardzo chętnie: węgiel, fosfor, sód, magnez, żelazo i wodór. Wszystkie ciała, które odbierają innym ciałem tlen, nazywamy *środkami redukującymi* albo *odtleniającymi*; wśród nich wodorowi należy się jedno z pierwszych miejsc. Jeżeli ciało, za-

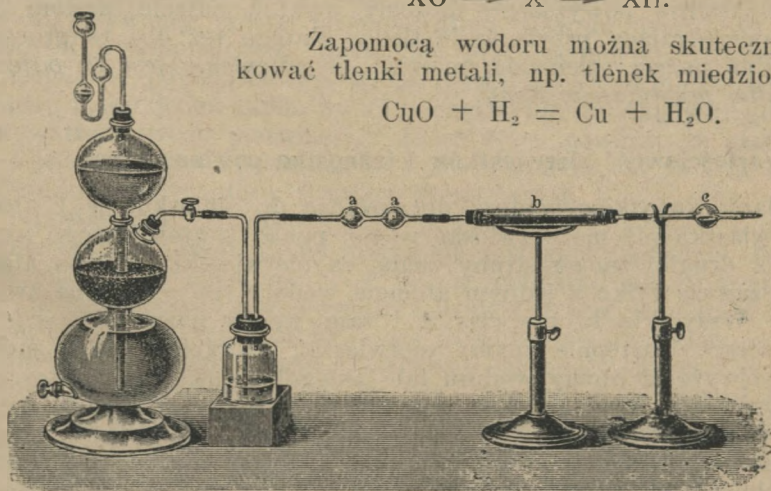
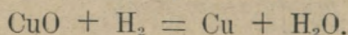
wierające tlen, ogrzewać będziemy w strumieniu suchego wodoru, to wodór odbierać będzie tlen od ciała ogrzewanego. skutkiem czego z jednej strony powstanie woda, z drugiej zaś ciało, pozbawione tlenu, albo uboższe w ten pierwiastek. Jednym z koniecznych warunków redukcji jest usuwanie z mieszaniny reagującej produktów redukcji. To właśnie ma miejsce, gdy redukcja odbywa się zapomocą wodoru, ponieważ powstająca w reakcji woda ulatnia się w postaci pary.

Bardzo energicznie działa wodór w chwili swego powstawania (*in statu nascendi*). Jeżeli więc ciało, zawierające tlen, umieścimy w mieszaninie cynku i kwasu siarkowego, to można je zredukować dość łatwo.

Redukując związki tlenowe, wodór działa na nie niekiedy tak energicznie, że nie tylko odbiera im wszystkie tlen, łącząc się z nim na wodę, lecz wiąże się sam z powstającym w reakcji ciałem beztlenowym, skutkiem czego tworzy się nowy związek — wodorowy. Ponieważ proces przyłączenia wodoru stanowi dalszy ciąg procesu odbierania tlenu, więc podciągnięto go też pod nazwę redukcji, mówiąc, że *redukcją albo odtlenieniem nazywa się odjęcie tlenu lub dodanie wodoru*. Proces redukcji możemy skreślić schematycznie w sposób następujący:



Zapomocą wodoru można skutecznie redukować tlenki metali, np. tlenek miedziowy CuO .



rys. 47.

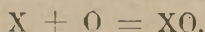
Doświadczenie. Wewnątrz trudnotopliwej rurki *b* długości 20 cm. i szerokości 2 cm. umieszczamy na jej środku trochę tlenku miedziowego (5 gr.) w postaci drutu pociętego (rys. 47). Z obu stron tlenku miedziowego można włożyć po koreczku z azbestu lub z waty szklanej. Rurkę umieszczamy w położeniu poziomem nie na podstawie, jak wskazuje rysunek, lecz w klamrze statywy, w ten sposób, aby klamra ścisnęła tylko jeden koniec rurki, a miejsce, gdzie znajduje się tlenek miedzi, było wolne. Oba otwory rurki zatykamy korkami z węższymi rurkami długości 6—8 cm. Jedną z tych rurek łączymy z aparatem, wytwarzającym wodór i zaopa-

trzonem w płóćkę z kwasem siarkowym, a na drugą rurkę wkładamy suchą probówkę lub rurkę, rozdętą w postaci kulki c. Z aparatu wypuszczamy wodór i przekonawszy się, że nie zawiera on powietrza, zaczynamy ogrzewać tlenek miedzi palnikiem gazowym lub spirytusowym, zrazu powoli i ruszając płomieniem, potem mocniej. Wkrótce rozpocznie się redukcja tlenku miedzi, skutkiem czego powstanie miedź metaliczna; jednocześnie w chłodniejszych miejscach rurki i w kulce c osiadzie para wodna w postaci drobnych kropelek.

Poznawszy dokładnie istotę redukcji, możemy rozszerzyć nasze dotychczasowe pojęcie utlenienia, którego mianem nazywaliśmy proces przyłączania tlenu do jakiegokolwiek ciała. Taki charakter ma reakcja utlenienia zawsze, gdy chodzi o ciała proste; jeżeli jednak utlenieniu poddamy ciała złożone, zawierające wodór, to bardzo często — można powiedzieć, w większości wypadków — tlen nie przyłącza się do ciała, lecz odbiera mu wodór, z którym tworzy wodę, np.:



kiedy zaś ciało straci wszystek wodór, to dopiero wówczas zaczyna się przyłączać tlen:



Na zasadzie powyższego możemy uważać odjęcie wodoru za proces poprzedzający przyłączenie tlenu; dlatego też oba te procesy objęto jedną nazwą utlenienia, mówiąc, że *utlenienie jest to odjęcie wodoru albo przyłączenie tlenu*.

Wartościowość pierwiastków i jednostka powinowactwa.

Badanie związków wodoru doprowadza do wniosku, że 1 atom tego pierwiastka nie może wiązać więcej ponad 1 atom innego pierwiastka. Z drugiej znowu strony znane są pierwiastki, których atom łączy się zawsze tylko z jednym atomem wodoru (np. chlor) na związek XH . Wszystkie te pierwiastki i sam wodór nazywamy *jednowartościowymi*. Następnie znamy pierwiastki, których 1 atom może wiązać najwyżej 2 atomy wodoru lub jakiegokolwiek jednowartościowego pierwiastka, tworząc ciała o ogólnym wzorze XH_2 ; są to pierwiastki *dwuwartościowe*. Podobnie wyróżniamy pierwiastki *trózwartościowe*, *czterowartościowe* i t. d., wreszcie *ośmiowartościowe*.

Gdybyśmy w rzeczy samej chcieli określać wartościowość pierwiastków na zasadzie ich związków z wodorem, toby się okazało, że pierwiastkami o najwyższej wartościowości byłyby pierwiastki czterowartościowe, nie znamy bowiem ani jednego pierwiastka, którego atom byłby w stanie wiązać więcej ponad 4 atomy wodoru. Prócz tego nie moglibyśmy nie powiedzieć o wartościowości tych pierwiastków, które zupełnie nie łączą się z wodorem.

Możnaby wprawdzie określać wartościowość tych pierwiastków na zasadzie ich związków z innymi jednowartościowymi pierwiastkami, lecz i ta metoda nie doprowadziłaby nas we wszystkich przypadkach do rezultatu pożądanego. Ponieważ zaś, z wyjątkiem kilku, wszystkie pierwiastki łączą się z tlenem, więc najpraktyczniej jest określać ich

wartościowość na zasadzie odpowiednich tlenków, biorąc pod uwagę, że tlen jest dwuwartościowy, ponieważ w cząsteczce wody (H_2O) wiąże 2 atomy wodoru. Jeżeli np. węgiel tworzy związek CO_2 , łącząc się z dwoma atomami dwuwartościowego tlenu, to sam jest czterowartościowy. 2 atomy fosforu dają z 5 atomami tlenu ciało P_2O_5 , ujawniają więc wartościowość 10, a więc 1 atom fosforu jest pięciowartościowym. W zupełnie podobny sposób dochodzimy do wniosku, iż żelazo w związku Fe_2O_3 jest trójwartościowe, gdyż dwa atomy Fe w sumie posiadają wartościowość, równą wartościowości 3 atomów tlenu, a więc 6. Sód w związku Na_2O jest jednowartościowy.

Wogóle, aby określić wartościowość pierwiastka na zasadzie wzoru jego tlenku, należy liczbę atomów tlenu w cząsteczce pomnożyć przez dwa i podzielić przez liczbę atomów danego pierwiastka.

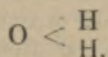
Często pierwiastek ujawnia wartościowość zmienną. W jednych warunkach siarka np. tworzy z tlenem związek SO_3 , świadczący o jej sześciowartościowości, — w innych zaś daje SO_2 , gdzie jest czterowartościową; łącząc się natomiast z wodorem, siarka tworzy związek H_2S , ujawnia więc tu dwuwartościowość. Wartościowość zmienia się przeto zależnie i od warunków, w jakich pierwiastek reaguje, i od natury ciała, z którymi reaguje.

Zamiast mówić: atom jest dwuwartościowym, trójwartościowym i t. d., używamy często terminu: atom ujawnia dwie, trzy i t. d. *jednostki powinowactwa*, rozumiejąc przez jednostkę powinowactwa to chemiczne powinowactwo, które wystarcza i jest niezbędnem, aby wiązać tylko jeden atom wodoru, chloru lub wogóle jakiegokolwiek jednowartościowego pierwiastka. Jeżeli więc mówimy, że atom ujawnia 4 jednostki powinowactwa, to znaczy, że może on wiązać 4 atomy wodoru, 4 atomy chloru, 2 atomy tlenu i t. d.

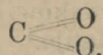
Postaramy się uplastyczyć pojęcia wartościowości i jednostki powinowactwa. Jeżeli atomy wiążą się z sobą, to mówimy, że zespolenie ich odbyło się dlatego, że każda jednostka powinowactwa jednego atomu *nasyciła* lub zubożyła jednostkę powinowactwa drugiego atomu. W takim razie łączenie się atomów jest skutkiem *nasycenia powinowactwa*. Symbolicznie oznaczamy łączność między atomami za pomocą kreski, umieszczonej między znakami chemicznymi atomów, np. $H-H$ oznacza cząsteczkę wodoru, składającą się z dwóch atomów. Kreska ta, zwana *łącznikiem*, nie jest bynajmniej wyrazem jakiegoś materialnego wiązania, istniejącego między atomami; jest to, powtarzamy ze szczególnym naciskiem, tylko symbol łączności — taki sam symbol, jak litera O jest symbolem atomu tlenu, nie dającym pojęcia ani o kształcie, ani o wielkości, ani o barwie, ani o innych własnościach tego atomu.

Lecz symbol w chemii ma jeszcze inne znaczenie. Podobnie jak O oznacza nie tylko jeden atom tlenu, lecz i jego ciężar atomowy, t. j. 16, posiada więc wartość liczbową, tak i kreska, albo *łącznik*, będący symbolem łączności między atomami, posiada poniekąd też wartość liczbową, gdyż oznacza nasycenie dwóch tylko jednostek powinowactwa, z których każdą ujawnia inny atom. Jeżeli atom jest dwuwartościowym, ujawniając dwie jednostki powinowactwa, to do zupełnego nasycenia ich potrzeba też dwóch jednostek powinowactwa

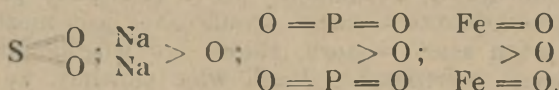
ze strony drugiego atomu, a wówczas symbolicznie możemy wyrazić łączność między atomami dwiema kreskami. Stąd wypływa, że ilość łączników (kreszek) przy atomie musi ściśle odpowiadać jego wartościowości. Jednowartościowe atomy wiązać będziemy symbolicznie jedną kreską, np. $H - H$ oznacza cząsteczkę wodoru, składającą się z 2 atomów; cząsteczka dwuwartościowego tlenu musi posiadać wzór $O = O$, gdyż każdy atom tlenu ujawnia po dwie jednostki powinowactwa; z ich wzajemnego nasycenia powstają zatem dwa łączniki. Zwiążmy teraz symbolicznie pierwiastek jednowartościowy z dwuwartościowym, np. wodór z tlenem. Atom tlenu posiada dwie jednostki powinowactwa $O =$, atom wodoru zaś tylko jedną; aby więc nasycić całe powinowactwo tlenu powinowactwem wodoru, należy wziąć dwa atomy wodoru. Wówczas otrzymujemy wzór cząsteczki wody:



Napiszmy teraz wzór cząsteczki dwutlenku węgla CO_2 . Węgiel jest czterowartościowy, tlen dwuwartościowy, a więc:



Podobne wzory możemy napisać dla innych otrzymanych przez nas tlenków:



Powyższe przykłady wskazują, że atomy w rozwiniętych w ten sposób wzorach cząsteczek nie są rozrzucone dowolnie, lecz raczej ugrupowane w pewien określony sposób. Załączona tabelka zawiera wykaz najczęściej spotykanych metali, uszeregowanych podług wartościowości, oraz typy związków tlenowych.

Metale jednowartościowe tlenki X_2O	Na sód	K potas	Ag srebro	Hg rtęć	Cu miedź			
„ dwuwartościowe tlenki XO	Zn cynk	Mg magnez	Fe żelazo	Hg rtęć	Ca wapń	Cu miedź	Pb ołów	
„ trójwartościowe tlenki X_2O_3	Fe żelazo	Al glin	Au złoto					
„ czterowartościowe tlenki XO_2	Pt platyna	Sn cyna.						

WODA. H_2O . (Aqua).

Ciecz; gęst. 1 (+ 4° C.); temper. zamarzania 0°, temper. wrzenia 100° (1 atm.). Przez czas długi woda uchodziła za pierwiastek; pierwszy Cavendish zauważył, że przy wybuchu gazu piorunującego powstaje para wodna, lecz dowiódł i ustalił to dopiero Lavoisier w r. 1783.

Występowanie. Woda znajduje się w przyrodzie we wszystkich trzech stanach skupienia. W stanie stałym tworzy lodowce, w ciekłym wypełnia źródła, rzeki, jeziora, morza i oceany, w stanie lotnym, t. j. w postaci pary, znajduje się zawsze w powietrzu.

Woda naturalna. Woda w przyrodzie nie jest nigdy zupełnie czysta, lecz zawiera rozmaite ciała rozpuszczone, z którymi zostawała w zetknięciu.

Najczystsza postacią wody naturalnej jest woda *deszczowa*, która powstaje skutkiem skroplenia pary wodnej, ulatniającej się z powierzchni łąd i wody. Para ta w wyższych warstwach atmosfery, które posiadają temperaturę znacznie niższą, niż warstwy, znajdujące się tuż nad ziemią, zamienia się na drobniutkie kropelki wody, tworząc w ten sposób chmury. W pewnych warunkach, przede wszystkim pod wpływem wiatrów chłodnych, kropelki te powiększają się i spadają wówczas na ziemię jako deszcz. Mamy więc tu w przyrodzie przykład destylacji, różniący się od destylacji właściwej tylko tem, że odbywa się ona nie w temperaturze wrzenia wody, lecz w temperaturze niższej. Na str. 23 powiedzieliśmy już, że zapomocą destylacji można oddzielić części lotne od nielotnych. Nic więc dziwnego, że woda deszczowa, jako produkt naturalnej destylacji, jest znacznie czystsza od innych odmian wody; zawiera ona w roztworze przeważnie ciała gazowe, istniejące w powietrzu, obok drobnej ilości ciał stałych, zabranych również z powietrza.

Woda *rzeczna*, *studzienna* i *źródłana* zawiera mniej lub więcej znaczną ilość ciał stałych, zależnie od pokładów, przez które się przesącza, lub po których płynie. Na 10.000 jednostek ciężar. takiej wody może przypadać średnio od 1 do 20 jednostek ciężar. ciał stałych nielotnych.

Oprócz części stałych woda rzeczna, studzienna, a szczególnie źródłana, posiada jeszcze pewną ilość gazów, najczęściej dwutlenek węgla i powietrze. Dwutlenek węgla nadaje wodzie źródlanej smak orzeźwiający. Ciała stałe pochodzenia mineralnego, znajdujące się w wodzie, nie są szkodliwe dla zdrowia, przeciwnie, często są one bardzo pożyteczne; natomiast ciała, wypłukane ze szczątków organizmów, czynią wodę szkodliwą i niezdatną do picia. Woda taka w mniejszych zbiornikach posiada często wstrętny smak i zapach, którymi odstęrcza od picia, natomiast woda rzeczna, szczególnie rzek większych, pomimo to, że dostaje się do niej wiele rozkładających się części organizmów (odpływy kanałów miejskich, trupy ryb, zwierząt, a nawet ludzi) poza miejscowem zanieczyszczeniem nie nabiera wspomnianych cech wstrętnych na całej długości koryta rzecznoego. Wydawałoby się mogło, że woda taka jest zdatna do picia; tak jednak nie jest, gdyż w wodzie rzecznej, szczególnie poniżej miast i większych siedzib ludzkich, jest wiele bakterij chorobotwórczych. Prócz tego woda rzeczna bywa mętną od zawieszonych w niej ciał stałych. To też, jeżeli wodą rzeczną mają być zasilane wodociągi miejskie, poddają ją filtrowaniu przez grube warstwy żwiru i piasku. Dobre filtry usuwają zawiesinę i większość bakterij.

Czasami woda źródłana posiada w roztworze pewne ciała, które nadają jej jakiś szczególny smak i własności lecznicze. Taką wodę

nazywamy *mineralną*. Odróżniamy wody mineralne: gazowe, alkaliczne, żelaziste, słone, czyli solanki, gorzkie, siarczane i t. p.

Woda morską, nie nadającą się do picia ze względu na *smak gorzko-słony*, zawiera w 100 gr. około 3,5 gr. różnych związków chemicznych, wśród nich zaś 2,7 gr. soli kuchennej. Dotychczas naliczono w wodzie morskiej już przeszło 30 pierwiastków, występujących tam w postaci rozmaitych związków.

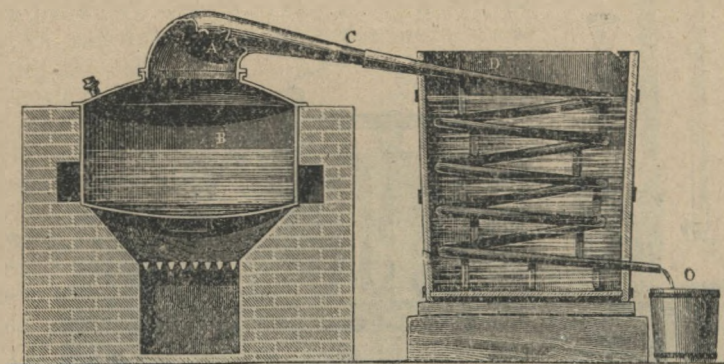
Woda twarda i miękka. Woda naturalna, która posiada w roztworze dużo części stałych, zawierających metal wapni, czyli t. zw. związków wapniowych (gips, dwuwęglan wapnia), nazywa się *twardą*. Jest ona niezdatną do gotowania potraw, szczególniej jarzyn, gdyż nie jest w stanie ich rozmiękczyć, nie nadaje się też do mycia, do prania i do wszystkich wogóle czynności, połączonych z użyciem mydła. Mydło rozpuszcza się dość łatwo w wodzie czystej, pozbawionej związków wapniowych, w wodzie zaś twardej, za dodaniem mydła powstaje nierozpuszczalny osad, który przylega do przedmiotów mytych lub pranych. Osad ten tworzy się skutkiem reakcji między mydłem i związkami wapniowemi. Woda, nie zawierająca związków wapniowych, albo zawierająca tylko bardzo niewielkie ich ilości, nazywa się *miękką* i nadaje się w zupełności zarówno do prania, jak i do gotowania. Woda miękka rozpuszcza mydło dość łatwo, tworząc z niem pianę. Im miększą jest woda, tem obfitszą i trwalszą jest piana. Piana, powstająca po skłóceniu wody z roztworem mydła, może być zatem **wskaznikiem stopnia miękkości wody.**

Doświadczenie. Rozpuśćmy w 100. cm.³ wrzącej wody destylowanej kawałek mydła wielkości ziarenka grochu. Połowę otrzymanego roztworu przelewamy do cylindra, dolewamy trochę wody miękkiej (najlepiej destylowanej) i klóćmy. Skutkiem tego powstaje obfita piana, która znika dopiero po upływie dłuższego czasu. Dolejmy teraz do drugiej połowy roztworu mydła trochę wody twardej, np. wody z gipsem, lub chlorkiem wapniowym (str. 24), i skłóćmy: nie otrzymamy żadnej piany, lecz tylko osad kłaczkowaty.

Oprócz cech wspomnianych woda twarda posiada jeszcze tę własność, że przez gotowanie i parowanie wydziela związki wapniowe, które pokrywają ścianki naczyń twardą skorupą. Przykład tworzenia się takiej skorupy możemy obserwować w każdym naczyniu, które przez dłuższy czas służyło do gotowania wody. Nierozpuszczalny ten osad powstaje również w kotłach parowych i wówczas nosi miano *kamienia kotłowego*. Kamień ten bywa często przyczyną wybuchów kotłów; z tego więc powodu używa się do kotłów wody miękkiej, lub sztucznie zmiękczonej. Jednym z licznych sposobów zmiękczenia wody jest dodawanie do niej sody. Sposób ten bywa często stosowany w życiu codziennem (pranie).

Woda destylowana. Zapomocą destylowania można uwolnić wodę naturalną od substancyj nielotnych, w niej rozpuszczonych. Wówczas otrzymujemy wodę chemicznie prawie czystą, która jednak po pewnym czasie rozpuszcza w sobie gazy i ciała lotne, znajdujące się w powietrzu. Z destylacji wody na małą skalę zapoznaliśmy się już na str. 22; ponieważ jednak cele laboratoryjne, lekarskie i fabryczne wymagają znacznej ilości wody destylowanej, więc przy destylacji

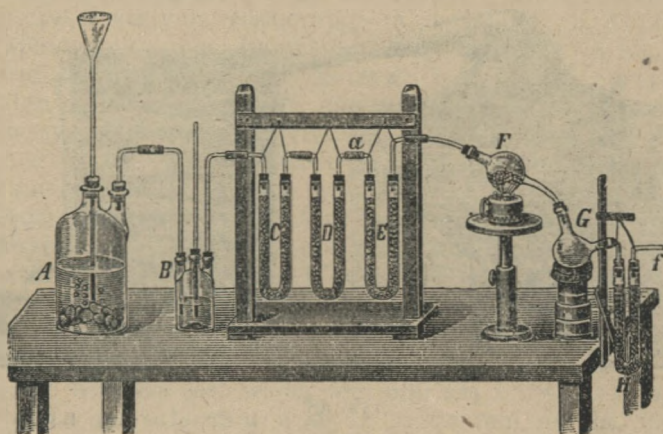
używa się nie kolb, lecz dużego aparatu, zwanego *alembikiem* (rys. 48). W kotle *B*, wmurowanym do pieca i zaopatrzonym w chełm *A* z rurą odprowadzającą *C*, gotujemy wodę. Para przechodzi do *wężownicy* *D*, odgrywającej rolę chłodnicy i otoczonej w tym celu zimną wodą płynącą; tu para się skrapla i ścieka do naczynia *O*. Aparaty takie bywają wyrabiane z miedzi i wewnątrz pobielane.



rys. 48.

Własności wody. W zwykłych warunkach woda jest cieczą bezbarwną, która jednak w grubszych warstwach przybiera odcień niebieskawo-zielony. Woda czysta nie posiada ani smaku, ani zapachu. Temperatura, w której woda czysta zamarza, i temperatura, w której wrze pod ciśnieniem 1 atm., są obrane jako stałe punkty skali termometru Celsius'a i oznaczone jako 0° i 100° . Jedną z bardzo znamienitych własności wody polega na tem, że woda posiada największą gęstość w 4° C.; powyżej i poniżej tej temperatury gęstość się zmniejsza. Tak więc zmieniając temperaturę wody o 4° na niższą lub wyższą, zawsze powiększamy jej objętość. Gęstość wody w 4° uznano powszechnie za jednostkę gęstości i z nią porównano gęstość innych ciał. Również charakterystycznym objawem u wody jest wzrost objętości w chwili zamarzania; 100 cm^3 wody daje 109 cm^3 lodu. Stąd wypływa, że lód musi mieć gęstość mniejszą, niż woda; gęstość ta wynosi koło $\frac{100}{109} = 0.917$. Będąc lżejszym od wody, lód pływa na jej powierzchni (zasada Archimedes'a). Zjawisko to odgrywa rolę doniosłą w naturze. Gdyby lód posiadał większą gęstość, niż woda, to tonąłby w miarę swego powstawania, i w zimie wszystkie naturalne zbiorniki wody przemarzłyby do dna, zamieniając się na jedną bryłę lodu. Rzecz prosta, że w takich warunkach niemożliwe byłoby życie w morzach, jeziorach i rzekach. Jeżeli zaś zbiorniki wody zamarzają tylko z wierzchu i jeżeli wewnątrz ich żyją najrozmaitsze stworzenia i w zimie, to tylko dlatego, że woda w miarę oziębiania się do $+4^{\circ}$, t. j. do temperatury swej najwyższej gęstości, opada na dno, w zwierzchnich zaś warstwach może być tylko woda chłodniejsza i lód, który

do pewnego stopnia zabezpiecza od zamarzania wodę, znajdującą się pod nim. W lecie u powierzchni mamy wodę ogrzaną do temperatury wyższej, lecz w warstwach głębszych temperatura utrzymuje się stale na wysokości $+4^{\circ}\text{C}$. To, cośmy powiedzieli, dotyczy tylko wody słodkiej. Maximum gęstości wody morskiej zależy od zawartości soli przypada na temperaturę $2^{\circ}\text{—}3^{\circ}$.



rys. 49.

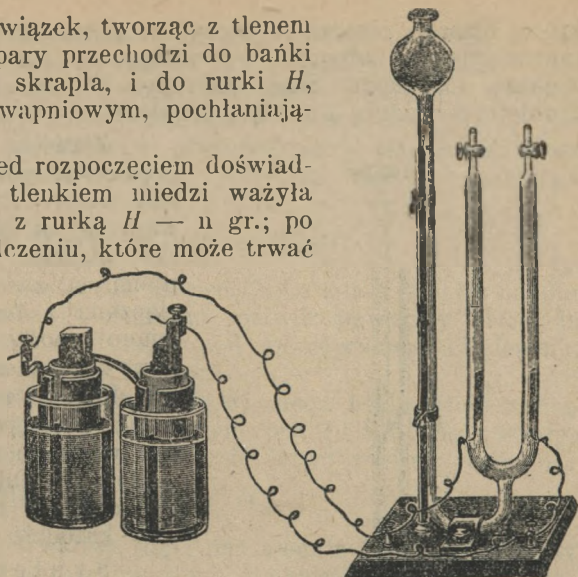
Skutkiem zwiększenia objętości w chwili zamarzania wody w zamkniętych naczyniach zjawia się potężne ciśnienie. Jeżeli pustą kulę z żelaza lanego o grubości ścianek 1,5 cm. wypełnimy wodą i zaśrubujemy szczelnie, a potem zamrozimy w mieszaninie lodu i soli, to lód kulę rozsadzi. W podobny sposób pękają skały przy zamarzaniu wody w ich szczelinach.

Skład chemiczny wody. Powstawanie wody. Dotychczas poznaliśmy już następujące wypadki powstawania wody: 1) palenie się wodoru (str. 49); 2) redukcję zapomocą wodoru (str. 51) i 3) utlenienie ciał, zawierających wodór (str. 43). Wszystkie te reakcje nie posiadają żadnego znaczenia praktycznego, jeżeli chodzi o wytwarzanie wody, gdyż mamy wystarczającą jej ilość w naturze; mają one natomiast znaczenie teoretyczne, gdyż z ich pomocą można ściśle ustalić ilościowy skład chemiczny wody. W tym celu jedną z nich, mianowicie reakcję redukcji tlenku miedzi (str. 51), wyzyskali Dumas i Stas jeszcze w pierwszej połowie XIX w.

Doświadczenie Dumas'a i Stas'a. Dumas i Stas redukowali zważony tlenek miedzi i oznaczali ilość wody, która przy tem powstawała. Urządzenie aparatu, w którym wykonali oni swe badania, podaje załączony wyżej rysunek 49. W butelce A powstaje wodór, który się przemywa w płócznie B i suszy w trzech rurkach C, D i E, wypełnionych chlorkiem wapniowym (CaCl_2). Suchy wodór przechodzi następnie do naczynia F z rozżarzonym tlenkiem miedzi.

Tu wodór odtlenia ten związek, tworząc z tlenem wodę, która w postaci pary przechodzi do bańki *G*, gdzie się częściowo skrapla, i do rurki *H*, wypełnionej chlorkiem wapniowym, pochłaniającym resztę wody.

Przypuśćmy, że przed rozpoczęciem doświadczenia kula *F* wraz z tlenkiem miedzi ważyła m gr., a bańka *G* wraz z rurką *H* — n gr.; po skończonem zaś doświadczeniu, które może trwać dotąd, dopóki cała masa tlenku miedzi nie ulegnie redukcji, niech ciężar kuli *F* z zawartością wynosi m_1 gr., a ciężar *G* i *H* wraz z wodą n_1 gr. Stąd obliczamy, że z *F* ubyło $(m - m_1)$ gr. tlenu, a w *G* i *H* przybyło $(n_1 - n)$ gr. wody. Jeżeli zatem $(n_1 - n)$



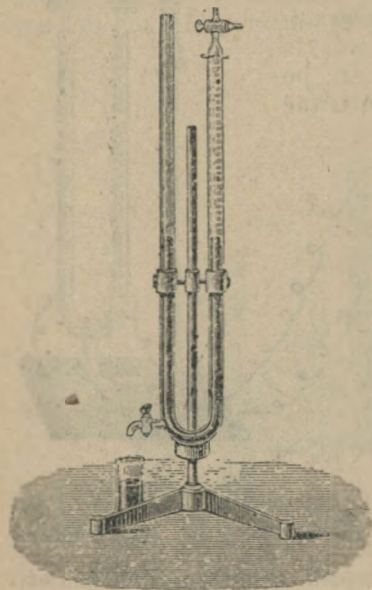
rys. 50.

gr. wody powstało przy udziale $(m - m_1)$ gr. tlenu, to $(n_1 - n)$ gr. wody zawierać muszą $(m - m_1)$ gr. tlenu, a więc w 1 gr. wody mamy $\frac{m - m_1}{n_1 - n}$ gr. tlenu. W doświadczeniach swoich Dumas i Stas znaleźli dla powyższego stosunku wartość liczebną $\frac{8}{100}$. Oznacza to, że 1 gr. wody składa się z $\frac{8}{100}$ gr. tlenu i $\frac{2}{100}$ gr. wodoru. Woda ma zatem taki skład chemiczny, że ciężarowa ilość wodoru w niej tak się ma do ciężarowej ilości tlenu, jak 1 : 8. Odpowiada to wzorowi H_2O :

$$H_2 = 2; O = 16, \text{ a więc } \frac{H_2}{O} = \frac{2}{16} = \frac{1}{8}.$$

Rozkład wody (analiza). Skład chemiczny wody daje się także ustalić przez badanie jej rozkładu pod wpływem prądu elektrycznego. W tym celu posługujemy się aparatem, wskazanym na rys. 50. Są to dwa naczynia połączone, zaopatrzone w krany u góry i posiadające rurkę boczną, dolutowaną do ich spodu i kończącą się lejkiem kulistym u góry. W obu ramionach naczyń połączonych są wlutowane druciki platynowe, posiadające na swych końcach także blaszki. Do aparatu nalewamy przez lejek kulisty wody, zakwaszonej kwasem siarkowym, i otwieramy kolejno górne krany tak, aby woda podeszła do samego wierzchu rurek połączonych, poczem krany zamykamy, a końce drucików platynowych łączymy zapomocą drutów z biegunami baterji, złożonej co najmniej z dwóch ogniw Bunzena lub lepiej dwóch akumulatorów. Prąd elektryczny będzie powodował rozkład roztworu, skutkiem czego otrzymamy w stanie wolnym dwa składniki wody: wodór i tlen. Wodór zbierać się będzie w rurce, której blaszka platynowa jest złączona z biegunem ujemnym, a tlen w rurce,

której blaszka platynowa łączy się z biegunem dodatnim. Obok tego zauważymy, że objętość wywiązującego się wodoru jest dwa razy większa, niż tlenu. Stąd wnosimy, że woda powstaje z połączenia 2 objętości wodoru i 1 objętości tlenu.



rys. 51.

Zjawisko rozkładu wody przez prąd elektryczny nazywamy *elektrolizą* wody. Blaszki platynowe nazywają się tu *elektrodami*; w szczególności zaś blaszka, złączona z biegunem ujemnym, zwie się *katodą*, a blaszka, złączona z biegunem dodatnim, nosi miano *anody*. Stosując terminologję powyższą, możemy sformułować wyniki doświadczenia poprzedniego w wyrazach następujących: przez elektrolizę wodnego roztworu kwasu siarkowego otrzymujemy 2 objętości wodoru i 1 objętość tlenu; wodór zbiera się przy katodzie, a tlen przy anodzie.

Synteza wody. Jeżelibyśmy wykonali elektrolizę wody w ten sposób, aby obie elektrody znajdowały się nie w połączonych naczyniach, lecz w jednym naczyniu, np. gdyby były umieszczone pod cylindrem, odwróconym do góry dnem i wypełnionym wodą zakwaszoną, to oba składniki wody, tlen i wodór, zebrałyby się

w jednym miejscu, tworząc gaz piorunujący. Przez zapalenie tego gazu możemy zeń powrotnie otrzymać wodę.

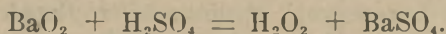
Przy wykonywaniu tego doświadczenia posługujemy się najczęściej przyrządem, zbudowanym przez Hofmana (rys. 51). Do ramienia, zamykanego szklanym kranem, wprowadzamy tlen i wodór. kran zamykamy i puszczaemy iskrę elektryczną z cewki indukcyjnej. Wskutek wybuchu nastąpi gwałtowne wstrząśnienie rtęci. Jeżeli wodór i tlen są w stosunku objętościowym 2:1, wówczas znika mieszanina gazowa, a natomiast powstają na ściankach drobne kropelki wody. Gdyby rurka, wypełniona gazami, była otoczona cieczą lub parą o temperaturze wyższej od 100°, tobyśmy zamiast wody ciekłej mieli parę wodną.

NADTLENEK WODORU H_2O_2 .

Gęst. 1,5 (woda = 1). P. wrz. 69° w ciśn. 26 mm. Wykryty przez Thenarda w r. 1818.

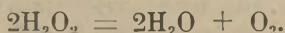
Występowanie. Nadtlenek wodoru znajduje się w nieznacznej ilości w powietrzu po burzy lub obfitych opadach śnieżnych; na litr śniegu lub wody deszczowej przypada zwykle 0,04 — 1 mg. H_2O_2 .

Powstawanie i otrzymywanie. Nadtlenek wodoru powstaje w niewielkich ilościach przy spalaniu wodoru lub związków węgla z wodorem. Ozon w obecności wody tworzy też łatwo nadtlenek wodoru. Czysty roztwór wodny H_2O_2 otrzymuje się w sposób następujący. Do rozcieńczonego kwasu siarkowego wprowadzamy nadtlenek baru BaO_2 , oziębiając starannie mieszalinę: wówczas reakcja przebiega według równania:



Otrzymany w taki sposób 3% roztwór H_2O_2 znany jest w handlu pod nazwą „wody utlenionej”. Stężając roztwór powyższy ostrożnie na parownicy, a następnie destylując pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskać można czysty nadtlenek wodoru.

Własności. Nadtlenek wodoru stanowi ciecz bezbarwną, trochę lepłą, o gęstości 1,45. W stanie czystym jest nawet dość trwały, w obecności jednak domieszek rozkłada się łatwo według równania:



Wodne roztwory są trwalsze, ale i one ulegają łatwo rozkładowi przy zetknięciu z ciałami sproszkowanymi, a nawet szkłem matowem.

Dzięki utleniającym własnościom, nadtlenek wodoru znalazł liczne zastosowania w technice, zwłaszcza przy bieleniu delikatnych wyrobów, jak np. tkaniny jedwabne, pióra strusie, kość słoniowa i t. p.

Prócz tego nadtlenek wodoru jest używany w lecznictwie do przemywania ran. Ma też zastosowanie w sztuce malarskiej do odświeżania szerniałych obrazów olejnych.

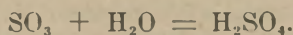
III. KWASY, ZASADY I SOLE.

K W A S Y.

Kwas. Zasadowość kwasu. Kwasy tlenowe i beztlenowe. Na str. 44 powiedzieliśmy, że na kwas można się zapatrywać, jako na związek wodoru z pewną grupą atomów (lub z jednym atomem), które czynią go zdolnym do ustępowania swego miejsca metalowi. Tę grupę atomów, związaną w cząsteczce kwasu z wodorem, nazywamy *resztą kwasową*. W cząsteczce kwasu może być tylko jeden atom wodoru, zdolny do wymiany na metal, i wtedy kwas nosi miano *jednozasadowego* HR ; mogą być dwa atomy takiego wodoru, wtedy mamy kwasy *dwuzasadowe* $\text{H}_2\text{R}'$ i t. d. A więc liczba atomów wodoru, zdolnych do wymiany na metal, wskazuje *zasadowość* kwasów.

Zkolei przyjrzyjmy się bliżej reszcie kwasowej. Jest ona, jak to już zaznaczyliśmy, albo jednym atomem, albo ich grupą. W skład jej tlen może wchodzić, lub nie; zależnie od tego mamy kwasy *tlenowe* i *beztlenowe*. Wszystkie kwasy tlenowe powstają lub powstawać mogą według jednego schematu. Spalając w tlenie fosfor, siarkę i węgiel, otrzymujemy tlenki, które po złączeniu się z wodą dają roztwory, barwiące lakmus na kolor czerwony. Roztwory te zawie-

rają właśnie kwasy. Ani żelazo, ani sól nie tworzą tlenków, któreby po związaniu wody ujawniały reakcję kwaśną: zdolność tę posiadają głównie takie pierwiastki, jak siarka, fosfor, węgiel i wiele innych, objętych ogólnem mianem metaloidów. Możemy więc powiedzieć, że *kwasy tlenowe powstają przez połączenie tlenków metaloidów z wodą*. Tlenki te nazywamy *kwasowemi* albo *bezwodnikami* kwasów. Weźmy jako przykład powstawanie kwasu siarkowego. Siarka, łącząc się z tlenem, tworzy w pewnych warunkach trójtlenek siarki SO_2 , ten zaś wiąże się z wodą na kwas, zwany siarkowym:



Wylączmy z powyższego wzoru wodór H_2 , a otrzymamy resztę kwasową SO_4 . Stąd wypływa, że reszta kwasowa w kwasach tlenowych składa się z metaloidu i tlenu, stanowiąc nie istniejącą samodzielnie grupę atomów.

Kwasy beztlenowe są to te kwasy, których reszta kwasowa nie zawiera tlenu. Kwasy te nie mogą więc powstawać na drodze utlenienia pierwiastków, lecz w inny sposób, np. przez bezpośrednie lub pośrednie złączenie atomu lub grupy atomów z wodorem. Tu należy przedewszystkiem kwas solny, złożony z wodoru i chloru. Kwas ten posiada wzór HCl .

Terminologja kwasów. Racjonalne nazwy kwasów tlenowych tworzymy w ten sposób, że do wyrazu „kwas“ dodajemy przymiotnik, pochodzący od nazwy tego pierwiastka, którego tlenek jest bezwodnikiem danego kwasu. Przymiotnikowi temu nadajemy końcówkę *owy*, jeżeli bezwodnik jest tlenkiem wyższego stopnia, np. kwas siarkowy H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ trójtlenek), i końcówkę *awy*, jeżeli bezwodnik jest tlenkiem niższego stopnia, np. kwas siarkowy H_2SO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ dwutlenek).

Niżej podane są wzory pięciu najważniejszych kwasów:

HCl	— kwas solny	jednozasadowy
HNO_3	— „ azotowy	„
H_2SO_4	— „ siarkowy	dwuzasadowy
H_2CO_3	— „ węglowy	„
H_3PO_4	— „ fosforowy	trójasadowy.

Kwas solny, azotowy i siarkowy są kwasami mocnemi, kwas fosforowy od nich słabszy, a kwas węglowy najslabszy.

ZASADY.

Zasada. Wodorotlenek metalu. Wartościowość zasad. Przez spalenie sodu w tlenie otrzymujemy tlenek sodu, który roztwarza się w wodzie i daje z nią ług sodowy. Ten sam ług sodowy powstaje, kiedy roztwarzamy sól w wodzie w celu wydobycia wodoru. Ług sodowy zawiera w roztworze ciało, zwane *wodorotlenkiem sodowym* i posiadające wzór NaOH (str. 47). Ciało to należy do kategorii związków chemicznych, zwanych *zasadami*. Poznając więc własności wodorotlenku sodowego NaOH , możemy wyrobić sobie pojęcie o zasadzie.

Jeżeli porównamy wzór wody H_2O , albo H-O-H , ze wzorem

związku Na-O-H. to zauważymy, że wodorotlenek sodowy tem się różni od wody, iż zamiast jednego atomu wodoru posiada atom jednowartościowego metalu sodu. Grupę OH nazywamy *wodorotlenową*, albo *hydroksylową*. Uwzględniając tę nazwę, możemy powiedzieć, że cząsteczka wodorotlenku sodowego składa się z atomu metalu sodu i grupy wodorotlenowej. Ponieważ do reakcji palenia się w tlenie i do tworzenia tlenków, w wodzie rozpuszczalnych, są zdolne i inne metale, więc ich wodorotlenki muszą w swych cząsteczkach posiadać obok atomów metali grupy wodorotlenowe. Istnieją wprawdzie metale, których tlenki nie rozpuszczają się w wodzie, lecz zato na innych drogach można wytworzyć z nich związki, ujawniające własności typowe, podobne do własności wodorotlenku sodowego. Związki te przeto muszą posiadać skład cząsteczki analogiczny, t. j. zawierać atomy metali i grupy wodorotlenowe.

Stąd wypływa następujące ogólne określenie: *zasadą, albo wodorotlenkiem metalu, nazywa się związek, złożony z metalu i grup wodorotlenowych*. Obecność tych grup jest równie istotną cechą zasady, jak obecność wodoru, zdolnego do wymiany na metal, jest cechą kwasu.

Grupa wodorotlenowa jest to atom tlenu, związany z atomem wodoru; ponieważ jednak tlen jest pierwiastkiem dwuwartościowym, a wodór tylko jednowartościowym, więc jeden atom wodoru nie jest w stanie nasycić całej wartościowości tlenu, skutkiem czego grupa OH jest jednowartościowa. Zależnie od swej własnej wartościowości atom danego metalu może wiązać odpowiednią ilość grup wodorotlenowych. Ponieważ metale względem grupy wodorotlenowej nie ujawniają zazwyczaj wartościowości wyższej ponad 3, więc odróżniamy tylko zasady następujących typów: MeOH , $\text{Me}(\text{OH})_2$ i $\text{Me}(\text{OH})_3$, na przykład NaOH — wodorotlenek sodowy, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — wodorotlenek wapniowy i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — żelazowy. Odpowiednio do tego zasady z jedną grupą OH nazywamy *jednowartościowymi*, zasady z dwiema grupami OH — *dwuwartościowymi*, i zasady z trzema grupami OH — *trójwartościowymi*.

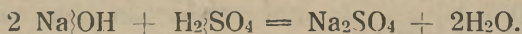
Tlenki metali, które, łącząc się z wodą, tworzą zasady, nazywają się tlenkami *zasadowymi*. Zasady, barwiące bardzo wyraźnie lakmus na niebiesko i działające na naskórek, nazywamy *alkaljami*, a ich wodne roztwory *ługami alkalicznymi* (gryzącymi). Przykład zasady bardzo mocnej stanowi znany nam już wodorotlenek sodowy, który powstaje przy roztwarzaniu sodu w wodzie.

Terminologia zasad. Zasady nazywamy wodorotlenkami metali. np. wodorotlenek sodu, żelaza, glinu i t. p. Lepiej jest do wyrazu „wodorotlenek“ dodawać przymiotnik, pochodzący od nazwy metalu. np. wodorotlenek sodowy, żelazowy i t. d. Przymiotnik ten posiada końcówkę *owy*, lub *awy*, zależnie od tego, czy dany metal ujawnia wyższą, czy niższą wartościowość. np. wodorotlenek żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i wodorotlenek żelazawy $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

SOLE.

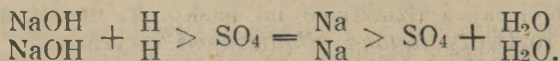
Zobojętnienie, czyli neutralizacja. Sól. Wiemy już, że roztwory zasad mocnych barwią lakmus na niebiesko, a roztwory kwasów barwią go na czerwono. Jeżeli jednak do roztworu mocnej zasady stopniowo dolewać będziemy mocnego kwasu, to, badając reakcję czerwonym papierkiem lakmusowym, zauważymy, że roztwór traci powoli zdolność barwienia lakmusa na niebiesko; wreszcie po dodaniu jeszcze pewnej ilości kwasu przekonamy się, że roztwór już zupełnie nie barwi lakmusa na niebiesko: stracił on tę zdolność, lecz nie nabrał też zdolności barwienia niebieskiego lakmusa na czerwono. Stąd wypływa, że roztwór nie posiada własności ani zasadowych, ani kwasowych. Taki roztwór nazywamy *obojętnym*, a sam proces usuwania odczynu alkalicznego zapomocą substancyj kwaśnych lub odwrotnie — *zobojętnieniem* albo *neutralizacją*.

Zobaczmy teraz, jakiej zmianie ulegają zasada i kwas przy zetknięciu się; inaczej mówiąc, poznajmy istotę zobojętnienia. Weźmy jako przykład wodorotlenek sodowy i kwas siarkowy. Po zobojętnieniu roztworu wodorotlenku sodowego przez dodanie kwasu siarkowego i po wyparowaniu do suchości wodnego roztworu pozostaje biała kryształiczna masa o charakterze zupełnie obojętnym. Jest to siarczan sodowy. Reakcja zobojętnienia odbywa się tu według równania:

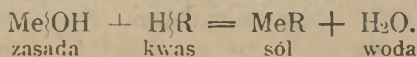


A więc z wodorotlenku sodowego i kwasu siarkowego otrzymujemy związek Na_2SO_4 i wodę.

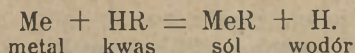
Woda powstaje skutkiem połączenia grup wodorotlenowych zasady z wodorowemi atomami kwasu: każda grupa wodorotlenowa z każdym atomem wodoru tworzą jedną cząsteczkę wody. Dlatego też do danej ilości zasady należy dolać taką ilość kwasu, aby liczba atomów wodoru była ściśle równą liczbie grup wodorotlenowych zasady; tylko bowiem wtedy znikną atomy wodoru, warunkujące reakcję kwaśną (kwasowość) i grupy wodorotlenowe, warunkujące reakcję alkaliczną (zasadowość). Powyższe równanie możemy też napisać w sposób następujący:



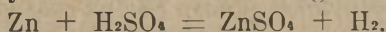
Zwróćmy teraz uwagę na drugie ciało, które powstało przy zobojętnieniu wodorotlenku sodowego przez kwas siarkowy. Ciało to posiada wzór Na_2SO_4 , nazywa się siarczanem sodowym i należy do kategorii związków chemicznych, zwanych *solami*. Przedewszystkiem co do powstawania tych związków, to możemy odrazu powiedzieć, iż *sole powstają obok wody przez działanie kwasu na zasadę*. Ze wzoru zaś Na_2SO_4 widzimy, że *sól jest to związek metalu z resztą kwasową*. Ogólny przebieg reakcji zobojętnienia można uwidocznnić w schematycznym równaniu:



Porównyując wzór soli MeR ze wzorem kwasu HR, zauważymy, że sól może powstać z kwasu, jeżeli wodór jego wymienimy na metal. Reakcję tę można wykonać w wielu wypadkach bardzo łatwo; przebiega ona według równania:

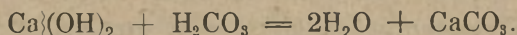


Działanie metalu na kwas poznaliśmy już przy otrzymywaniu wodoru, używając cynku i kwasu siarkowego:



Porównajmy teraz wzór soli MeR i zasady MeOH, a zauważymy, że od zasady można przejść do soli, wymieniając grupę OH na resztę kwasową.

Teraz możemy zrozumieć przebieg działania wody wapiennej na dwutlenek węgla (str. 38). Woda wapienna zawiera zasadę $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 zaś z wodą daje słaby kwas H_2CO_3 . Mamy więc reakcję zobojętnienia:

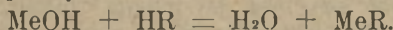


Terminologia soli. Nazwy soli tworzymy w sposób następujący. Od nazwy kwasu, którego resztę mamy w danej soli, tworzymy rzeczownik z końcówką *an*, lub *yn*, zależnie od tego, czy w nazwie kwasu mieliśmy końcówkę *owy*, czy *awy*. Np. kwas *siarkowy*, więc *siarczan*; *siarkawy*, więc *siarczyn*. Do rzeczownika, utworzonego w sposób powyższy, dodajemy przymiotnik, pochodzący od nazwy metalu, który wchodzi w skład danej soli; przymiotnikowi temu dajemy końcówki *owy* lub *awy*, zależnie od tego, czy metal w danej soli występuje jako pierwiastek o wyższej lub niższej wartościowości, np. *siarczan żelazowy* $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, gdyż żelazo jest tu trójwartościowe, i *siarczan żelazowy* FeSO_4 , gdyż żelazo jest tu dwuwartościowe.

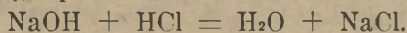
Jeżeli reszta kwasowa nie zawiera tlenu, to sole mają nazwy z końcówką *ek*, np. chlorek sodowy NaCl .

W tych wypadkach, gdy istnieje tylko jeden związek danego metalu z daną resztą kwasową, można zamiast przymiotników w nazwach soli używać drugiego przypadku rzeczownika, np. chlorek sodu.

Sole obojętne, kwaśne i zasadowe. A. Przy zobojętnianiu zasady jednowartościowej (MeOH) przez kwas jednozasadowy (HR) reakcja może wydać tylko jedną sól:

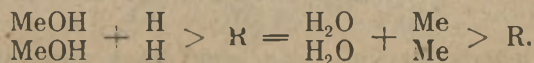


Sól taka, w której niema już ani wodoru, ani grupy wodorotlenowej, nazywa się *obojętną*, np.:



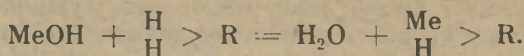
B. Przy zobojętnianiu zasady jednowartościowej (MeOH) przez kwas dwuzasadowy (H_2R) zdarzyć się mogą dwa wypadki:

1) dwie cząsteczki zasady biorą udział w reakcji z jedną cząsteczką kwasu:



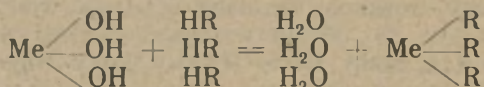
wówczas otrzymujemy sól obojętną;

2) jedna cząsteczka zasady reaguje z jedną cząsteczką kwasu:

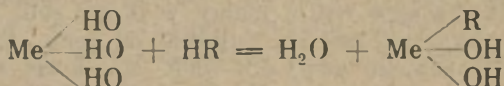


skutkiem czego tylko jeden wodór kwasu łączy się z grupą wodorotlenową zasady, a drugi zostaje przy reszcie kwasowej; taką sól, która posiada jeszcze przy reszcie kwasowej atomy wodoru, nazywamy *kwaśną*, np. NaHSO_4 .

C. Wreszcie wystawmy sobie, że na zasadę trójwartościową $\text{Me}(\text{OH})_3$ działa kwas jednozasadowy (HR) . W tym razie sól obojętna powstanie wtedy, kiedy liczba grup wodorotlenowych zasady będzie równą liczbie atomów wodoru kwasu. Równanie musi mieć w tym wypadku postać:



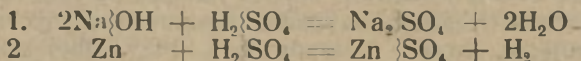
Jeżeli jednak na cząsteczkę takiej zasady przypadnie tylko jedna cząsteczka kwasu, to reakcja przebiegnie według równania:



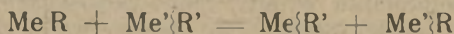
Taką sól, która posiada jeszcze grupy wodorotlenowe, nie zastąpione przez reszty kwasowe, nazywamy solą *zasadową*.

Reakcje podwójnej wymiany i podstawienia.

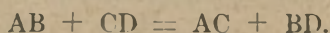
Dwa główne sposoby otrzymywania soli: zobojętnienie zasad przez kwasy i działanie metali na kwas, stanowią trzeci rodzaj reakcyj chemicznych (str. 26), polegający na tem, że liczba ciał przed reakcją i po reakcji jest jednakowa:



Pierwsza z tych reakcyj należy do szeregu t. zw. reakcyj *podwójnej wymiany*, ponieważ przebieg jej można tłumaczyć w ten sposób, że metal i wodór wymieniają związane z niemi grupy: grupa wodorotlenowa od metalu przechodzi do wodoru, a reszta kwasowa od wodoru wędruje do metalu. Przykładem typowym reakcji podwójnej wymiany jest też działanie soli na sól, gdzie metale wymieniają swoje reszty kwasowe:

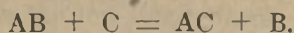


co na str. 26 ujęliśmy w ogólnym wzorze:



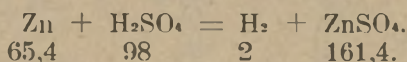
Działanie metalu na kwas zaliczamy do t. zw. reakcji *podstawienia*, ponieważ jedno ciało zajmuje miejsce drugiego: cynk np. wy-

piera wodór i wiąże się sam z resztą kwasową. Ogólny wzór takich reakcyj podaliśmy w równaniu, umieszczonem na str. 26.

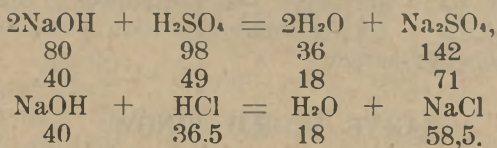


Równoważnik chemiczny.

Jedną z charakterystycznych cech związku chemicznego, jak już o tem wiemy (str. 27), stanowi stałość składu chemicznego czyli stałość stosunków ciężarowych: na pewną określoną ilość jednego pierwiastka przypada zawsze pewna określona ilość innego. np. w wodzie na 2 jedn. cięż. wodoru przypada 16 jedn. cięż. tlenu, w siarkowodorze na 2 jedn. cięż. wodoru 32 jedn. cięż. siarki i t. d. Jeżeli zwrócimy się do reakcyj chemicznych między pierwiastkami i ciałami złożonemi, lub też wyłącznie między ciałami złożonemi, to i tu zauważymy, że udział w niej biorą zawsze pewne określone ilości ciał reagujących. skutkiem czego powstają też zupełnie określone ilości produktów tej reakcji. Przy działaniu cynku na kwas siarkowy 65.4 jedn. cięż. cynku wypierają zawsze z 98 jedn. cięż. kwasu siarkowego 2 jedn. cięż. wodoru i tworzą 161.4 jedn. cięż. siarczanu cynkowego:



Całkowite zobojętnienie NaOH zachodzi tylko wówczas, gdy np. na każde 40 gr. tej zasady użyjemy 49 gr. kwasu siarkowego lub 36,5 gr. kwasu solnego (chlorowodoru): jednocześnie powstaje wtedy 18 gr. wody i — w pierwszym wypadku 71 gr. siarczanu sodowego, a w drugim — 58,5 gr. chlorku sodowego.



Jeżeli więc reakcja przebiega tak, że żadne z ciał, do niej użytych, nie pozostaje w nadmiarze, to wszystkie ilości ciał, biorących udział w reakcji i powstających wskutek tej reakcji, bez względu na to, czy to ciała proste, czy złożone, są względem siebie chemicznie *równoważne*. 65.4 jedn. cięż. cynku, 98 jedn. cięż. kwasu siarkowego, 2 jedn. cięż. wodoru i 161,4 jedn. cięż. siarczanu cynkowego są równoważne, podobnie jak równoważne są 2 jedn. cięż. wodoru i 16 jedn. cięż. tlenu, lub 1 jedn. cięż. wodoru i 35,5 jedn. cięż. chloru.

Specjalne znaczenie posiada dla nas odnalezienie ilości pierwiastków, równoważnych względem 1 gr. wodoru. Te ilości nazywamy *równoważnikami chemicznymi* pierwiastków. Otrzymać je możemy bardzo łatwo, dzieląc ciężar atomowy przez liczbę, wskazującą wartościowość pierwiastka względem wodoru. A więc równoważnik chemiczny tlenu jest $\frac{16}{2} = 8$, siarki $\frac{32}{2} = 16$, cynku $\frac{65,4}{2} = 32,7$ i t. d.

W nauce posługujemy się gramem jako jednostką masy. To też *równoważnikiem chemicznym gramowym*, lub wprost *równoważnikiem*

gramowym nazywamy liczbę gramów danego pierwiastka, równą jego równoważnikowi chemicznemu. Np. 8 gr. tlenu, 16 gr. siarki, 32,7 gr. cynku, 23 gr. sodu są równoważnikami gramowymi wymienionych pierwiastków.

Podobnie są w użyciu równoważniki gramowe zasad, kwasów i soli.

Równoważnik gramowy zasady otrzymamy, dzieląc jej cząsteczkę gramową czyli mol (str. 31) przez wartościowość metalu, np.

$$\frac{\text{NaOH}}{1} \text{ gr.} = 40 \text{ gr.}, \quad \frac{\text{Ca(OH)}_2}{2} = 37 \text{ gr.}, \quad \frac{\text{Fe(OH)}_3}{3} = 35,67 \text{ gr.}$$

Równoważnik gramowy kwasu wyliczamy, dzieląc cząsteczkę gramową przez wartościowość reszty kwasowej, np. $\frac{\text{HCl}}{1} \text{ gr.} = 36,5 \text{ gr.},$

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \text{ gr.} = 49,04 \text{ gr.}$$

Równoważnik gramowy soli otrzymamy, dzieląc mol soli przez wartościowość reszty kwasowej, np. $\frac{\text{NaCl}}{1} \text{ gr.} = 58,5 \text{ gr.}$

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2} \text{ gr.} = 71 \text{ gr.}$$

W praktyce chemicznej przyrządzają często roztwory o określonym stężeniu. T. zw. roztwór *normalny* zawiera równoważnik gramowy danego ciała w litrze. W litrze więc normalnego kwasu solnego mamy 36,5 gr. HCl, a kwasu siarkowego 49,04 gr. H₂SO₄ i t. d. Oprócz roztworów normalnych są też w użyciu roztwory o mniejszym lub większym stężeniu, np. $\frac{1}{10}$ normalny, $\frac{1}{100}$ normalny, 2 normalny i t. p.

Do zobojętnienia 1 cm.³ normalnego ługu potrzeba 1 cm.³ normalnego jakiegokolwiek kwasu.

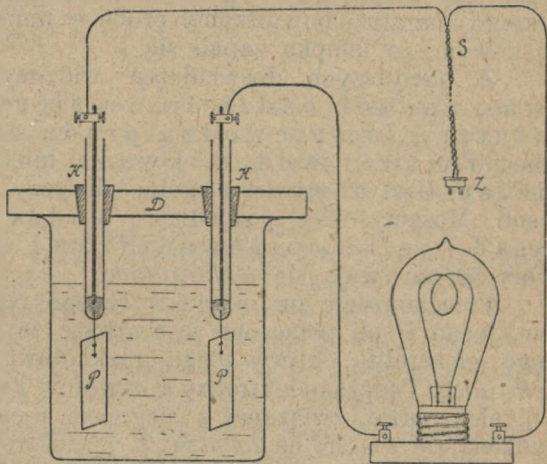
ZARYS TEORJI JONÓW.

Przewodnictwo elektryczne roztworów. Wiele cieczy nie przewodzi elektryczności. Nafta, benzyna i terpentyna są np. dobrimi izolatorami i jako takie mogą mieć zastosowanie praktyczne. Woda chemicznie czysta, nie zawierająca nawet rozpuszczonych gazów z powietrza, należy podobnie do bardzo złych przewodników elektryczności. Z badań nad przewodnictwem takiej wody okazało się, że warstewka jej o grubości 1 mm. i danym poprzecznym przecięciu, np. 1 mm.², stawia przejściu elektryczności taki sam opór, jak 40 milionów kilometrów drutu miedzianego o tym samym przekroju. Taki drut możnaby owinać 1000 razy wokoło ziemi. Jeżeli do naczynia z wodą chemicznie czystą zanurzymy dwie blaszki platynowe, połączone z pomocą drutów z jakimś ogniwem elektrycznym, czyli t. zw. *elektrody*, to tylko z pomocą bardzo czułych przyrządów uda nam się wykryć obecność prądu elektrycznego. Nawet woda, destylowana wyciążajnie do celów technicznych i laboratoryjnych, a więc zawierająca i gazy z powietrza, i części rozpuszczalne ze szkła naczyń, w których jest przechowywana, słabo przewodzi prąd elektryczny.

Jeżeli jednak do wody czystej dodamy kwasu, zasady lub soli, które się w niej rozpuszczają, to roztwór przewodzi prąd nierównie lepiej. Przekonać się o tem łatwo.

Doświadczenie. Do dwóch blaszek platynowych *P*, o wymiarach 1 cm. $\times$ 3 cm., przytwierdzamy druciki platynowe grubości 0,5 mm. i długości koło 3 cm. w następujący sposób. Blaszki przedziurawiamy, jak to wskazuje rysunek 52, a przez otwór przesuwamy końce drucików. Następnie, trzymając blaszkę w szczypcykach, ogrzewamy miejsce z tkwiącym końcem drucika w mocnym płomieniu gazowym do białości, wyjmujemy blaszkę z płomienia, opieramy na twardej metalowej lub kamiennej podstawie i uderzamy młotkiem. Czynności te należy wykonać możliwie szybko.

Teraz trzeba wlutować druciki do rurek szklanych, jak wskazuje rysunek. Rurki niech mają długość koło 10 cm. i będą ze szkła trudno-topliwego, w którym platyna trzyma się lepiej. W ten sposób przygotowaliśmy elektrody. Z pomocą korków *K* można rurki umocować w dwóch otworach, zrobionych w wąskiej, lecz niezbyt cienkiej deseczce *D*, w odległości jakichś 5 cm. jedna od drugiej. Deseczkę opieramy na krawędziach szerokiej zlewki tak, aby elektrody przypadły wewnątrz zlewki i nie dotykały dna. Do rurek wlewamy trochę rtęci i wkładamy druty miedziane długości 12 cm. Rtęć łączy druciki platynowe z miedzianymi, na które nakładamy u góry zwykle zaciski, używane do spinania przewodników elektrycznych.



rys. 52.

Mając w ten sposób przygotowany aparat (rys. 52), nalewamy doń wody destylowanej tyle, aby elektrody były nią całkowicie pokryte. Następnie przyłączamy do jednej elektrody jeden biegun lampki żarowej (najlepiej węglowej) na 120 woltów, drugą zaś elektrodę i drugi biegun lampki łączymy z dwoma końcami sznura elektrycznego *S*, zaopatrzonego w zatyczkę *Z*. Jeżeli zatyczkę umieścimy w kontakcie ściennym o napięciu 120 v., to lampka nie rozżarzy się, lub też tylko bardzo nieznacznie. Dolejmy teraz do wody kwasu siarkowego lub solnego, ługu sodowego, wsypmy soli kuchennej i zamieszkajmy, a zauważymy, iż lampka rozżarzy się zupełnie jasno.

Tam, gdzie nie ma sieci elektrycznej, można sobie radzić w ten sposób, że do doświadczenia bierze się jedno lub dwa ogniwa elektryczne, np. akumulatory, oraz małą żarówkę na 3—4 volty (4 volty w przypadku 2 aku-

mulatorów). Zamiast żarówki można włączyć dzwonek elektryczny, w tym wypadku może wystarczyć nawet 1 akumulator ołowiany.

W doświadczeniach powyższych elektrody platynowe wobec ich drożyzny można zastąpić przez węglowe w postaci dwóch węgla, używanych do lamp łukowych. Obnażony przewodnik elektryczny nawija się kilkakrotnie przy jednym końcu takiego węgla i skręca szczypcami dla uzyskania dokładniejszego zetknięcia z węglem.

Doświadczenie powyższe można przerobić w nieco inny sposób. Do zlewki nalewamy bezwodnego kwasu octowego, lampka się nie żarzy jasno; dolewamy do kwasu wody, — lampka rozświecła się. Również znamionem jest następujące zjawisko. Na kawałku szkła kładziemy duży kryształ soli kamiennej, starannie wysuszony bibułą, po obu jego stronach umieszczamy elektrody platynowe, wyjęte ze zlewki i umocowane w łapkach statywy. Dwoma suchymi szklannymi bagietkami przyciskamy blaszki do soli, — lampka nie zapala się. Jeżeli zaś rozpuścimy ten kryształ w wodzie, roztwór wlejemy do naszego aparatu i powtórzymy próbę w ten sam sposób, jak z kwasem siarkowym, to lampka zapali się.

Z powyższych doświadczeń widzimy, że ani woda, ani kwas, ani sól, oddzielnie wzięte, w zwykłej temperaturze nie przewodzą prądu elektrycznego, natomiast roztwór wodny kwasu lub soli jest przewodnikiem. Jest to zjawisko ogólne, dotyczy wszystkich kwasów, zasad i soli. Możemy więc powiedzieć: wodne roztwory kwasów, zasad i soli są przewodnikami elektryczności. Roztwory te nazywają się *elektrolitami*.

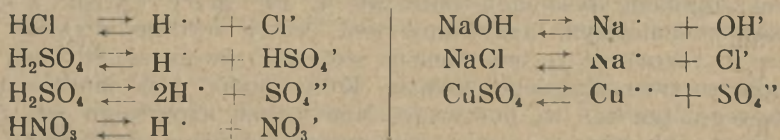
Przechodzenie prądu elektrycznego przez wodne roztwory kwasów, zasad i soli połączone jest zawsze ze zmianami chemicznymi samego elektrolitu, który ulega rozkładowi. Zjawisko to nazywamy *elektrolizą*. Podczas elektrolizy roztworów kwasów zawsze na *katodzie*, t. j. elektrodzie, związanej z biegunem ujemnym baterji elektrycznej, wydzielą się wodór; na *anodzie*, t. j. elektrodzie, związanej z dodatnim biegunem — reszta kwasowa lub częściej produkty działania jej na wodę. W przypadku elektrolizy zasad i soli na katodzie stwierdzamy wydzielanie się metalu (lub wodoru, wypartego przez metal z wody), na anodzie zaś — grupy wodorotlenowej, względnie reszty kwasowej. Stąd wnioskujemy na zasadzie prawa oddziaływania wzajemnego ładunków elektrycznych, że wodór i metale mają charakter elektrododatni, a grupy wodorotlenowe i reszty kwasowe — elektrojenny.

Jony dodatnie i ujemne. Zjawiska przewodnictwa i elektrolizy nasuwają przypuszczenie, że w roztworach wodnych cząsteczki kwasów, zasad i soli częściowo lub całkowicie dzielą się na cząstki drobniejsze, obdarzone ładunkami elektrycznymi przeciwnego znaku. Jeżeli do takiego roztworu zanurzymy elektrody baterji, to w stronę katody dążyć będą cząstki z ładunkami dodatnienii, a w stronę anody — cząstki z ładunkami ujemnemi. Te cząstki naelektryzowane, na które dzielą się w roztworze kwasy, zasady i sole, nazywamy *jonami*. *Jony*, zmierzające do katody, muszą być dodatnie: zwą się one *katjonami*. *Katjonami* są jony wodoru i metali. *Jony*, wydzielające się na ano-

dzie, muszą mieć ładunek ujemny; zwa się one *anjonami*. Anjonami są jony reszt kwasowych i grup wodorotlenowych.

Jony oznaczamy temi samymi symbolami, co i atomy lub ich grupy, dodając do nich z prawej strony u góry kropki w symbolach jonów dodatnich i przecinki w symbolach jonów ujemnych. Liczba kropek i przecinków odpowiada wartościowości jonu. A więc katjony: H^+ , Na^+ , K^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} , Ca^{++} , Mg^{++} i t. d., oraz anjony: OH^- , Cl^- , SO_4^{--} , HSO_4^- , NO_3^- , CO_3^{--} i t. d.

Rozkład cząsteczki na jony nazywa się *dysocjacją* elektrolityczną. Ponieważ jony mogą się wiązać z powrotem na cząsteczkę, więc dysocjacja jest reakcją odwracalną. To też znaczyć ją będziemy dwiema *strzałkami*.



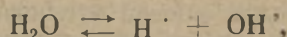
Jedynie w roztworach bardzo rozcieńczonych dysocjacja jest całkowitą, w roztworach stężonych tylko część cząsteczek dysocjuje się na jony, inne pozostają bez zmiany. Podczas elektrolizy takich roztworów dopiero w miarę usuwania się jonów z roztworu ulegają rozkładowi nowe cząsteczki.

Jeżeli przechodzenie prądu elektrycznego przez roztwór polega na przenoszeniu elektryczności, to łatwo zrozumieć, że większe przewodnictwo roztworu może być uwarunkowane obecnością większej liczby jonów w jednostce objętości, a nie cząsteczek, nie zależy więc ono jedynie od ilości rozpuszczonego kwasu zasady i soli, lecz i od stopnia, w jakim zachodzi dysocjacja na jony.

Reakcja kwaśna, alkaliczna i obojętna a jony. Przekonaaliśmy się już wcześniej, że wszystkie kwasy barwią lakmus na czerwono. Występuje to jednak tylko w wodnych roztworach, gdyż np. bezwodny HCl nie czerwieni papierka lakmusowego. Również metale wypierają wodór tylko z wodnych roztworów kwasów. Bezwodny kwas siarkowy np. z cynkiem nie reaguje. Bez wody związku wodoru i reszt kwasowych nie wykazują cech kwasowości typu HR . Ponieważ zaś wszystkie kwasy w wodnym roztworze dają jony wodoru, więc właśnie te jony H^+ uważamy za siedlisko kwasowości. Reakcja jest kwaśna tylko wtedy, gdy w roztworze są jony H^+ . Podobnie wszystkie rozpuszczalne zasady dają w wodnych roztworach jony OH^- ; w nich upatrujemy siedlisko zasadowości. Zasadową (alkaliczną) jest reakcja tylko wtedy, gdy w roztworze są jony OH^- . Tylko wtedy lakmus barwi się na niebiesko.

Obojętną reakcję ujawnia woda. Stąd nie można jeszcze wnioskować, że woda wcale na jony H^+ i OH^- się nie dzieli, gdyż wobec równej liczby jonów H^+ i OH^- reakcja musi pozostać obojętną. Gdyby woda była bezwzględny izolator, to mielibyśmy prawo powiedzieć, że woda nie ulega dysocjacji. Tymczasem tak nie jest;

liczne badania nad dysocjacją wody wykazały, że i tu mamy do czynienia zę zjawiskiem



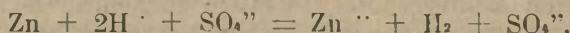
tylko stopień tej dysocjacji jest bardzo mały. 1 gr. jonów $\text{H} \cdot$ i 17 gramów jonów $\text{OH} \cdot$ istnieją dopiero w 13 milionach litrów wody.

Jak to już wzmiankowaliśmy, nie wszystkie kwasy, zasady i sole w równej mierze dzielą się na jony. Jeżeli przygotujemy normalne roztwory kilku kwasów, rozpuszczając w litrze wody, np., 49 gr. H_2SO_4 , albo 36,5 gr. HCl , 63 gr. HNO_3 , lub 20,6 gr. kwasu borowego H_3BO_3 , i zbadamy ich przewodnictwo elektryczne, to przekonamy się, że najbardziej zdysocjowany jest kwas solny, najmniej borowy. W związku z tym stopniem dysocjacji pozostaje t. zw. moc kwasu. Z dwóch kwasów mocniejszym nazywamy ten, który wydaje większą liczbę jonów w roztworze o tem samym stężeniu równoważnikowym, jakie posiada roztwór drugiego kwasu. Kwas solny jest mocniejszy od siarkowego, ten zaś od borowego. Moc kwasu azotowego jest prawie taka sama, jak solnego, a więc większa od mocy kw. siarkowego.

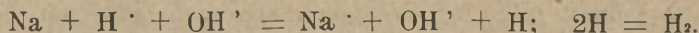
To samo da się powiedzieć o wodorotlenkach. NaOH należy do mocnych zasad.

Reakcje chemiczne a jony. Reakcje chemiczne w wodnych roztworach można uważać za reakcję między jonami. Bierzemy przykłady reakcyj znanych.

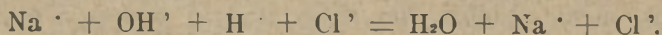
I. Wydobywanie wodoru przez działanie cynku na roztwór wodny H_2SO_4 .



Cynk przejmuje ładunki od katjonów wodorowych, sam staje się katjonem cynkowym; katjony wodorowe po straceniu ładunku elektrycznego zamieniają się na wodór gazowy. Jon ujemny nie gra roli. W roztworze z połączenia jonów wytworzą się i cząsteczki ZnSO_4 . Działanie sodu na wodę.



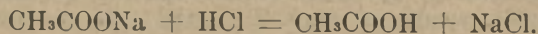
II. Reakcja zobojętnienia.



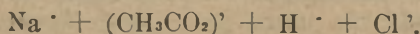
Ponieważ woda ma bardzo mały stopień dysocjacji, więc jony $\text{H} \cdot$ i $\text{OH} \cdot$ wiążą się prawie całkowicie na cząsteczki, w roztworze pozostają jony $\text{Na} \cdot + \text{Cl} \cdot$, z których częściowo mogą powstać już w roztworze cząsteczki NaCl . Przy wyparowywaniu roztworu otrzymujemy wkońcu tylko cząsteczki NaCl .

III. Wypieranie kwasów słabszych przez kwasy mocniejsze w roztworze.

Rozważmy działanie kwasu solnego na octan sodowy.



W roztworze wodnym tych ciał mamy jony:



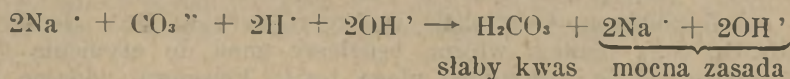
Ponieważ kw. octowy jest kwasem słabo dysocjującym się, więc w mieszaninie jony H^+ i $(CH_3CO_2)^-$ połączą się w znacznej mierze na cząsteczki kwasu CH_3COOH , natomiast pozostaną w przeważającej liczbie jony $Na^+ + Cl^-$.

IV. Hydroliza. Należałoby przypuszczać, że sole obojętne w wodnych roztworach powinny ujawniać wobec lakmusa reakcję obojętną, gdyż dają one tylko katjony metalowe i anjony reszt kwasowych. Tak też jest, lecz nie we wszystkich wypadkach: uchylenia występują wówczas, gdy: 1-o sól powstała z mocnej zasady i słabego kwasu, lub 2-o ze słabej zasady i mocnego kwasu. $NaOH$ jest mocną zasadą, a H_2CO_3 jest słabym kwasem; sól Na_2CO_3 barwi lakmus w wodzie na niebiesko. Natomiast $Fe(OH)_3$ jest słabą zasadą, a HCl mocnym kwasem; sól $FeCl_3$ w wodzie barwi lakmus na czerwono. Przyczyny tego zjawiska należy szukać w rozszczepiającem działaniu wody, czyli w tak zwanej *hydrolizie*.

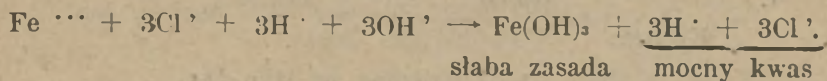
Sól w roztworze wodnym ulega dysocjacji, oprócz tego woda, choć w małej mierze, ale też daje jony H^+ i OH^- . Wogóle więc mamy w roztworze jony następujące:



1-o. Skoro kwas HR , z którego powstała sól, jest słaby, co znaczy, że dysocjuje się w nieznacznej mierze, to jony H^+ i R^- łączą się przeważnie na cząsteczki HR , a jony OH^- i Me^+ pozostają w roztworze w stanie wolnym, gdyż zasada $MeOH$ jest mocna. Wobec tego jony OH^- warunkują alkaliczność roztworu. Przykład:



2-o. Gdy zasada $MeOH$, z której powstała sól, jest słabą, a więc dysocjuje się nieznacznie, to jony Me^+ i OH^- łączą się przeważnie na cząsteczki $MeOH$; natomiast wobec znacznej mocy kwasu HR , jony H^+ i R^- mogą pozostawać w stanie wolnym. Skutkiem obecności jonów H^+ mamy w roztworze reakcję kwaśną. Przykład:

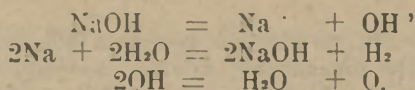


Z powyższego widzimy, że hydroliza jest reakcją odwrotną do zobojętnienia, gdyż prowadzi do wytworzenia zasady i kwasu.

V. Elektroliza. Mówiliśmy już o tem, że przewodzenie prądu przez roztwór polega na wędrówce jonów. Jony po utraceniu swych ładunków elektrycznych przez zetknięcie się z elektrodami zamieniają się natychmiast na atomy lub grupy atomów, te zaś zachowują się w danych warunkach tak, jak to wypływa z ich natury chemicznej.

Jeżeli ciała, powstające z jonów po straceniu ładunków elektrycznych, są trwałe i odporne na działanie otoczenia, to przy elektrolizie otrzymujemy *pierwotne* produkty rozkładu. Poddając np. elektrolizie stężony wodny roztwór HCl , zawierający jony H^+ i Cl^- , otrzymujemy na katodzie wodór, a na anodzie chlor gazowy. W wielu jednak wy-

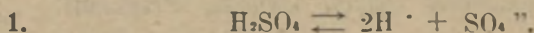
padkach ciała, powstające z przekształcenia jonów, są albo nietrwałe (np. wszystkie reszty kwasów tlenowych lub grupy wodorotlenowe), albo ulegają działaniu otoczenia (np. sól, potas). Wówczas zaraz po straceniu ładunków elektrycznych przez jony rozpoczyna się reakcja chemiczna, skutkiem której powstają produkty *wtórne*. Reakcje wtórne mogą się odbywać u obu elektrod, lub też tylko u jednej. Poddając działaniu prądu roztwór soli Na_2SO_4 , powinniśmy w charakterze produktów pierwotnych otrzymać $2\text{Na} \cdot$ i SO_4'' , tymczasem otrzymujemy przy katodzie wodór i wodorotlenek sodowy, a przy anodzie tlen i kw. siarkowy. Są to produkty wtórne, które powstały w następujący sposób: jon $\text{Na} \cdot$ po straceniu ładunku przy katodzie zamienił się na atom Na, ten zaś rozłożył natychmiast wodę, powodując powstanie wodoru gazowego i wodorotlenku sodowego; z drugiej znowu strony jon SO_4'' zamienił się przy anodzie na resztę kwasową SO_4 , która natychmiast podzieliła się na tlen i trójtlenek siarki, ten zaś połączył się z wodą na kwas siarkowy. — Przy elektrolizie roztworu wodorotlenków alkalicznych mamy też do czynienia z reakcjami wtórnymi przy obu elektrodach, jak to można zauważyć z równań:



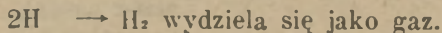
Ostatecznie więc produktami reakcji, wydzielającymi się z roztworu, są wodór i tlen, podobnie jak i przy elektrolizie roztworu Na_2SO_4 .

Jeżeli poddamy elektrolizie wodny roztwór kwasów tlenowych, np. H_2SO_4 , to z reakcją wtórną będziemy mieli do czynienia tylko przy anodzie, gdzie rozkładowi ulega reszta kwasowa, oddając tlen. A więc i tu ostateczne produkty elektrolizy, wydzielające się na zewnątrz, stanowią wodór i tlen.

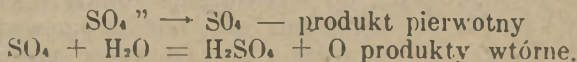
W następujących przykładach podany jest przebieg elektrolizy w wodnych roztworach:



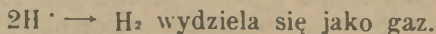
Katoda:



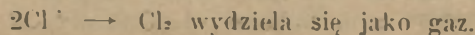
Anoda:

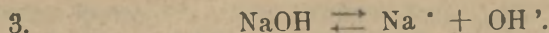


Katoda:

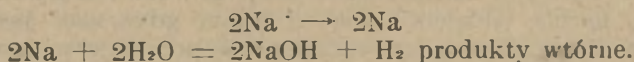


Anoda:

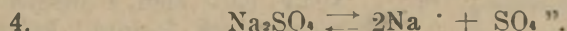
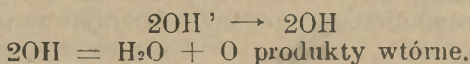




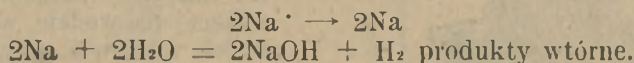
Katoda:



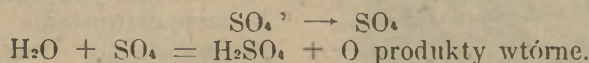
Anoda:



Katoda:



Anoda:



Z powyższego wynika, że na katodzie można otrzymać tylko takie metale, które z wodą nie reagują, a więc otrzymywanie takich metali, jak sód i potas przez elektrolizę roztworów ich soli jest wyłączone. Dlatego też w celu technicznego otrzymywania tych metali uciekamy się do elektrolizy roztopionych soli. Natomiast przy wydobywaniu metali ciężkich, jak miedź, srebro, platyna, złoto i t. p., elektroliza roztworów wodnych oddaje znakomite usługi.

IV. AZOT, POWIETRZE I GAZY SZLACHETNE.

A Z O T N 14,01.

Gaz, gęstość 0,967 (powietrze = 1). Wykryty w r. 1772 przez Rutherford'a.

Występowanie. Azot występuje w przyrodzie w stanie wolnym i związanym. W stanie wolnym, jako gaz, stanowi on $\frac{1}{5}$ całej objętości naszej atmosfery; w stanie związanym zaś jest rozpowszechniony we wszystkich trzech królestwach: zwierząt, roślin i minerałów. W organizmach roślinnych i zwierzęcych azot stanowi jeden z najistotniejszych składników zarodni (plazmy), białka, nerwów, krwi, mięśni i t. p. Skutkiem rozkładu organizmów, ich wytworów i szczątków, azot wydziela się albo w stanie wolnym, przechodząc do powietrza, albo w stanie związanym (najczęściej jako amonjak i jego sole), przedostając się do ziemi; tu związki azotu przekształcają się na sole kwasu azotowego (patrz kwas azotowy). Takiego pochodzenia są prawdopodobnie olbrzymie pokłady azotanu sodowego, czyli saletry, w Chile i Peru.

Otrzymywanie. Skoro azot stanowi aż $\frac{1}{5}$ objętości atmosfery, to oczywista rzecz, że najpraktyczniej jest wydobywać go z powietrza, usuwając zeń pozostałe gazy, głównie zaś tlen. Skropliwszy powietrze, można oddzielić azot od tlenu, gdyż azot jest lotniejszy i wydziela się w stanie gazowym, tlen zaś pozostaje w stanie ciekłym. Tą metodą oddzielania azotu od tlenu posługuje się dzisiaj technika.

Na małą skalę azot wolny z powietrza otrzymamy w sposób następujący: W zamkniętym naczyniu, zawierającym powietrze, spalamy



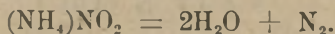
rys. 53.

kawałek fosforu, przez co wiążemy cały tlen i otrzymujemy pięciotlenek fosforu, który rozтворя się w wodzie. Jeżeli np. na miseczce porcelanowej, pływającej na wodzie, zapalimy kawałek fosforu i przykryjemy go kloszem (rys. 53), to po spaleniu fosforu, który zwiąże tlen, pod kloszem pozostanie azot, a na miejsce tlenu wejdzie odpowiednia ilość wody.

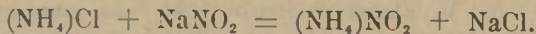
Często też azot otrzymujemy w ten sposób, że puszcza-

my powietrze przez rurę z rozpaloną miedzią; tlen łączy się z miedzią na tlenek miedzi, a wolny azot uchodzi nazewnątrz i może być zebrany do naczyń, ustawionych w wannie pneumatycznej.

Ponieważ, jak to już zaznaczyliśmy, powietrze obok azotu i tlenu zawiera jeszcze domieszki innych gazów, więc azot, otrzymany z niego w sposób powyższy, nigdy nie jest zupełnie czysty¹⁾. To też w celu posiadania azotu czystego uciekamy się do wydobywania tego gazu z jego związków. Azot najłatwiej otrzymać można z t. zw. azotynu amonowego $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$, który za ogrzaniem traci wodę kosztem swego wodoru i tlenu i daje azot:



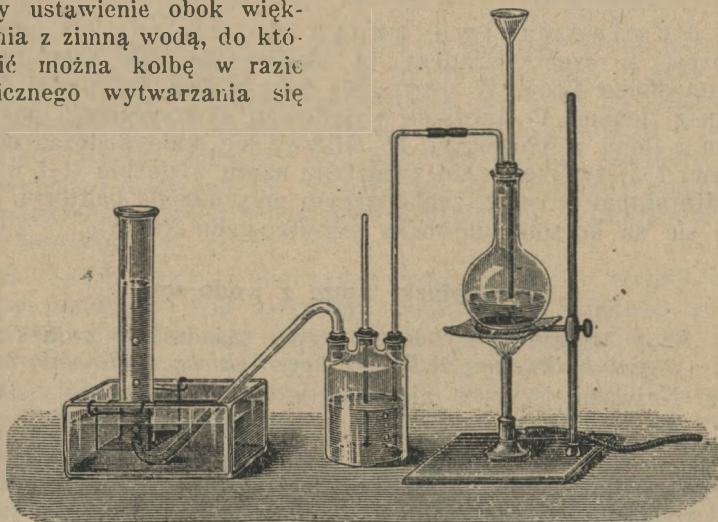
Zamiast gotowego azotynu amonowego można używać mieszaniny chlorku amonowego $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ i azotynu sodowego, gdyż sole te skutkiem reakcji podwójnej wymiany wydają azotyn amonowy i sól kuchenną:



Doświadczenie. Do kolby o pojemności 200 cm.³, zaopatrzonej w rurkę, odprowadzającą gaz do płóeczki (rys. 54) i w lejek, sięgający dna, wysypujemy 15 gr. azotynu sodowego (NaNO_2) i 12 gr. chlorku amonowego (NH_4Cl) . Mieszaninę polewamy 40 cm.³ wody i ostrożnie ogrzewamy.

¹⁾ 1 litr azotu z powietrza waży 1.2572 gr., natomiast 1 litr azotu, wydobytego z jego związków, waży 1.2507 gr.; w obu wypadkach gaz jest pod ciśnieniem 760 mm. i w 0°. Różnica ta nasuwała myśl, że azot z powietrza zawiera domieszkę jakiegoś gazu cięższego. Istotnie okazało się później, że różnicę tę powoduje obecność argonu.

Początkowo będzie się wydostawało powietrze, wkrótce jednak zacznie się wywiązywać azot, który, po przemyciu w płóćce, należy zebrać do cylindrów lub butelek. Ponieważ reakcji towarzyszy wydzielanie się ciepła, więc nie należy mieszaniny ogrzewać zbyt mocno, aby nie wywołać przez to gwałtownego przebiegu reakcji i pienienia się zawartości kolby. To też zalecamy ustawienie obok większego naczynia z zimną wodą, do którego wstawić można kolbę w razie zbyt energicznego wytwarzania się azotu



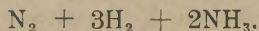
rys. 54.

Własności azotu. Azot w zwykłych warunkach jest gazem bezbarwnym, bezwonnym i pozbawionym smaku, cokolwiek lżejszym od powietrza (gęstość 0.967). 1 litr azotu w 0° i 760 mm. waży 1,25 gr. Poniżej — 146° i pod ciśnieniem koło 35 atm. azot jest cieczą, pod zwykłym ciśnieniem wrze w — 194°, w temperaturze zaś — 214° zastyga na masę krystaliczną. Częsteczka azotu składa się z 2 atomów.

Pod względem chemicznym azot posiada tę wybitną cechę, że wobec znacznej większości ciał zachowuje się obojętnie. Z pośród nielicznych ciał, z jakimi wiąże się bezpośrednio, a i to tylko w temperaturze wyższej, należy wymienić magnez, wapń, krzem, bor.

Wiemy już, że paląc się w powietrzu, ciała łączą się z jego tlenem, azot zaś nie bierze w tej reakcji żadnego udziału; odgrywa on poniekąd rolę rozpuszczalnika, podobnie jak woda, w której rozpuszczamy ciała, przeznaczone do reakcji. Ponieważ oddychanie jest tylko szczególnym wypadkiem utlenienia, więc proces ten nie może się odbywać w atmosferze czystego azotu. Zwierzęta, umieszczone w naczyniach z czystym azotem, wkrótce umierają. Śmierć następuje tu jednak nie skutkiem zatrucia azotem, gdyż gaz ten jest najzupełniej nieszkodliwy, lecz jedynie skutkiem braku tlenu, niezbędnego do utrzymania organizmu przy życiu. Stąd też powstała nazwa azotu, jako pierwiastka, nie sprzyjającego życiu (a — przeczenie, zotikos — podtrzymujący życie).

Powinowactwo azotu do wodoru w zwykłych warunkach nie ujawnia się zupełnie; pierwiastki te wiążą się dopiero pod wpływem wyładowań elektryczności, i to bardzo opornie, na amonjak:



Powinowactwo azotu do tlenu jest również nieznaczne, o czym świadczy ta okoliczność, że azot nie pali się w atmosferze tlenu. W przyrodzie znamy dwa przypadki łączenia się azotu z tlenem: 1) działanie wyładowań elektryczności na mieszaninę azotu i tlenu w powietrzu, co odbywa się stale podczas uderzeń piorunów; i 2) tworzenie się związków azotu z tlenem (też z powietrza) w naturalnym procesie, zachodzącym przy udziale bakterij, które znajdują się na korzonkach roślin motylkowych (fubin).

Związki azotu z wodorem.

Azot tworzy z wodorem trzy zasadnicze związki: *amonjak* NH_3 — gaz, *hydrazynę* N_2H_4 — ciecz i *kwaz azotowodorowy* N_2H — ciecz. Najważniejszym z nich i najgodniejszym uwagi jest amonjak.

AMONJAK NH_3 .

Gaz, gęstość 0,589 (powietrze = 1); sole jego znane były już w starożytności jako ciała, ulatniające się przy spalaniu nawozu bydłęcego. Związki te dla ich zewnętrznego podobieństwa do soli kamiennej, której pokłady znajdowały się w pobliżu świątyni Ammona w pustyni Libijskiej, nazwano *Sal ammoniacum*, stąd *amonjak*.

Występowanie. Amonjak występuje w stanie wolnym jako gaz i w stanie związanym w postaci t. zw. soli amonowych wszędzie tam, gdzie odbywa się rozkład substancji organicznej, zawierającej azot. Wyraźny zapach amonjaku czujemy np. w owczarniach. Przez ogrzewanie włosów, rogów, kopyt, kości i t. p. z wapnem można otrzymać amonjak. W nieznacznej ilości gaz ten znajduje się też w powietrzu.

Otrzymywanie. W celu wydobywania amonjaku technika oddawna posługuje się suchą destylacją węgla kamiennego. Mineral ten, jak wiadomo, powstał przez rozkład organizmów roślinnych i zawiera azot związany. Obecnie największej ilości amonjaku dostarczają gazownie, przerabiające węgiel na celu wytwarzania gazu świetlnego i koksu. Dawniej otrzymywano też amonjak przez suchą destylację odpadków zwierzęcych, np. nawozu, kopyt, krwi i t. p.; dzisiaj sposób ten ogólnie zarzucono, choć w niektórych miejscowościach bywa on jeszcze stosowany.

Amonjak powstaje też i bezpośrednio z wodoru i azotu, jeżeli wystawimy mieszaninę tych gazów na działanie wyładowań elektrycznych.

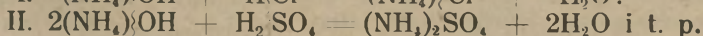
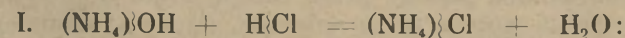
Reakcja ta pierwotnie miała znaczenie tylko teoretyczne. Obecnie przez dokładne jej zbadanie opracowano nową zupełnie metodę tech-

nieznego otrzymywania amonjaku z azotu i wodoru (Haber). Proces techniczny polega na tem, że mieszaninę $N_2 + 3H_2$ przepuszcza się pod ciśnieniem 100 atm. przez rurę, ogrzaną do 500° i zawierającą uran jako katalizator. Powstający amonjak skrapla się w innej części aparatu i wycofuje z obiegu; na jego zaś miejsce wpędza się do rury nową porcję azotu i wodoru.

Własności. Amonjak jest to bezbarwny gaz o charakterystycznym, ostrym zapachu; jest on prawie dwa razy lżejszy od powietrza (gęstość 0,589). Niewielkie ciśnienie, wywarne na amonjak w zwykłej temperaturze, sprowadza jego skroplenie: ciśnienie to w temperaturze $+10^\circ$ wynosi zaledwie $6\frac{1}{2}$ atmosfer. Można też skroplić amonjak przez samo oziębienie do temperatury -34° . Ciekły amonjak jest cieczą bezbarwną, wrzącą pod zwykłym ciśnieniem w temperaturze $-33,7^\circ$ C. i krzepnącą w -75° .

Amonjak rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo w zimnej wodzie; w temperaturze 0° pod zwykłym ciśnieniem 1 objętość wody rozpuszcza 1148 objętości tego gazu. Wodny roztwór amonjaku posiada ten sam ostry zapach co i gaz: odznacza się własnościami gryzącymi, ujawnia reakcję wyraźnie alkaliczną i jest zasadą. Roztwór taki nazywa się amonjakiem wodnym i znajduje obszerne zastosowanie w technice.

Ponieważ wszelkie zasady, jak mówiliśmy wyżej (por. str. 63), zawierają w swych cząsteczkach grupy wodorotlenowe (OH), więc, wnosząc z własności zasadowych wodnego amonjaku, należy przypuszczać, że i tu powstał związek, posiadający grupę powyższą; związkowi temu nadajemy wzór $(NH_4)OH = NH_3 + H_2O$ i nazywamy go *wodorotlenkiem amonowym*. Wodorotlenek amonowy $(NH_4)OH$ zawiera grupę *amonową* — NH_4 , albo *amon*, zachowujący się podobnie do metalu sodu lub potasu (Na, K). Wodorotlenek amonowy, jako zasada, daje z kwasami odpowiednie sole, zwane *solami amonowymi*.

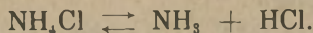


Według równania I powstaje z amonjaku wodnego (zawierającego NH_4OH) i kwasu solnego *chlorek amonowy*, albo *salmjak* NH_4Cl ; według równania II tworzy się podobnie siarczan amonowy $(NH_4)_2SO_4$. W obu tych związkach grupa amonowa NH_4 odgrywa zupełnie tę samą rolę, co np. sól w $NaCl$ i Na_2SO_4 . Z wyglądu również sole amonowe bardzo przypominają odpowiednie sole sodowe.

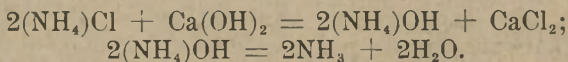
Doświadczenie. Do wodnego amonjaku dolewamy kwasu solnego do tąd, póki reakcja nie stanie się obojętną. Przy mieszaniu tych dwóch ciał zauważymy odrazu, iż u otworów naczyń tworzy się biały dym: jest to salmjak, powstający przez łączenie się gazowego amonjaku z kwasem solnym. Zbojętniony roztwór filtrujemy i parujemy, a po dość znacznem stężeniu dajemy mu ostygnąć: po jakimś czasie wydzieli się kryształy salmjaku.

Sole amonowe są to ciała krystaliczne, łatwo rozpuszczalne w wodzie; za ogrzaniem ulatniają się, ulegając rozkładowi na amo-

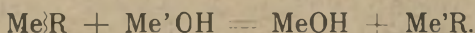
njak i kwas, które jednak w temperaturze niższej łączą się powrotnie na sól. Mamy tu więc znowu rozkład ciała na części składowe, które ze zmianą warunków mogą znowu utworzyć ciało pierwotne. Jest to *dysocjacja*. W zastosowaniu do soli amonowych przebieg dysocjacji wyrażamy w ten sposób:



Sole amonowe wydzielają też amonjak pod wpływem wielu zasad, jak np. wodorotlenek sodowy, potasowy lub wapniowy i t. p. W przypadku wodorotlenku wapniowego reakcja odbywa się według równania:

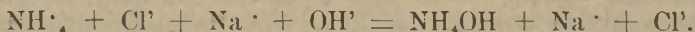


W reakcji powyższej mamy pierwszy przykład działania zasady na sól. Widzimy, że reakcja taka prowadzi do utworzenia się tej wolnej zasady, której sól użyliśmy do reakcji, i soli tej wolnej zasady, którą traktujemy pierwotną sól. Możemy więc powiedzieć, że *zasada może wypierać zasadę z jej soli według ogólnego wzoru:*



Jeżeli przyjrzymy się równaniu, to zauważymy, iż reakcja polega na tem, że reszta kwasowa i grupa wodorotlenowa zmieniają swe miejsca.

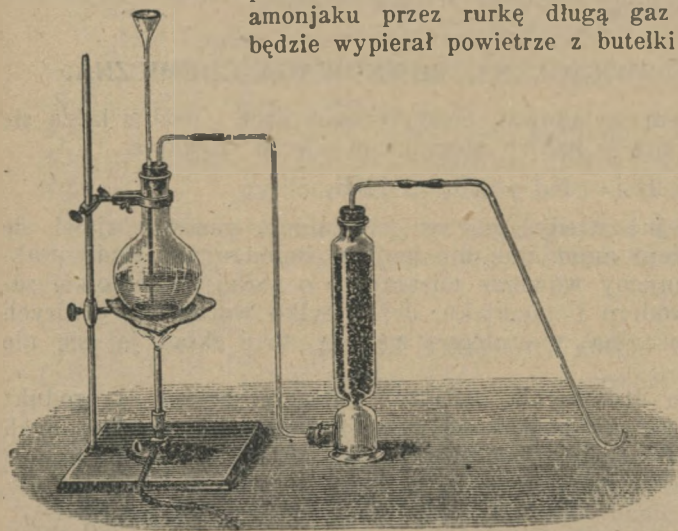
Z punktu widzenia teorii jonów wyjaśniamy tę reakcję podobnie, jak reakcję między solą a kwasem (str. 67). Jeżeli odbywa się ona w roztworze, to zasada bardziej zdysocjowana wypiera mniej zdysocjowaną, czyli:



Reakcja wypierania zasady przez zasadę może doprowadzić do całkowitego wyparcia zasady tylko wówczas, gdy przynajmniej jedno z ciał powstających wyróżnia się albo lotnością, albo nierozpuszczalnością. Ponieważ amonjak jest lotny, więc przy ogrzewaniu soli amonowych z wymienionemi zasadami można osiągnąć całkowite wyparcie tego związku.

Doświadczenie. Do kolby pojemności około $\frac{1}{4}$ litra wsypujemy 20 gr. salmjaku i tyleż wapna gaszonego, rozartego na proszek (zamiast wapna dogodniej jest użyć t. zw. wapna sodowanego, t. j. mieszaniny $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Na}(\text{OH})$). Do tej mieszaniny dolewamy tyle wody, aby powstała gęsta masa. Wtedy zamykamy kolbę korkiem z wysoką rurką, dochodzącą prawie do dna, i z rurką odprowadzającą, którą łączymy z płóćką Tiszchenki lub kolumną, wypełnioną wapnem sodowanym (rys. 55). (Dlaczego nie można suszyć amonjaku w płóćce z kwasem siarkowym?). Amonjaku nie można zbierać nad wodą, gdyż rozpuszcza się on w niej zbyt łatwo, dlatego też należałoby zbierać ten gaz nad rtęcią. Zamiast tego korzystamy z niewielkiej gęstości amonjaku i zbieramy go do butelek, wypełnionych powietrzem i posiadających korki z dwiema rurkami: dłuższą — sięgającą dna i krótszą — kończącą się tuż pod korkiem.

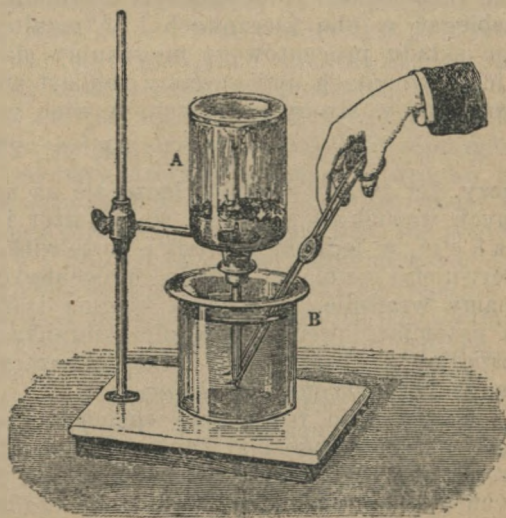
Butelkę odwracamy do góry dnem i umieszczamy w kłambie statywy, poczem długą jej rurkę łączymy z aparatem, wytwarzającym amonjak, a na krótką wkładamy rurkę wypełnioną wapnem sodowanym i mającą postać wskazaną na rys. 35. W miarę napływania amonjaku przez rurkę długą gaz ten, jako lżejszy, będzie wypierał powietrze z butelki ku dołowi i przez rurkę krótką na-
zewnątrz. Kiedy u wylotu rurki z wapnem sodowanym poczuje-
my zapach amonjaku, jest to oznaką, że butelka została już w znacznej mierze wypełnioną tym gazem.



rys. 55.

Butelkę A (rys. 56), wypełnioną tym gazem, zamykamy korkiem, posiadającym długą rurkę szklaną, zwężoną i otwartą z jedne-

go końca i zwężoną, lecz zalutowaną, z drugiego. Korek wkładamy do butelki, trzymanej do góry dnem tak, aby otwarty koniec znajdował się wewnątrz butelki, poczem umieszczamy ją nad naczyniem z wodą, zabarwioną lakmusem na czerwono, tak, jak to wskazuje rysunek. Teraz odłamujemy szczypcami pod wodą cienki koniec rurki i nalewamy na butelkę eteru. Dmuchając na eter, powodujemy jego szybkie ulatnianie się, skutkiem czego butelka oziębia się; ciśnienie amonjaku gazowego wewnątrz spada, a przewaga ciśnienia z zewnątrz wypycha wodę przez rurkę do butelki. Gdy pierwsza kropla wody dostanie się do wnętrza butelki, to natychmiast rozpuści się w niej taka

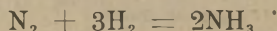


rys. 56.

ilość amonjaku, że ciśnienie wewnątrz spadnie, a skutkiem tego woda z zewnątrz pocznie tryskać przez rurkę w postaci fontanny, przybierając barwę niebieską. Zamiast rurki zalutowanej można użyć rurki otwartej, której kanał zamykamy małym koreczkiem. Unika się przez to odłamywania zwężonego końca.

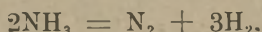
REAKCJA ODWRACALNA. RÓWNOWAGA CHEMICZNA.

Pod wpływem wyładowań elektrycznych azot i wodór łączą się w zwykłym ciśnieniu w bardzo nieznacznej mierze. Reakcja



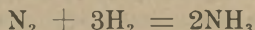
jakgdyby ustaje już wtedy, gdy w mieszaninie gazowej zjawi się bardzo mały procent amonjaku, nie mający żadnego znaczenia praktycznego. Otrzymujemy wówczas mieszaninę o stałej procentowej zawartości azotu, wodoru i amonjaku. Jeżeli tylko warunki, w których pozostaje ta mieszanina, nie ulegną zmianie, to i skład jej się nie zmieni.

Zupełnie ten sam wynik otrzymać możemy, biorąc za produkt wyjściowy amonjak NH_3 ; pod wpływem wyładowań elektrycznych ulega on rozkładowi, czyli *dysocjacji*:

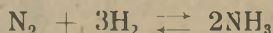


skutkiem czego powstaje mieszanina gazowa trzech ciał; jej skład procentowy jest zupełnie ten sam, co i w przypadku łączenia azotu i wodoru, a więc bardzo mało amonjaku, a wiele azotu i wodoru.

Widoczną jest rzeczą, że reakcja



może przebiegać i w odwrotnym kierunku. Takie reakcje, które mogą przebiegać w obu kierunkach i w rezultacie prowadzą do jednako-owego składu procentowego mieszaniny ciał, nazywamy *odwracalnemi*. W ich równaniach umieszczamy zamiast znaku równości dwie strzałki, skierowane w strony przeciwne. A więc symbol:



znaczy, że: 1) azot i wodór łączą się na amonjak, 2) amonjak w tych samych warunkach rozkłada się na azot i wodór. Jeżeli prędkość reakcji w jednym kierunku jest większa, niż w przeciwnym, to obserwujemy zmianę składu procentowego mieszaniny reagującej i mamy wrażenie, że reakcja biegnie tylko w jednym kierunku. Jeżeli natomiast prędkości w obu kierunkach są jednakowe, to skład mieszaniny się nie zmienia, reakcje pozornie nie odbywają się. Mamy wówczas *równowagę chemiczną*.

Każdy stan równowagi chemicznej jest nacechowany stałością składu procentowego ciał, biorących udział w reakcji. Jeżeli zmienimy warunki, to równowaga przesuwa się w tę lub tamtą stronę: skład procentowy się zmieni. W danym przypadku pod ciśnieniem 100 atm. i w temperaturze 500° równowaga ustala się w obecności uranu jako katalizatora stosunkowo szybko, przyczem zawartość amonjaku wzra-

sta do 10,8%. Jeżeli amonjak ten usuniemy z mieszaniny, to nowe ilości N_2 i $3H_2$ łączą się w celu podtrzymania zachwianej równowagi.

Związki azotu z tlenem i wodorem.

Azot tworzy następujące związki z tlenem:

N_2O podtlenek azotu,
 $(N_2O_2) = 2NO$ tlenek azotu,
 N_2O_3 trójtlenek azotu, albo bezwodnik kw. azotowego HNO_2 ,
 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ czterotlenek, względnie dwutlenek azotu,
 N_2O_5 pięciotlenek azotu, albo bezwodnik kw. azotowego HNO_3 .

Śród powyższych związków na szczególną uwagę zasługuje kwas azotowy, znany oddawna i odgrywający rolę bardzo doniosłą w technice i rolnictwie.

KWAS AZOTOWY HNO_3 .

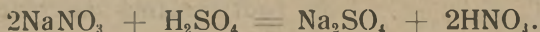
Ciecz, gęstość 1,53; punkt wrzenia 86° .

Występowanie. Wolny kwas azotowy tworzy się w niewielkiej ilości w powietrzu podczas burzy z azotu, tlenu i pary wodnej, głównie zaś spotykamy w przyrodzie jego sole, stanowiące niezbędną część składową gleby urodzajnej. Sole te, przeważnie sodowa, potasowa, wapniowa i amonowa, powstają skutkiem rozkładu materji organicznej, której azot ulega utlenieniu na kwas azotowy; ten zaś z metalami, obecnymi w ziemi w postaci różnych związków, tworzy sole, zwane azotanami. Naturalny ten proces utlenienia odbywa się przy udziale pewnych bakteryj i nazywa się *nitryfikacją*. Brak podobnych bakteryj czyni ziemię nieurodzajną, gdyż organizmy roślinne wogóle przyswajają sobie azot jedynie wówczas, gdy czerpią go w postaci azotanów (wyjątek stanowią rośliny motylkowe). Proces nitryfikacji odbywa się w przyrodzie stale, ciągle więc wytwarzają się ogromne ilości azotanów. Jeżelibyśmy jednak poddali analizie glebę, to przekonalibyśmy się, że procentowa zawartość tych soli jest nieznaczna. Przyczyny tego należy szukać w dwóch faktach: z jednej strony, rozwijające się organizmy roślinne wchłaniają bez przerwy azotany z ziemi; z drugiej znowu strony, azotany te są rozpuszczalne w wodzie, skutkiem czego opady atmosferyczne wypłukują je i przenoszą w inne miejsca. Na pograniczu trzech republik Peru, Chile i Boliwji, w pustej okolicy, gdzie deszcze są dość rzadkie, nagromadziły się znacznie większe pokłady azotanu sodowego, znanego w handlu pod nazwą saletry chilijskiej. Pokłady te posiadają tak znaczną grubość, że są obecnie prawie jedynymi najobfitszemi kopalniami saletry. Ponieważ z saletry otrzymujemy kwas azotowy, a z kwasu azotowego wytwarzamy wiele innych związków azotu, posiadających wielką wartość, więc saletra jest podstawowym materiałem przemysłu chemicznego.

Otrzymywanie. W przemyśle otrzymują kwas azotowy przez ogrzewanie saletry chilijskiej z kwasem siarkowym. Kwas azotowy powstaje tu według równania:



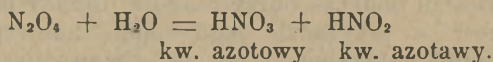
W temperaturze wyższej przebieg reakcji jest następujący:



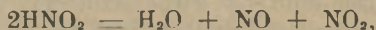
W reakcji tej mamy przykład działania kwasu na sól. Chodzi tu o wypieranie kwasu przez kwas. Zgodnie z tem, cośmy o tej reakcji powiedzieli na str. 72, należałoby raczej spodziewać się, że kwas siarkowy, jako słabiej zdysocjowany, powinien ulegać wyparciu przez kwas azotowy. Tymczasem rzecz się ma inaczej. Przebieg podobnych reakcyj uwarunkowany jest niejednakową lotnością obu kwasów, jak w tym razie kw. siarkowego i azotowego: kwas lotniejszy (HNO_3) zostaje wyparty przez kwas mniej lotny (H_2SO_4)¹⁾.

Ostatniemi czasy zaczęto wyrabiać kwas azotowy na wielką skalę z azotu i tlenu przy udziale wyładowań elektrycznych.

W tym celu z pomocą wielkiego elektromagnesu rozpuszcza się łuk lampy prądu zmiennego na szeroką tarczę ognistą. Przez tę tarczę, której średnica wynosi koło 2 metrów, przepędza się prąd powietrza. Wówczas powstaje koło 2% tlenku azotu NO , ten zaś wiąże się w dalszym ciągu w chłodnym powietrzu z tlenem powietrza na NO_2 , względnie N_2O_4 . W dalszym ciągu przebieg reakcji jest następujący:



Kwas azotawy przy stężeniu roztworu rozkłada się:

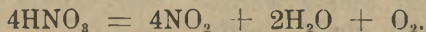


NO daje z tlenem powietrza NO_2 , a więc znowu N_2O_4 reaguje z wodą, jak wyżej aż do całkowitego połączenia związków azotu na kwas azotowy.

Własności. W stanie zupełnie czystym kwas azotowy ma postać cieczy bezbarwnej o zapachu ostrym i przenikliwym. Kwas azotowy posiada gęstość 1,53; wrze w 86° i zastyga na masę krystaliczną w -47° . W wodzie kw. azotowy rozpuszcza się we wszystkich stóskach, tworząc roztwory mniej lub więcej rozcieńczone. Kwas azotowy należy do kwasów mocnych, dysocjuje się na jony łatwo: w $\frac{1}{10}$ normalnym roztworze koło 90% kwasu azotowego ulega dysocjacji.

Stężony roztwór kwasu azotowego ulatnia się i, przyciągając wilgoć powietrza, powoduje tworzenie się dymów, dlatego też nosi miano *dymiącego* kwasu azotowego.

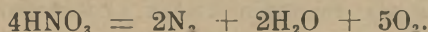
Kwas azotowy należy do związków nietrwałych, ulega bowiem częściowemu rozkładowi już pod wpływem światła. Wystawiony na działanie promieni słonecznych, kwas azotowy przybiera zabarwienie żółte, nawet dość ciemne, skutkiem tego, że przy rozkładzie powstaje gaz brunatny — dwutlenek NO_2 :



Całkowity zaś rozkład kwasu azotowego można sprowadzić przez odpowiednie podniesienie temperatury: para kwasu azotowego,

¹⁾ Porównaj ustęp o solach amonowych.

przechodząc przez rozżarzone rury porcelanowe, rozkłada się na azot, wodę i tlen:



Równania powyższe wskazują, że kwas azotowy, oddający tak łatwo swój tlen, musi posiadać własności utleniające. Siarkę można utlenić zapomocą kwasu azotowego na SO_3 , względnie kwas H_2SO_4 ; fosfor utlenia się na kwas fosforowy. Niektóre ciała organiczne, zawierające węgiel, utleniają się pod wpływem kwasu azotowego bardzo energicznie, niekiedy nawet utlenieniu temu towarzyszy zjawisko świetlne. Inne znowu związki węglowe, posiadające w cząsteczce jedną lub kilka grup wodorotlenowych, reagują z kwasem azotowym podobnie jak zasady, skutkiem czego powstaje woda i związek, zawierający w cząsteczce jedną lub kilka reszt kwasowych NO_3 . Śród tych związków odnajdujemy wiele wybuchowych, jak na przykład *nitrogliceryna* (*dynamit*), wyrabiana z gliceryny i kwasu azotowego, i *nitroceluloza*, albo *bawełna strzelnicza* (proch bezdymny), wyrabiana z bawełny (waty) i kwasu azotowego.

Doświadczenie. Trzecią część szerokiej probówki napelniamy stężonym (dymiącym) kwasem azotowym. Probówkę przytwierdzamy u statywy, jak to wskazuje rysunek 57, podstawiając jednocześnie pod nią szeroką zlewkę, aby na wypadek pęknięcia naczynia kwas nie rozlał się na stół lub na ubranie. Długi węgielek drzewny rozpalamy do czerwoności na jednym końcu i, trzymając go za drugi szczypcami, zanurzamy do płynu. Węgielek żarzy się jasno i nadal, spalając się kosztem tlenu kw. azotowego. (Nie należy żarzącym się węgielkiem dotykać szkła probówki, aby nie spowodować jej pęknięcia).



rys. 57.

Zachowanie się kwasu azotowego względem metali.

Względem większości metali kwas azotowy zachowuje się, podobnie jak inne kwasy, w ten sposób, że daje z niemi sole, zwane *azotanami*. Sam przebieg reakcji między kwasem azotowym i metalem jest jednak w większości wypadków pozornie odmienny od przebiegu reakcji między metalami i innymi kwasami, np. kwasem solnym. Odmiennność ta polega na tem, że zamiast wodoru, wypieranego przez metal, z mieszaniny wydostają się inne gazy: tlenki azotu, azot, a czasami nawet powstaje amonjak. Pochodzi to stąd, że wodór *in statu nascendi* odtlenia łatwo kwas azotowy. Przy roztwarzaniu się miedzi, rtęci lub srebra powstaje tlenek azotu NO , który z tlenem powietrza wiąże się na brunatny

dwutlenek NO_2 , przy roztwarzaniu żelaza lub cynku wydobywa się podtlenek azotu N_2O , a nawet amonjak. Metale szlachetne, np. złoto lub platyna, nie ulegają działaniu kwasu azotowego.

Doświadczenie. Do probówek nalewamy po 2 cm.³ stężonego kwasu azotowego i po 1 cm.³ wody; kolejno do każdej probówki wrzucamy kawałek cynku, kawałek żelaza, kawałek drutu miedzianego, kropelkę rtęci i kawałek ołowiu. W każdym poszczególnym wypadku obserwujemy przebieg reakcji, szukając jej objaśnienia powyżej. Otrzymane roztwory można rozcieńczyć wodą, przesączyć i odparować na parowniczkach w celu otrzymania krystalicznych azotanów wymienionych metali.

Sole kwasu azotowego. Śród soli kwasu azotowego najpospolitsze są dwie saletry: sodowa NaNO_3 i potasowa KNO_3 , oraz sól srebrowa AgNO_3 , czyli lapis.

POWIETRZE.

Gęstość 0,001293; do końca XVIII wieku uważano powietrze za ciało proste, dopiero Lavoisier dowiódł, że jest to mieszanina (właściwie roztwór) gazów, głównie azotu i tlenu. Później znaleziono w powietrzu inne części składowe.

Powietrze otacza kulę ziemską, tworząc atmosferę (atmos = oddech i sfajra = kula), której granic nie znamy. Gęstość powietrza w górnych strefach jest mniejsza, niż w dolnych; na wysokości 5500 metrów np. litr powietrza ma masę prawie dwa razy mniejszą, niż nad powierzchnią morza. Pochodzi to stąd, że powietrze, jak każde ciało, posiada własny ciężar, przez co ciśnie na warstwy, leżące niżej. Ponieważ zaś gazy są bardzo ściśliwe, więc objętość powietrza, ulegającego parciu z góry, zmniejsza się, a gęstość jego wzrasta. Ciśnienie, które powietrze wywiera swym ciężarem na powierzchnię ziemi, lub jakiegokolwiek przedmiotu, znajdującego się w atmosferze, nazywamy *ciśnieniem atmosferycznem*. Zazwyczaj podajemy ciśnienie atmosferyczne w jednostkach długości, wskazujących wysokość słupa rtęci, którego ciśnienie hydrostatyczne zrównoważyłoby może ciśnienie słupa powietrza o wysokości, sięgającej krańców atmosfery. Do tych pomiarów używamy barometrów.

Własności powietrza. Powietrze tworzy roztwór gazów, którego gęstość w 0° i pod ciśnieniem 760 mm. wynosi 0,0012931. 1 litr powietrza waży (0° i 760 mm.) 1,2931 gr., jest więc ono 773 razy lżejsze od wody, a 14,4 razy cięższe od wodoru.

Skład powietrza. W skład powietrza wchodzi następujące gazy: azot, tlen, dwutlenek węgla, gazy szlachetne (argon, hel, krypton, ksenon i neon), para wodna, amonjak, wodór i ozon. Oprócz tych części składowych, znajdujących się w powietrzu zawsze, mamy niekiedy jeszcze przypadkowe domieszki ciał lotnych, które mogą powstawać skutkiem jakichś zjawisk chemicznych; domieszki te jednak nie stanowią istotnych części składowych. Z pośród wymienionych ciał, tworzących powietrze, najważniejszymi są: tlen, azot, dwutlenek węgla i para wodna.

W 100 litrach powietrza znajduje się przeciętnie:

78,35 litra azotu wraz z argonem, którego zawartość nie przewyższa 0,9 %,
 20,77 „ tlenu,
 0,84 „ pary wodnej,
 0,04 „ dwutlenku węgla.

Z powyższego widzimy, że w powietrzu przeważną część tworzą azot i tlen: pierwszy z nich stanowi prawie $\frac{1}{5}$ całej objętości, drugi przeszło $\frac{1}{5}$. Natomiast zawartość pary wodnej i dwutlenku węgla jest bardzo mała, a innych gazów, wymienionych wyżej, jeszcze mniejsza. Dość powiedzieć, że w 600 m³ powietrza stwierdzono zaledwie 4 cm³ ksenonu.

Obecność azotu i tlenu w powietrzu możemy wykazać zapomocą następujących doświadczeń.

Doświadczenie. Na środku sporego naczynia (szerokość przynajmniej 25 cm., a wysokość około 10 cm.), wypełnionego do $\frac{1}{3}$ swej wysokości wodą, umieszczamy płaski szeroki korek (średnica 4—5 cm., grubość 1—1,5 cm.), na którego wierzchu przytwierdzamy porcelanową pokrywę od tygielka lub małą miseczkę, używaną do farb. Na zewnętrznej stronie naczynia z wodą nalepiamy kartkę, wskazującą wysokość poziomu wody, poczem kładziemy na pływającym naczynku kawałeczek żółtego fosforu wielkości ziarnka pszenicy (rys. 53) i natychmiast wstawiamy do naczynia z wodą klosz pojemności około 1½ litra, posiadający u góry otwór, którego jednak nie zatykamy korkiem, aby dać wolne ujście powietrzu. Po ustawieniu klosza dotykamy fosforu rozgrzaną laseczką szklaną, wsuwając ją przez górny otwór. Kiedy fosfor się zapali, wyjmujemy bagietkę i otwór zatykamy dobrym korkiem. Po spaleniu się fosforu i roztworzeniu się pięciotlenku w wodzie zauważymy, że woda pod kloszem podniosła się nieco; dolewamy do naczynia zewnętrznego tyle wody, aby była na tym samym poziomie, co i pod kloszem, i porównujemy pierwotną objętość powietrza, wskazaną papierkiem z obecną objętością ciał gazowych, znajdujących się pod kloszem. Łatwo można zauważyć, że z powietrza ubyla prawie $\frac{1}{5}$ część: stanowił ją tlen, który związał się z fosforem. Wyjmujemy teraz korek z otworu klosza i wsuwamy doń płonącą drzazgę; gasnie ona natychmiast, gdyż pod kloszem nie ma już tlenu, pozostał zaś głównie azot z domieszkami innych gazów.

GAZY SZLACHETNE.

Grupę gazów szlachetnych stanowią następujące pierwiastki gazowe: hel He, neon Ne, argon Ar, krypton Kr i ksenon X. Gazy te otrzymały nazwę szlachetnych, ponieważ do tych czas nie wykryto ani jednego ich związku z innymi pierwiastkami: są więc one odporne na działanie innych ciał, podobnie jak i metale, zwane szlachetnymi, które w porównaniu z innymi metalami ulegają działaniu czynników chemicznych bardzo trudno. Śród gazów szlachetnych tylko hel i argon występują w stosunkowo większych ilościach, pozostałe zaś stanowią nieznaczne domieszki powietrza. Cząsteczki gazów szlachetnych są jednoatomowe.

Hel He (4) znajduje się w rozżarzonej masie gazowej, otaczającej słońce, poza tem w powietrzu i w kilku minerałach (przeważnie pochodzenia skandynawskiego), skąd można go otrzymać w większej ilości. Gaz ten jest tylko dwa razy cięższy od wodoru. Nazwa helu pochodzi od greckiego słowa helios = słońce, ponieważ pierwiastek ten najpierw wykryto na słońcu. Hel skrapla się koło -270° .

W Teksas zbudowano fabrykę produkującą około 1000 m³ dziennie helu z gazu ziemnego; napełniają nim statki napowietrzne już od 1921 roku.

Argon A (39,9) stanowi 0,94% objętości całej atmosfery, można więc powiedzieć, że ciało to nie należy do rzadkich. Poza tem gaz ten występuje w wielu źródłach. Nazwano go argonem od greckiego słowa argos = leniwy, opieszaly, chcąc w tej nazwie scharakteryzować niezdolność argonu do wiązania się z innymi pierwiastkami. Argon znany jest też w stanie ciekłym; jest to ciecz o punkcie wrzenia -187° .

Neon Ne (20), krypton Kr (83) i ksenon X (130) występują tylko w nieznacznych ilościach w atmosferze; 1 objętość ksenonu można wyosobnić z 150 milionów objętości powietrza (str. 87).

V. GRUPA CHLORU.

Śród pierwiastków można znaleźć takie, które mają własności pokrewne. Pierwiastki takie łączymy w grupy i w tem zestawieniu omawiamy ich własności.

Grupę chloru składają cztery pierwiastki, zwane *chlorowcami*: fluor, chlor, brom i jod; noszą one też miano *haloidów*, ponieważ posiadają zdolność bezpośredniego łączenia się z metalami na sole (greckie hals = sól).

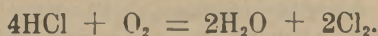
CHLOR. Cl 35,46.

Gaz; gęstość 2,49 (powietrze = 1). Wykryty przez Scheelego w r. 1774.

Występowanie. Chlor występuje w przyrodzie tylko w stanie związanym. Z niektórymi metalami tworzy minerały, należące do bardzo rozpowszechnionych, np. sól kamienną NaCl (chlorek sodowy), sylwin KCl (chlorek potasowy), karnalit KCl. MgCl₂. 6H₂O (chlorek potasowy i chlorek magnezowy + woda krystalizacyjna) i wiele innych. Woda morska zawiera w swych solach przeszło 2% tego pierwiastka.

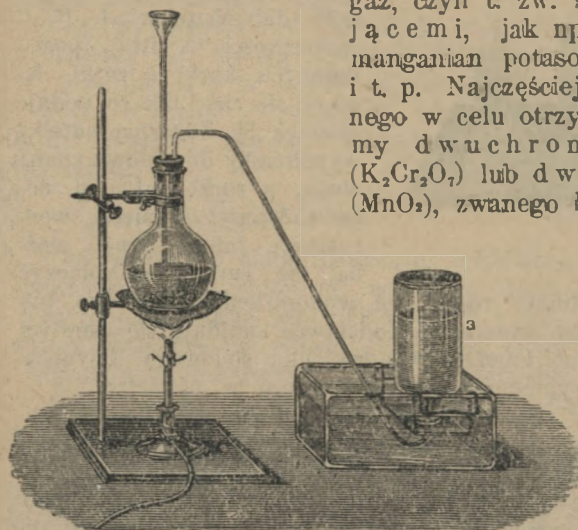
Otrzymywanie. Chlor otrzymujemy przeważnie z kwasu solnego, który jest wodnym roztworem związku wodoru z chlorem HCl, zwanego chlorowodem i mającego postać gazową. Chcąc uwolnić chlor ze związku HCl, musimy usunąć dotąd wodór, czyli utlenić (str. 52) chlorowódor. Reakcję powyższą można wykonać, poddając mieszaninę chlorowodoru i tlenu działaniu wysokiej temperatury, puszczając np. tę mieszaninę przez wieże, wypełnione rozpalonemi do 400° ce-

głami porowatemi lub pumeksem. Wówczas odbywa się następująca reakcja:



Reakcja przebiega korzystniej w obecności siarczanu miedziowego jako katalizatora.

Można wywołać tę samą reakcję w temperaturze znacznie niższej, posługując się zamiast tlenu wolnego ciałami, wydzielającymi ten gaz, czyli t. zw. środkami utleniaczemi, jak np. chloran potasowy, nadmanganian potasowy, dwutlenek manganu i t. p. Najczęściej do utlenienia kwasu solnego w celu otrzymania żeń chloru używamy dwuchromianu potasowego ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) lub dwutlenku manganu (MnO_2), zwanego braunsztynem.



rys. 58.

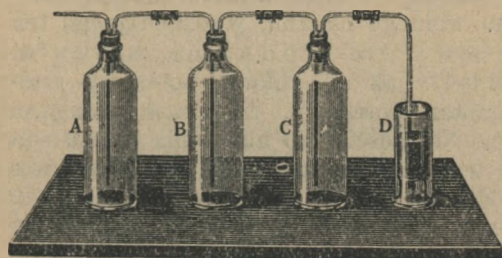
Doświadczenie. Do probówki kładziemy kilkanaście kawałków dwutlenku manganu wielkości ziarnka grochu i nalewamy stężonego kwasu solnego do $\frac{1}{3}$ objętości probówki. Poczem zamykamy ją korkiem z rurką, zgiętą dwa razy pod kątem prostym. Koniec rurki zanurzamy do buteleczki zawierającej 50 cm.³ wody. Teraz ogrzewamy próbkę

ostrożnie nad niewielkim płomieniem. Wkrótce zacznie się wywiązywać gaz o barwie żółto-zielonej; częściowo będzie się on rozpuszczał w wodzie, częściowo zaś będzie się ulatniał. Jest to właśnie chlor, otrzymany zaś wodny roztwór nazywa się wodą chlorową. Doświadczenie należy wykonywać na świeżem powietrzu lub w miejscu przewiewnem, aby nie oddychać tym gazem szkodliwym.

Chcąc otrzymać większą ilość chloru, do kolby o pojemności $\frac{1}{3}$ litra wkładamy ostrożnie kawałki dwutlenku manganu wielkości małego orzecha laskowego i zalewamy je stężonym kwasem HCl (rys. 58). Kolbę zamykamy korkiem z rurką bezpieczeństwa, zakończoną lejkiem; w tym samym korku musi być umieszczona druga rurka, odprowadzająca gaz do butelki *a*. Lepiej jest, gdy rurka nie jest jednolita, lecz składa się z dwóch kawałków, złączonych w górnej poziomej części zapomocą rurki kauczukowej¹⁾. Ponieważ chlor rozpuszcza się w wodzie zimnej dość łatwo, więc do wanny należy nalać wody ciepłej, dobrze jest też dodać trochę soli kuchennej.

¹⁾ Chlor działa na kauczuk w sposób niszczący, dlatego też przy łączeniu części aparatów, przeznaczonych do doświadczeń nad chlorem, należy unikać zbyt długich przewodów kauczukowych, przysuwając końce rurek szklanych jak najbliżej.

Każde naczynie, do którego zebraliśmy chlor, powinno być starannie zakorkowane i odstawione w takie miejsce, aby ślady tego gazu nie dawały się uczuwać. Jeżeli do doświadczeń naszych oprócz chloru wilgotnego potrzebujemy jeszcze chloru suchego, to po wypełnieniu jednego naczynia chlorem wilgotnym przerywamy ogrzewanie, usuwając palnik. Następnie do rurki, odprowadzającej gaz, dołączamy zamiast rurki skierowanej do



rys. 59.

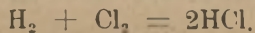
wanny, płótkę z kwasem siarkowym; za nią zaś ustawiamy szereg (5) suchych kolb lub butelek *A, B, C* (pojemności $\frac{1}{4}$ litra), posiadających korki i rurki, łączące się tak, jak to podaje rysunek 59. Ostatnią butelkę wypełniamy do połowy zimną wodą, a rurkę od niej odprowadzamy do pieca, wentylatora, lub za okno; można też rurkę tę połączyć

z płótką Tiszchenki, wypełnioną roztworem wodorotlenku sodowego, lub zanurzyć ją do naczynia *D*, w którym na podstawie znajduje się warstwa wapna, zwilżonego wodą, lub kawałki wodorotlenku sodowego. Czynimy to w tym celu, aby nie wypuszczać wolnego chloru w powietrze. Kiedy teraz zaczniemy znów ogrzewać kolbę z MnO_2 i HCl , to wysuszony w płócce chlor będzie przechodził do pierwszej butelki i jako cięższy, będzie się zbierał na dnie, wypierając stopniowo powietrze do następnych naczyń, wreszcie nazewnątrż. Gdy pierwsza butelka wypełni się chlorem, gaz ten będzie przechodził do następnej i t. d., wkońcu po wypełnieniu przedostatniej butelki chlor zacznie nasycać wodę ostatniej. Od tej chwili czekamy jeszcze tak długo, dopóki nad wodą w ostatniej butelce nie zbierze się żółty gaz. Wtedy usuwamy palnik i natychmiast odejmujemy butelkę z wodą, korkując ją starannie; to samo robimy z butelkami, wypełnionemi chlorem.

Własności. Chlor jest gazem 2,49 razy cięższym od powietrza; 1 litr chloru waży w zwykłych warunkach 3,2 gr. Chlor posiada zapach ostry, niemiły i ma barwę żółto-zieloną; stąd powstała jego nazwa (grec. chloros = żółto-zielony). Ostudzony do -34° , gaz ten skrapla się pod ciśnieniem 1 atm. w postaci cieczy żółtawej, która w -102° zastyga na masę krystaliczną.

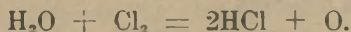
Dzięki znacznemu ciężarowi właściwemu, chlor opada zawsze na dno naczynia, wypierając z nich powietrze. 1 cm^3 wody pochłania w zwykłych warunkach 2 cm^3 chloru; wodny roztwór zwie się *wodą chlorową*. Pod względem chemicznym chlor posiada ogromne powinowactwo do wielu ciał. Tem się tłumaczy brak wolnego chloru w przyrodzie.

Powinowactwo chloru do wodoru jest tak wielkie, że gazy te łączą się z sobą już w zwykłej temperaturze, jeżeli mieszaninę ich wystawimy na działanie promieni słonecznych. Wówczas zachodzi wybuch i powstaje chlorowódor gazowy:

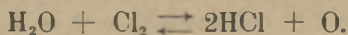


Chlorowódór tworzy się również, jeżeli płomień palącego się wodoru zanurzymy do naczynia z chlorem (rys. 60).

Powinowactwo chloru do wodoru oznacza się także w wodzie chlorowej: chlor odbiera częściowo od wody wodór, pozostawiając tlen:



Reakcja ta zachodzi prędzej, jeżeli wodę chlorową wystawimy na działanie promieni słonecznych, nie dobiega jednak do końca, gdyż produkty jej w miarę zwiększania się ich ilości wydają z powrotem Cl_2 i H_2O . To też słuszniej napisać powyższą reakcję w równaniu:



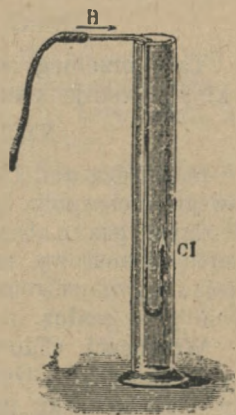
Doświadczenie. Małą flaszkę, wypełnioną całkowicie wodą chlorową, wkładamy dnem do góry do niewielkiej szklanki z wodą, i wystawiamy na słońce (za oknem). W górnej części flaszki zaczyna się zbierać powoli gaz bezbarwny; jest to właśnie tlen. Po kilku dniach woda traci częściowo zapach chloru i przybiera smak kwaśny skutkiem obecności kwasu solnego.

Tlen, wywiązujący się stale w wodzie chlorowej, nadaje jej bardzo wyraźną zdolność utleniania. Woda chlorowa niszczy (utlenia) barwniki roślinne i zwierzęce, zamieniając je na ciała bezbarwne. Na tem polega bielenie różnych substancyj pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Doświadczenie. Do jednej kolbki wrzucamy listki czerwonej róży i kilka fiołków, do drugiej nalewamy trochę roztworu indyga. Po dodaniu wody chlorowej do tych kolbek niknie zabarwienie kwiatów i indyga.

Ze wszystkimi metalami chlor łączy się już w zwykłej temperaturze, czasami nawet z tak znacznym wydzielaniem się ciepła, że reakcji towarzyszy zjawisko świetlne. Ciała, powstające przez złączenie się chloru z metalami, zwą się *chlorkami*; są to sole kwasu solnego. Sód wiąże się z chlorem na chlorek sodowy, czyli sól kuchenną NaCl , złoto roztwarza się w wodzie chlorowej, wydając chlorek złota.

Chlor łączy się też bezpośrednio z niektórymi metaloidami.



rys 60.

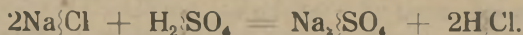
CHLOROWODÓR HCl .

Gaz, gęstość 1,269 (powietrze = 1).

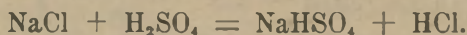
Występowanie. W naturze chlorowódór występuje w mieszaninie gazów, wydobywających się z wulkanów czynnych; poza tem drobne ilości tego związku znajdują się w soku żołądkowym ludzi i zwierząt (kwas solny).

Otrzymywanie. Na str. 90 podaliśmy już jeden sposób otrzymywania chlorowodoru: jest to prosta synteza z wodoru i chloru.

Sposób ten nie jest jednak ani dogodnym, ani tanim. Dlatego też uciekamy się zawsze do działania kwasu siarkowego na sól kuchenną (por. str. 84):



Taki przebieg ma reakcja w temp. wyższej. Natomiast w temp. zwykłej powstaje kwaśny siarczan sodowy:

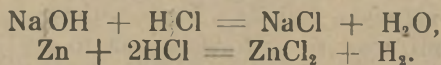


Doświadczenie. Do próbówki, zawierającej trochę tłuczonego chlorku sodowego, dolewamy kwasu siarkowego. Mieszanina zaczyna się burzyć, wydzielając gaz o bardzo ostrym zapachu, barwiący wilgotny niebieski papierek lakmusowy na czerwono. Gaz ten jest chlorowodorem. Stykając się z wilgotnem powietrzem, chlorowódór dymi, przyciągając chciwie parę wodną.

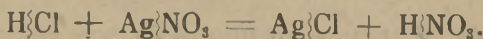
Własności. Chlorowódór jest to gaz bezbarwny o zapachu ostrym, duszącym. Gęstość 1,27. 1 litr chlorowodoru w 0° i 760 mm. waży 1,65 gr. Gaz ten rozpuszcza się bardzo łatwo. w wodzie: 1 cm.³ wody w zwykłych warunkach może pochłonąć około 500 cm.³ chlorowodoru.

Kwas solny. Wodny roztwór chlorowodoru nazywamy kwasem solnym. Kwas solny na dużą skalę wyrabiają fabryki, ogrzewając mieszaninę soli kuchennej i kw. siarkowego w retortach kamiennych lub z żelaza lanego. Kwas solny stężony jest nasycenym roztworem chlorowodoru w wodzie. Gaz ten wydobywa się częściowo ze stężonego kwasu solnego i przyciąga wilgoć z powietrza, co powoduje tworzenie się białych dymów. Dlatego też stężony kwas solny nazywa się także *dymiącym*. Zawiera on wtedy w 100 jedn. cięż. roztworu mniej więcej 40 jedn. cięż. chlorowodoru i ma gęstość 1,19.

Kwas solny jest jednym z najczęściej używanych kwasów, posiada on wszystkie cechy kwasu mocnego. W $\frac{1}{10}$ normalnym roztworze HCl mamy 90% chlorowodoru zdysocjowanego na jony H⁺ i Cl⁻. Kwas solny, reagując z zasadami i metalami, daje sole zwane *chlorkami*, np. chlorek sodowy, chlorek cynkowy:



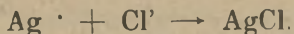
Odczynnik na kwas solny i jego sole. Rozpuśćmy w 50 cm. wody kroplę stężonego kwasu solnego lub małeńki kryształ chlorku sodowego i dolejmy trochę roztworu lapisu, który jest solą srebrów kwasu azotowego (HNO₃) i posiada wzór AgNO₃ (str. 86). W jedną chwilę zawartość naczynia zmętnieje wskutek utworzenia się osadu. Osad ten jest chlorkiem srebrowym:



Chlorek srebra na świetle nabiera barwy fioletowej, poczem zupełnie ciemnieje; w kwasach HNO₃ i HCl nie rozpuszcza się, natomiast rozтворя się w NH₃.

Moglibyśmy kroplę kwasu solnego lub kryształek jakiegokolwiek chlorku rozpuścić w większej ilości wody, a pomimo to za dodaniem

lapisu zmętnienie byłoby bardzo wyraźne. Reakcja ta odbywa się przy zetknięciu z lapsem kwasu solnego lub chlorków, t. j. wogóle wszystkich ciał, dających w wodzie jon chloru:



Ciała, które w reakcji powodują tworzenie się znamiennych osadów lub dają pewne zabarwienie, nazywają się *odczynnikami*. Sól srebrowa jest więc odczynnikiem na anjon Cl' ; odwrotnie, kwas solny i chlorki są odczynnikami na katjon $\text{Ag} \cdot$.

Woda królewska. Miąno wody królewskiej otrzymała mieszanina 3 objętości kwasu solnego i 1 objętości kwasu azotowego, ponieważ posiada ona zdolność roztopiania złota — metalu, zwanego dawniej „królem metali“. Złoto, którego nie roztopia ani kwas solny, ani kwas azotowy, ulega działaniu wody królewskiej dlatego, że zawiera ona wolny chlor, powstający z utlenienia kwasu solnego przez kwas azotowy.

Związki chloru z tlenem i kwasy tlenowe chloru.

Chlor ujawnia bardzo nieznaczne powinowactwo do tlenu; łączy się też z nim tylko na drodze pośredniej. Obok związków chloru z tlenem, zupełnie nie zawierających wodoru, znane są cztery kwasy, różniące się od siebie tylko zawartością tlenu:

HClO kw. *podchloraowy*,

HClO_2 kw. *chloraowy*,

HClO_3 kw. *chlorowy*,

HClO_4 kw. *nadchloraowy*.

Wszystkie związki chloru i tlenu, zarówno, jak pochodzące od nich kwasy i sole, są nietrwałe i ulegają rozkładowi, oddając swój tlen; posiadają więc własności utleniające. Śród powyższych związków na uwagę zasługują kwasy: podchloraowy HClO i chloraowy HClO_2 , a właściwie następujące ich sole: podchloryn sodowy NaClO , którego wodny roztwór, zawierający też NaCl , używa się do bielenia pod nazwą *wody Labarraque'a* podchloryn potasowy, którego wodny roztwór, zawierający też KCl , znany jest jako *woda Javelle'a*; podchloryn wapniowy $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, zwany też *wapnem bielącym*, albo *chlorkiem* w mowie potocznej, zawiera CaCl_2 ; i chloran potasowy KClO_3 , zwany solą Berthollet'a (ob. tlen). Sól ta znajduje szerokie zastosowanie przy wyrobie zapalek, materij wybuchowych i ogni sztucznych.

BROM Br 79,92.

Ciecz; gęstość 3,187 (woda = 1); wykryty został w roku 1826 przez Balard'a w solach wody morskiej.

Występowanie. Brom jest mniej rozpowszechniony w przyrodzie, niż chlor, i nigdzie nie występuje w większych ilościach. Towarzyszy zazwyczaj chlorowi i podobnie jak on, nie istnieje w stanie wolnym,

lecz zawsze w związkach z metalami w postaci t. zw. *bromków*. Znaczne pokłady bromków znajdują się w Niemczech koło Stasfurtu w Saksonji, gdzie przykrywają sól kamienną.

Otrzymywanie. Sposoby otrzymywania bromu są zupełnie podobne do sposobów otrzymywania chloru. I tu utlenieniu poddajemy bromowodór HBr , który w wodnym roztworze zwie się kwasem bromowodorowym. Zamiast jednak gotowego kwasu bromowodorowego używa się bromek sodowy lub potasowy, kwas siarkowy i dwutlenek manganu. Przez działanie kwasu siarkowego na bromek sodowy otrzymujemy HBr , ten zaś utlenia się dwutlenkiem manganu na brom.

Doświadczenie. Rozcieramy $\frac{1}{2}$ gr. bromku potasowego i $\frac{1}{2}$ gr. dwutlenku manganu, mieszaninę wysypujemy do probówki i dodajemy trochę stężonego kwasu siarkowego. Już na zimno, a znacznie szybciej za ogrzaniem, pocznie się wydobywać para brązowa: jest to para bromu. Po skończonym doświadczeniu, które należy wykonać w miejscu przewiewnym, probówkę natychmiast myjemy, aby nie zatrwać powietrza szkodliwą parą bromu. W technice wydobywają brom z bromku magnezowego MgBr_2 lub z bromku sodowego NaBr , działając na nie chlorem. Można go też otrzymać drogą elektrolizy tych soli.

Własności. W zwykłych warunkach brom ma postać cieczy czerwono-brązowej o znacznej gęstości, wynoszącej 3,187, i o zapachu nadzwyczaj niemiłym, ostrym i duszącym, przypominającym zapach chloru; stąd też powstała nazwa bromu, pochodząca od greckiego wyrazu bromos, oznaczającego wstrętą woń. Brom, wprowadzony do wnętrza organizmu w ilości kilku kropli, może spowodować śmierć. Brom, ostudzony poniżej — 7° , zstąpiła się na ciemną masę krystaliczną, w 59° wrze pod zwykłym ciśnieniem, zamieniając się na parę ciemno-czerwoną. Brom ulatnia się jednak i w zwykłej temperaturze bardzo łatwo.

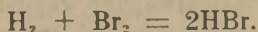
Doświadczenie. Na szkiełko zegarkowe nalewamy kropelkę bromu, najlepiej zapomocą wąskiej pipety, i umieszczamy je w piecu lub za oknem. Po kilku chwilach brom ulotni się całkowicie.

Brom rozpuszcza się w wodzie w takim stosunku, że 100 gramów wody może zawierać w roztworze 3,5 gr. tego pierwiastka. Wodny roztwór bromu posiada zapach i inne cechy bromu i zwie się *wodą bromową*. Znacznie łatwiej brom rozpuszcza się w eterze i alkoholu, najłatwiej zaś w siarczku węgla i chloroformie, zabarwiając te ciecze na kolor wiśniowo-czerwony.

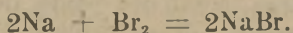
Doświadczenie. Do jednej probówki nalewamy 5 cm.³ siarczku węgla, a do drugiej 5 cm.³ chloroformu, poczem do każdej wpuszczamy zapomocą maleńkiej pipety po kropelce bromu i obserwujemy występujące charakterystyczne zabarwienie.

Uwaga. Siarczek węgla jest ciałem łatwopalnym, dlatego też należy doświadczenia z niem wykonywać zdala od ognia. W razie zapalenia się najlepiej jest ogień zasypać piaskiem; woda tu nie pomaga, gdyż siarczek węgla nie miesza się z nią zupełnie.

Podobnie, jak chlor, brom wiąże się z wodorem:

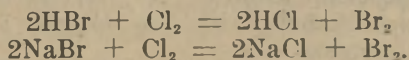


Powinowactwo bromu do metali ujawnia się w bezpośrednim wiązaniu się tych ciał na *bromki*, będące solami kwasu bromowodorowego:



Bromek potasowy używają w lecznictwie w celu osłabienia wrażliwości systemu nerwowego (środek uspokajający).

Chlor wypiera brom z bromku wodoru lub bromków metali:



Ostatnia reakcja ma zastosowanie przy wydobywaniu bromu.

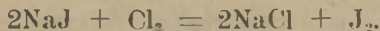
J O D J 126,92.

Ciało stałe; gęstość 4,95 (woda = 1). Wykryty w r. 1812 przez Courtois, a zbadany w roku 1815 przez Gay-Lussac'a.

Występowanie. Podobnie jak chlor i brom, jod nie występuje w stanie wolnym; rzadko też spotykamy większe ilości związków jodu. Pod tym względem na uwagę zasługują pokłady saletry chilijskiej, która po przekrystalizowaniu pozostawia ług, zawierający związki jodu z metalami, czyli t. zw. *jodki*. Ług ten stanowi jedno z najgłówniejszych źródeł otrzymywania jodu. Obok tego, stosunkowo dużo jodu wydobyć można z popiołu, pozostającego po spaleniu wodorostów morskich, które fala wyrzuca na brzeg.

Otrzymywanie. Jod można otrzymać którymkolwiek ze sposobów, wymienionych przy otrzymywaniu bromu i chloru, używając tylko odpowiednich związków jodu zamiast związków chloru i bromu. Najogólniej bywa stosowaną metoda utleniania jodowodoru za pomocą MnO_2 .

Oprócz tej metody jest także w użyciu wypieranie jodu przez chlor według równania:



Własności. Jod w zwykłych warunkach ma postać blaszek ciemno-szarych nieprzezroczystych, połyskujących metalicznie i posiadających znaczną gęstość 4,95. Jod jest miękki i łatwo się proszkuje; zapach ma ostry i charakterystyczny, jest lotny: w zwykłej temperaturze ulatnia się dość szybko. Jod topi się w 114° , a wrze w 184° , zamieniając się przytem na parę ciemno-fioletkową, która po ostudzeniu została się w postaci błyszczących kryształków. Jod daje się łatwo sublimować.

Doświadczenie. Na szkiełku zegarkowem umieszczamy kilka kryształków jodu i nakrywamy je lejkiem (rys. 61), którego otwór zatykamy ka-



rys. 61.

walkiem waty. Szkiełko wraz z lekkim umieszczamy na siatce metalowej lub kąpeli piaskowej i bardzo ostrożnie ogrzewamy. Jod przesublimuje wkrótce na lejek, gdzie po ostygnięciu aparatu zauważymy duże kryształy.

Jod rozpuszcza się w wodzie bardzo słabo; rozpuszczalność jednak znacznie się powiększa, jeżeli do wody dodamy trochę jodku potasowego lub sodowego. W eterze i alkoholu jod rozpuszcza się łatwiej, bardzo łatwo zaś w chloroformie i siarczku węgla. Roztwory jodu w chloroformie i siarczku węgla posiadają charakterystyczne zabarwienie fioletkowe. Roztwór jodu w alkoholu zwie się *jodyną* i posiada własności lecznicze.

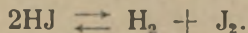
Doświadczenie. Do trzech probówek wlewamy: do 1-ej 5 cm³ alkoholu, do 2-ej 5 cm³ chloroformu i do 3-ej 5 cm³ siarczku węgla, i wrzucamy do nich po małym kryształku jodu. Po rozpuszczeniu porównajmy zabarwienie. Jodyna ma barwę brązową, a dwa inne roztwory są fioletkowe.

Bardzo charakterystycznym jest zabarwienie, które występuje przy zetknięciu się krochmalu z jodem: niewielka ilość jodu nadaje krochmalowi kolor prawie czarny. Bardzo rozcieńczone roztwory jodu i krochmalu dają zabarwienie słabo-fioletkowe. Reakcja ta jest tak czuła, że krochmalu używamy zawsze jako odczynnika na wolny jod i odwrotnie.

Doświadczenie. Odrobinę krochmalu (0,1 gr.) wsypujemy do 20 cm³ wody i słabo ogrzewamy, poczem odlewamy połowę otrzymanego płynu do probówki, do której dodajemy następnie krople jodyny. Płyn przybiera zabarwienie ciemno-niebieskie, prawie czarne. Wlejmy teraz kilka kropel pozostałego płynu do litra wody i dodajmy odrobinę jodyny, a przekonamy się, że zabarwienie wystąpi i w tym wypadku, będzie jednak znacznie słabsze.

Jod łączy się z wodorem, wydając jodowodór HJ, gaz, którego wodny roztwór stanowi t. zw. kwas jodowodorowy. Sole tego kwasu noszą nazwę jodków: KJ, AgJ i t. p.

Jodek wodoru ulega łatwo dysocjacji:



Mamy tu znowu przykład reakcji odwracalnej.

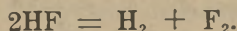
FLUOR. F 19.

Gaz, gęstość 1,26 (powietrze = 1). Pierwszy raz otrzymany w roku 1886 przez Moissan'a.

Występowanie. Fluor w stanie wolnym nie występuje zupełnie, podobnie jak inne chlorowce, lecz jedynie w związkach z metalami, czyli w t. zw. *fluorkach*. Śród nich najbardziej rozpowszechniony jest fluoryt CaF₂.

Otrzymywanie. Fluor otrzymujemy z kwasu fluorowodorowego HF, lecz nie przez utlenienie, jak to miało miejsce przy

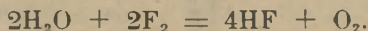
otrzymywaniu poprzednich chlorowców, tylko przez elektrolizę. Przy przewodzeniu prądu elektrycznego zachodzi rozkład:



Ponieważ fluorowódór nagryza szkło, a sam fluor łączy się chętnie z innymi ciałami, więc otrzymywanie tego pierwiastka jest bardzo utrudnione, gdyż musi być wykonywane w aparatach, których materiały nie ulega działaniu fluoru i fluorowodoru, np. platynowych. Naczynia platynowe zastąpić można przez miedziane, ponieważ tworząca się warstewka fluorku miedzi chroni pozostałą masę metalu od dalszego nagryzania.

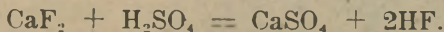
Własności. Fluor jest gazem o barwie jasno-żółtej, jaśniejszej od barwy chloru, i o przenikliwym zapachu. W temperaturze -185° fluor skrapla się na ciecz. Dla organów oddechowych gaz ten jest bardzo szkodliwy. Pod względem chemicznym jest to pierwiastek, który wśród metaloidów posiada największą zdolność do łączenia się z innymi pierwiastkami.

Powinowactwo fluoru do wodoru jest znacznie większe, niż chloru i bromu. Mieszanina wodoru i fluoru wybuchą już w ciemności i w bardzo niskich temperaturach (około -200°) fluor i wódór, łącząc się, wywołują zjawisko świetlne, a w temperaturze -252° stały fluor łączy się z ciekłym wodorem (środek gwałtownego wybuchu). Jeżeli fluor wpuszczymy do wody, to pozbawia on ją momentalnie wodoru, pozostawiając tlen. Reakcja przebiega bardzo burzliwie:



Powinowactwa do tlenu fluor nie ujawnia wcale, nie znamy bowiem ani jednego tlenowego związku fluoru.

Ze związków fluoru wymienić należy wspomniany już fluorowódór HF, który otrzymać można przez działanie kwasu siarkowego na fluoryt:



Reakcja odbywa się w naczyniach ołowianych lub platynowych. Przez destylację zawartości oddziela się wodny roztwór fluorowodoru, czyli kwas fluorowodorowy. Kwas ten nagryza szkło i używany jest do trawienia znaków i rysunków na przedmiotach szklanych (skale na termometrze). Przechowywać go trzeba w butelkach gumowych.

Cwiczenia rachunkowe.

1. Gęstość chlorowodoru względem powietrza jest 1,269. Jaką objętość w normalnych warunkach zajmuje chlorowódór, otrzymany przy ogrzewaniu 5 gr. NaCl ze stężonym H_2SO_4 ? Odp. 1,89 litra.
2. Ile bromu można wydobyc, działając chlorem na 1 kilogram NaBr? Odp. 777 gr.
3. Ile można otrzymać azotanu srebra, roztwarzając 0,5 gr. srebra w kwasie azotowym? Odp. 0,787 gr.
4. Z roztworu 2 gr. azotanu srebra strącono chlorek srebra. Ile go otrzymano? Odp. 1,69 gr.

5. Chlor i wodór łączą się w ten sposób, że 1 objętość chloru i 1 objętość wodoru dają 2 objętości chlorowodoru. Jaka jest gęstość chlorowodoru w warunkach normalnych? Odp. 0,001645.
6. Jakiej objętości HCl w normalnych warunkach potrzeba do zobojętnienia 0,5 litra $\frac{1}{2}$ norm. roztworu KOH? Odp. 5,55 litra.

VI. GRUPA SIARKI.

Do grupy siarki należą następujące pierwiastki: siarka, selen i tellur. Pierwiastki te są pokrewne tlenowi i, podobnie jak on, względem wodoru dwuwartościowe.

SIARKA. S (Sulphur) 32,07.

Ciało stałe; gęstość siarki krystalicznej (romb.) 2,045, bezpostaciowej 1,957; punkt topnienia siarki rombowej 140° , jednoskośnej 118° ; punkt wrzenia $448,4^{\circ}$.

Występowanie. Siarka występuje w przyrodzie i w stanie wolnym, i w stanie związanym. W stanie wolnym spotykamy siarkę rodzimą

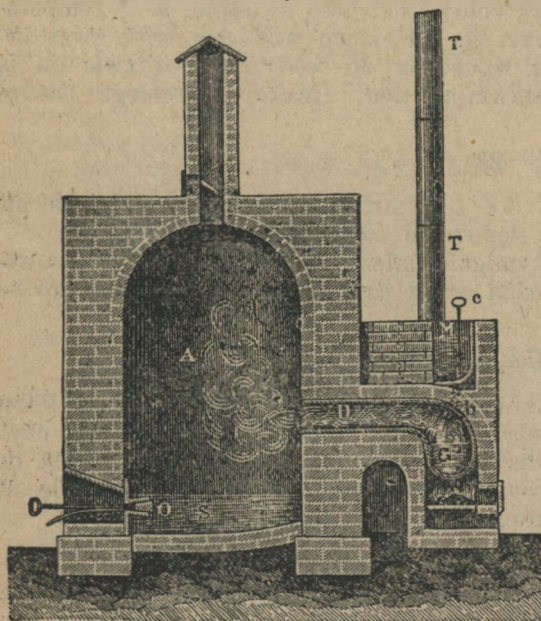
w skałach osadowych, najczęściej w marglu, glinie i gipsie, gdzie często pierwiastek ten występuje w postaci pięknie ukształconych kryształów. Obfite pokłady siarki posiadają okolice Girgenti na Sycylii, Kaukaz, Hiszpanja, Islandja, Meksyk, Luisjana i Japonja.

W Polsce mamy pokłady siarkonośne, lecz uboższe od sycylijskich.

W Swoszowicach, o milę na południe od Krakowa położonych, obecność siarki zaznacza się źródłami siarczanymi, lecz nie przez chorych nawiedzanymi. Kopalnie siarki w Swoszowicach były już czynne przed 400-tu laty. Ostatniemi czasy były uruchomione, lecz na krótko:

tania siarka sycylijska oraz ubóstwo rudy swoszowickiej sprawiły, że zakłady 1883 r. stanęły, chociaż dostarczały około 1200 tonn siarki rocznie.

Złóża siarkonośne mały też w Czarkowach. Wieś Czarkowy leży malowniczo blisko południowej granicy ziemi kieleckiej na prawym



rys. 62

brzegu Nidy o niecałą milę od jej ujścia do Wisły. Obecność tam siarki była znana oddawna, górnictwo jej jednak dobywanie podjęto pod koniec XVIII wieku, założona kopalnia przetrwała zaledwie 50 lat. W roku 1870 podjęto dobywanie na nowo, do dziewięciu dawnych szybów przybyły nowe. Z rudy, wyłamanej w kopalni w postaci dużych brył, wytapiano w sąsiedniej hucie siarkę. Jednakże wobec współzawodnictwa siarki sycylijskiej kopalnia czarkowska utrzymać się nie mogła i dobywanie siarki zawieszono. W ostatnich latach swego istnienia kopalnia dostarczała około 500 tonn siarki rocznie.

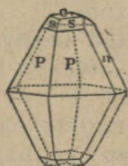
W stanie z w i ą z a n y m siarka wchodzi w skład licznych minerałów, tworząc z metalami siarczki, np. *piryt* FeS_2 , *blenda cynkowa* ZnS , *blyszcz ołowiowy* PbS , *blyszcz miedziany* Cu_2S i inne. Siarka wchodzi też w skład *siarczanów* naturalnych, jak na przykład *gips*, $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Oprócz tego siarka w stanie związanym znajduje się w organizmach.

Otrzymywanie. Ponieważ siarka istnieje w przyrodzie w stanie wolnym, więc otrzymywanie jej sprowadza się jedynie do oddzielenia domieszek innych minerałów. W Europie największą ilość siarki dostarcza Sycylja, gdzie wydobywaniem tego ciała trudnią się nawet miejscowi włościanie. Układają tam w stosy bryły, zawierające, obok piasku, gipsu, marglu i t. p., siarkę rodzimą, przysypują je ziemią, zostawiając tylko niewielki otwór u góry, i zapalają od dołu. Część siarki się spala, reszta zaś topi się i spływa na ziemię, skąd rowkami ścieka do zbiorników. Większe przedsiębiorstwa wytapiają siarkę w retortach, ogrzewanych z zewnątrz. Siarka, otrzymywana na tej drodze, nie jest zupełnie czysta i dlatego poddaje się ją jeszcze *destylacji* w aparatach, których urządzenie wskazuje rys. 62. Płomień paleniska ogrzewa retortę *G*, do której przez otwór *b*, zamykany zasuwą *c*, spływa ze zbiornika *M* siarka stopiona. Para wrzącej siarki przechodzi kanałem *D* do murowanej komory *A*, gdzie początkowo osiada na ścianach, w postaci drobnego pyłku, zwanego *kwiatem siarkowym*. Po pewnym czasie, gdy komora rozgrzeje się do temperatury, przewyższającej punkt topnienia siarki, para skrapla się tylko na ciecz, która zbiera się na podłodze; przez otwór *O* można ją wypuszczać nazewnątrz. Najczęściej ciekłą siarkę wlewają do naczyń cylindrycznych, skutkiem czego po zastygnięciu przybiera ona postać *laseczek*.

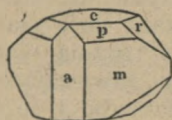
Własności siarki. Siarka posiada we wszystkich trzech stanach skupienia odmiany *alotropowe*, to też zaliczamy ją do tak zwanych ciał wielopostaciowych. Siarka stała jest bądź *kryształiczną*, bądź *niekryształiczną*. Znamy dwie odmiany siarki kryształicznej: *rombową*, wskazaną na rys. 63, i *jednoskośną*, wskazaną na rys. 64. Siarka *rombowa* istnieje trwale tylko poniżej 95.4° , w tej zaś temperaturze zamienia się na siarkę *jednoskośną*, która stanowi znowu trwałą odmianę siarki powyżej 95.4° . Jeżeli stopimy siarkę, to przy oziębieniu zastygnie ona początkowo w postaci kryształków jednoskośnych, które po pewnym czasie rozsypią się na kryształki rombowe. Siarka *niekryształiczna* znaną jest też w kilku odmianach: wśród nich najgłówniejszą jest siarka *plastyczna*, która powstaje, gdy roztopioną siarkę wlewamy do zimnej wody. Siarka

plastyczna jest miękka i giętka, a czasem przeistacza się na krystaliczną siarkę rombowa.

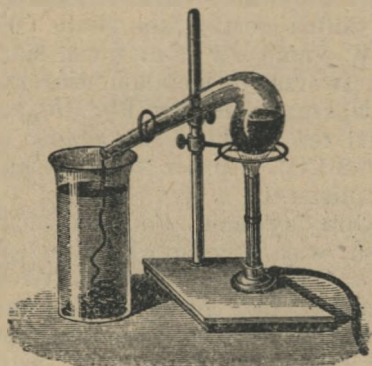
Siarka topi się w 118° , zamieniając się na żółtą ciecz, która jednak wkrótce ciemnieje i staje się bardzo gęstą, potem zaś robi się znowu rzadką. W 448° siarka wrze; powstająca para zmienia też swe własności zależnie od temperatury.



rys. 63.



rys. 64.



rys. 65.

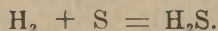
Doświadczenie. Do retorty o pojemności 75 cm^3 wsypujemy tyle siarki w kawałkach lub proszku, aby wypełnić nią $\frac{2}{3}$ części kulistej i umocowawszy retortę tak, jak to wskazuje rys. 65, podstawiamy pod jej koniec zlewkę z zimną wodą. W miarę ogrzewania retorty siarka zacznie się topić, zamieni się wkrótce na ruchliwą ciecz, która jednak za chwilę stanie się nieruchomą, gęstą i brunatną, a następnie znowu rzadką. Kiedy siarkę ogrzejemy do temperatury jeszcze wyższej, to z łatwością zauważymy tworzenie się kwiatu siarkowego w chłodniejszych miejscach retorty. Po pewnym czasie siarka zacznie wrzeć, a po skropleniu pary brunatnej ściekać będzie do zlewki z wodą. Tu możemy obserwować tworzenie się siarki plastycznej. Po skończeniu destylacji wyjmujemy siarkę plastyczną i pozostawiamy ją na kilka dni w spokoju. Po upływie tego czasu siarka stanie się kruchą i przy naciśnięciu rozsypuje się na kryształki rombowa.

Siarka nie rozpuszcza się w wodzie, jest natomiast trochę rozpuszczalną w alkoholu i eterze. Zato siarczek węgla rozpuszcza siarkę w znacznej ilości; z takich roztworów siarka krystalizuje się w postaci rombowej.

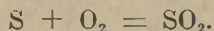
Siarka pod wielu względami zachowuje się podobnie do tlenu. Analogja ujawnia się dość jaskrawo, jeżeli porównamy związki siarki z wodorem lub metalami z odpowiedniami związkami tlenu.

Powinowactwo siarki do wodoru jest mniejsze, niż tlenu do tego samego pierwiastka. Świadczy o tem następujące zestawienie. Podczas gdy mieszanina wodoru i tlenu wybucha gwałtownie za dotknięciem małej iskiej, tworząc wodę H_2O , to mieszaninę wodoru i pary siarki należy ogrzewać przez czas dłuższy

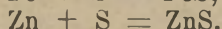
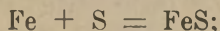
(170 godzin w 310°), zanim nastąpi połączenie się tych ciał na związek, analogiczny do wody i zwany *siarkowodorem*:



Powinowactwo siarki do tlenu jest dość znaczne dopiero w temperaturze wyższej. Siarka pali się w powietrzu i w atmosferze tlenu, wiążąc się z tlenem na dwutlenek siarki SO_2 , zwany też gazem siarkawym (str. 39):



Powinowactwo siarki do metali ujawnia się też dopiero w temperaturze wyższej. Siarka wiąże się z metalami na tak zwane *siarczki*. Przykład tej reakcji mieliśmy już w doświadczeniu z ogrzewaniem mieszaniny siarki i żelaza (str. 26) i mieszaniny siarki i cynku (str. 30):



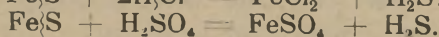
Łączenie się siarki z metalami jest zupełnie analogiczne do procesu utleniania metali; siarczki są więc analogiczne do tlenków, np. ZnS i ZnO , HgS i HgO , FeS i FeO .

SIARKOWODÓR H_2S .

Gaz, gęstość 1,19 (powietrze = 1).

Występowanie. Siarkowodór wydziela się w postaci bezbarwnego gazu w miejscowościach wulkanicznych oraz powstaje przy gnicieu organizmów lub ich wytworów. Zepsute jajka zawierają siarkowodór. Siarkowodór występuje również w niektórych źródłach mineralnych, zwanych siarczanem, jak np. w Busku, Soleu, Truskawcu, Trenczynie, Akwizgranie i wielu innych. Oprócz siarkowodoru wymienione wody mineralne zawierają jeszcze K_2S i Na_2S .

Otrzymywanie. Siarkowodór w wodnym roztworze można uważać za bardzo słaby kwas, a siarczki za sole tego kwasu. W celu więc otrzymania siarkowodoru najlepiej jest uciec się do znanej nam już metody wypierania kwasów lotniejszych przez mniej lotne. Jeżeli na siarczek żelaza nalejemy rozcieńczonego kwasu solnego lub siarkowego, to otrzymamy siarkowodór i chlorek, względnie siarczan żelazawy:



Doświadczenie. Do kolby (100 cm^3) wkładamy kilka kawałków siarczku żelaza, zatykamy ją korkiem z lejkiem długim, sięgającym dna, i z rurką odprowadzającą, którą zginamy tak, aby ją zanurzyć do butelki z 200 cm^3 wody. Po umieszczeniu aparatu pod kapą lub w miejscu przewidzianym dolewamy przez lejek 60 cm^3 rozcieńczonego kwasu siarkowego. Wywiązujący się siarkowodór, przechodząc do butelki z wodą, będzie się częściowo rozpuszczał. Otrzymamy więc roztwór siarkowodoru w wodzie, który należy starannie zakorkować i przechować w ciemnym miejscu, gdyż światło przyczynia się do rozkładu, o którym mowa niżej.

Właściwości. Siarkowódór jest gazem bezbarwnym, nieco cięższym od powietrza (cięż. wł. 1.19), posiada słodkawy smak i wstrętny zapach (zepsute jajka). Gaz ten skrapla się w -62° na ciecz, która w -85° zastyga na masę krystaliczną. Siarkowódór jest trujący, to też oddychanie tym gazem jest niebezpieczne. Gaz ten rozpuszcza się w wodzie dość łatwo; wodny roztwór, zwany *wodą siarkowodorową*, barwi lakmus na czerwono.

Pod względem chemicznym siarkowódór jest związkiem nietrwałym, ulega bowiem łatwo rozkładowi. Przedewszystkiem gaz ten utlenia się łatwo. Zależnie od temperatury i ilości tlenu utlenienie może być całkowite na wodę i gaz siarkawy:



lub częściowe na wodę i siarkę:

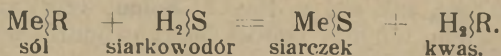


Ten ostatni proces zachodzi w wodzie siarkowodorowej, której siarkowódór ulega utlenieniu pod wpływem tlenu powietrza.

Liczne metale powodują rozkład siarkowodoru, wypierając zeń wódór i tworząc z siarką *siarczki*.

Jeżeli przemiana ta odbywa się tylko na powierzchni, to metale pokrywają się cienką warstewką siarczku, najczęściej koloru czarnego. Tem się też tłumaczy czernienie przedmiotów metalowych w atmosferze, zawierającej siarkowódór (czernienie srebrnych łyżeczek przy zetknięciu ich z nieświeżymi jajkami).

Siarczki metali tworzą się nie tylko przez działanie siarkowodoru na metale lub ich tlenki, lecz także przez działanie siarkowodoru na roztwory niektórych soli. Reakcja przebiega według ogólnego wzoru:



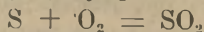
Związki siarki z tlenem i kwasy tlenowe siarki.

Siarka z tlenem tworzy kilka związków, wśród których na szczególną uwagę zasługują dwa: *dwutlenek siarki* SO_2 i *trójtlenek siarki* SO_3 . Oba te tlenki są bezwodnikami kwasów: pierwszy — *siarkawego* H_2SO_3 , drugi — *siarkowego* H_2SO_4 .

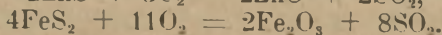
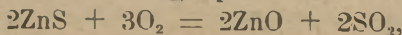
DWUTLENEK SIARKI SO_2 .

Gaz; gęstość 2,26 (powietrze = 1).

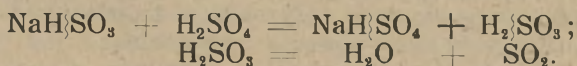
Występowanie i otrzymywanie. Dwutlenek siarki występuje w przyrodzie jako gaz w stanie wolnym, szczególnie w okolicach wulkanów. Gaz ten powstaje przy paleniu się siarki:



i przy prażeniu w powietrzu siarczków metali, które utleniają się wówczas na tlenek metalu i SO_2 , np.:



Daleko jednak dogodniejszy jest sposób otrzymywania dwutlenku siarki, polegający na działaniu kwasu siarkowego na kwaśny siarczyn sodowy NaHSO_3 . Pierwotnie z kwaśnego siarczynu uwalnia się kwas siarkawy, ten jednak natychmiast rozkłada się na wodę i dwutlenek siarki:



Doświadczenie. W kolbie $\frac{1}{4}$ -litrowej umieszczamy 35 gr. NaHSO_3 , dodajemy nieco wody i zatykamy korkiem z rozdzielaczem i rurką odprowadzającą. Do rozdzielacza nalewamy 30 cm^3 stężonego H_2SO_4 , który następnie po kropli wpuszczamy do kolby. Należy uregulować otwór kranu tak, aby kwas spływał kroplami równomiernie. Rurkę odprowadzającą łączymy z drugą rurką, której koniec zanurzamy do butelki z 300 cm^3 wody. Dwutlenek siarki będzie się rozpuszczał w wodzie. Otrzymamy wodny roztwór, posiadający te same własności, co i wilgotny dwutlenek gazowy.

SO_2 posiada woń duszącą i jest szkodliwy dla zdrowia, należy więc przy wykonywaniu doświadczenia unikać wdychania tego gazu.

Własności. Dwutlenek siarki w zwykłej temperaturze i ciśnieniu ma postać gazu bezbarwnego o niemiłym zapachu palącej się siarki; wpływa on szkodliwie na organy oddechowe, wywołując kaszel. Skrapla się już w -10° pod ciśnieniem 1 atm.

W wodzie dwutlenek siarki rozpuszcza się dość łatwo; 1 cm^3 wody w 0° pochłania 80 cm^3 gazu. Wodny roztwór zawiera nietrwały kwas H_2SO_3 , zwany *siarkawym*.

Dwutlenek siarki sam się nie pali i palenia nie podtrzymuje. Jeżeli do atmosfery SO_2 zanurzymy płonące ciało, to gaśnie ono bardzo szybko.

Doświadczenie. Do cylindra, na którego dnie leży kawałek palącej się siarki, wstawiamy świeczkę, przymocowaną do drutu, zgiętego w postaci haka. Świeczka gaśnie.

Bezwodnik siarkawy, będąc niższym stopniem utlenienia siarki, jest zdolny do utlenienia się w pewnych warunkach na SO_3 . Dzięki temu, odbiera on tlen od innych ciał, które wtedy ulegają redukcji. Dla własności odtleniających SO_2 bywa używany do bielenia i odkazywania.

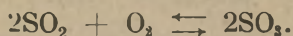
Doświadczenie. Do naczynia z roztworem SO_2 wrzucamy jakikolwiek czerwony kwiat, np. różę, gwoździk, peonję i t. p., i zatykamy korkiem. Już po kilku chwilach kwiat zacznie tracić swą barwę, wreszcie czerwony jego kolor zupełnie zniknie.

TRÓJTLENEK SIARKI SO_3 .

Ciało stałe; punkt topnienia $14,8^\circ$, punkt wrzenia $46,2^\circ$. Znany już w wiekach średnich pod nazwą *solis filozofów*.

Otrzymywanie. Trójtlenek siarki otrzymać można przez utlenienie dwutlenku siarki, który, jak to mówiliśmy wyżej, powstaje przy prażeniu siarczków metali. Utlenienie to może się odbywać kosztem tlenu powietrza. Ponieważ jednak SO_2 łączy się bezpośrednio z tlenem

z niewystarczającą do celów technicznych prędkością, więc niezbędne są w tym wypadku odpowiednie katalizatory. Jako katalizator stosują przy otrzymywaniu trójtlenku siarki t. zw. azbest platynowany, czyli włókna azbestowe, pokryte platyną bardzo drobno sproszkowaną. Reakcja przebiega najkorzystniej w 500°. W temperaturach wyższych rozpoczyna się dysocjacja trójtlenku siarki na dwutlenek i tlen. Mamy tu więc reakcję odwracalną:



Własności. Trójtlenek siarki ma postać długich, przezroczystych słupów bezbarwnych, których punkt topnienia leży w 14,8°, a punkt wrzenia w 46,2°. Jest bezwodnikiem kwasu siarkowego.

KWAS SIARKOWY H_2SO_4 .

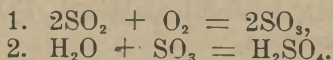
Ciecz; gęstość 1,85, punkt wrzenia 338°.

Występowanie. Kwas siarkowy występuje prawie wyłącznie w stanie związanym. Niektóre sole kwasu siarkowego należą do najbardziej rozpowszechnionych minerałów, np. gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Otrzymywanie. Technika dzisiejsza rozporządza dwiema metodami fabrykacji kwasu siarkowego.

Pierwsza metoda, znana oddawna, zwie się *komorową* i polega na tem, że mieszaninę dwutlenku siarki, pary wodnej i kwasu azotowego wpuszcza się do obszernych komór, wyłożonych blachą ołowianą; tu zachodzi szereg procesów, sprowadzających się wkońcu do tego, że dwutlenek siarki w obecności wody utlenia się na H_2SO_4 kosztem tlenu kwasu azotowego, który skutkiem tego odtlenia się na tlenek azotu; ten zaś, wiążąc tlen powietrza, zamienia się powrotnie w obecności wody na kwas azotowy, który utlenia nową ilość SO_2 , itd.

Druga metoda, zwana *kontaktową*, jest nowszego pochodzenia. Polega ona na katalitycznem łączeniu dwutlenku siarki z tlenem na trójtlenek i wiązaniu następnem trójtlenku z wodą:



Poszczególne operacje w metodzie kontaktowej są następujące. Przez spalanie siarki lub prażenie pirytu w powietrzu otrzymują SO_2 . Gaz ten mieszają z powietrzem w takim stosunku, aby tlenu był nadmiar w porównaniu z tą ilością, której wymaga reakcja, wyżej podana. Zazwyczaj na 2 objętości SO_2 biorą 15 objętości powietrza. Mieszaninę tę należy starannie oczyścić od kurzu i związków arsenowych (jeżeli SO_2 pochodzi z prażenia FeS_2 , który zawiera zazwyczaj i arsen), gdyż domieszki te pokrywają azbest platynowany i pozbawiają go w krótkim czasie własności katalitycznych. Następnie mieszanina SO_2 i powietrza przechodzi przez rury, zawierające azbest platynowany. Tu odbywa się łączenie na SO_3 . Temperatura w rurach powinna wynosić w przybliżeniu 500°. Ponieważ reakcja łączenia SO_2 i O jest mocno egzotermiczna, więc rury trzeba ochładzać, aby nie przekroczyć 500° (p. wyżej). Otrzymany trójtlenek

siarki dodają nie do czystej wody, lecz do 98% kw. siarkowego, ponieważ tylko wtedy pochłanianie jest całkowite. Z czystej wody lub roztworu kw. siarkowego część SO_2 uchodzi, nie wiążąc się na H_2SO_4 .

Obie metody wymagają, jako produktu wyjściowego, SO_2 . Gaz ten produkują w znacznych ilościach huty, wyrażające siarczki metali, jak FeS lub ZnS , w celu wydobywania samych metali. Na Śląsku Górnym huty cynkowe, prażące rudę dla wydzielania z niej siarki w postaci gazu siarkawego, przerabiają go następnie na kwas siarkowy. Tak więc uboczny produkt, któryby zatruwał okolicę, gdyby był puszczony w powietrze, zostaje przerobiony na jeden z najważniejszych dla techniki związków chemicznych — kwas siarkowy.

Wyrób kwasu siarkowego, prowadzony na olbrzymią skalę w polskiej części Górnego Śląska, gdzie roczna produkcja kwasu siarkowego wynosi 250.000 tonn, stanowi też i w dawnej Kongresówce poważną gałąź przemysłu chemicznego. Podstawą jest tu nie siarczek cynku, lecz siarczek żelaza, zwany też *pirytem żelaznym*.

Własności. W stanie czystym bezwodny kwas siarkowy H_2SO_4 jest ciężką cieczą oleistą, której gęstość sięga 1,85. Oziębiony poniżej 0° kwas siarkowy zastyga na masę krystaliczną, która topi się znowu w $+10^\circ$. Jedną z ciekawszych własności kwasu siarkowego jest jego zdolność chciwego pochłaniania wody. Skłonność ta jest w nim tak wielką, że przyciąga on stale parę wodną z powietrza. Na tej własności kwasu opiera się jego zastosowanie do suszenia, o którym mówiliśmy już wcześniej. W miarę wchłaniania wody kwas siarkowy staje się coraz bardziej rozcieńczonym i traci zdolność energicznego przyciągania wody z otoczenia. Jeżeli stężony kwas siarkowy styka się z ciałami, które wody jako takiej nie zawierają, posiadają natomiast w swym składzie wodór i tlen, to bardzo często odbiera on im te pierwiastki w takim stosunku, że tworzy się z nich woda. Szczególnie łatwo „tracą wodę“ w ten sposób ciała, składające się z węgla, wodoru i tlenu: pod wpływem kwasu siarkowego wodór i tlen łączą się na wodę i opuszczają atomy węgla, a węgiel pozostaje nietknięty. Skutkiem wydzielania się tego węgla substancja czernieje, czyli z węgla się.

Doświadczenie. Do probówki nalewamy stężonego kwasu siarkowego i zanurzamy doń kawałek drewnianka. Po pewnym czasie zanurzona część drzewa czernieje zupełnie tak samo, jak to zachodzi w tym wypadku, gdy trzymamy je nad ogniem.

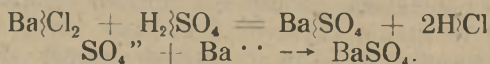
Kwas siarkowy miesza się z wodą we wszelkich stosunkach; przy mieszanii wydziela się znaczna ilość ciepła. Obok tego odbywa się tu jeszcze inne godne uwagi zjawisko. Objętość mieszaniny kwasu siarkowego i wody nie równa się sumie objętości kwasu i wody, lecz jest mniejsza. Zachodzi tu t. zw. *kontrakcja* (ściągnięcie).

Doświadczenie. Rurkę szklaną długości 35 cm. o średnicy $1\frac{1}{2}$ cm., zalutowaną na jednym końcu, wypełniamy do wysokości 12 cm. stężonym kwasem siarkowym i dolewamy taką samą porcję wody tak ostrożnie, aby się ciecze nie mieszały. Następnie gumowym pierścionkiem znaczymy miejsce, gdzie się kończy zawartość rurki, korkujemy rurkę, przyciskając palcem korek, kłócimy ciecze. Po znieszeniu zauważymy zmniejszenie objętości.

Pod względem chemicznym kwas siarkowy posiada wszelkie cechy kwasów mocnych. Roztwór $\frac{1}{10}$ normalny kwasu siarkowego zawiera 60% kwasu zdysocjowanego. Lakmus czerwienieje bardzo wyraźnie nawet w takich roztworach, które zawierają 1 jedn. cięż. kwasu siarkowego w 1000 jedn. cięż. wody. Ponieważ kwas ten w zwykłej temperaturze jest nielotny, więc zapomocą niego można wypierać z soli większość innych kwasów.

Kwas siarkowy jest kwasem dwuzasadowym, tworzy przeto dwa szeregi soli, zwanych *siarczanami*: sole kwaśne, np. NaHSO_4 i obojętne, np. Na_2SO_4 . Niektóre siarczany rozpuszczają się w wodzie trudno.

Najtrudniej ze wszystkich siarczanów rozpuszcza się siarczan barowy BaSO_4 , dlatego też jako odczynnik na anjon SO_4 używamy chlorku barowego BaCl_2 lub azotanu barowego $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, którego roztwór daje w roztworze kwasu siarkowego lub jego soli osad nierozpuszczalny:



Doświadczenie. W jednej próbówce rozpuszczamy kroplę stężonego kwasu w 10 cm^3 wody, w drugiej odrobinę siarczanu sodu też w 10 cm^3 wody. Do każdej próbówki wlewamy następnie trochę roztworu chlorku barowego.

Ćwiczenia rachunkowe.

1. 10 gr. siarki przerobiono na kwas siarkowy. Ile otrzymano kwasu siarkowego? Odp. 30,63 gr.
2. Ile kwasu siarkowego było w roztworze, jeżeli strącono z tego roztworu nadmiarem BaCl_2 3,6 gr. BaSO_4 ? Odp. 1,51 gr.
3. Ile gramów NaOH potrzeba do zobojętnienia 10 cm^3 $\frac{1}{10}$ normalnego roztworu H_2SO_4 ? Odp. 0,04 gr.

VII. GRUPA FOSFORU.

Do grupy fosforu należą następujące pierwiastki: fosfor, arsen i antymon. Wszystkie te pierwiastki są pokrewne azotowi, dają bowiem związki analogiczne; względem wodoru są one trójwartościowe, względem tlenu przeważnie trój- lub pięciowartościowe.

FOSFOR P (Phosphorus) 31.

Ciało stałe; gęstość fosforu białego 1,83, czerwonego 2,11. Wykryty przez Brandt'a w Hamburgu w r. 1669.

Występowanie. Fosfor spotykamy wyłącznie w stanie związanym: rozpowszechniony on jest we wszystkich trzech królestwach: minerałów, roślin i zwierząt. W państwie mineralnem fosfor wchodzi w skład licznych minerałów, zawierających fosforany, t. j. sole kwasu fosforowego H_3PO_4 , np. apatyt $\text{CaF}_2\cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, wiwjanit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, fosforyt podolski. Skut-

kiem wietrzenia skał fosfor przedostaje się do gleby, a stąd w postaci rozpuszczalnych soli fosforowych do organizmów roślinnych; najwięcej fosforu zawierają nasiona. W organizmach zwierzęcych fosfor występuje w ilości znaczniejszej, niż w organizmach roślinnych, wchodząc w skład kości kręgowców i będąc istotną częścią składową kory mózgowej, nerwów i białka.

Otrzymywanie. Fosfor można otrzymać przez ogrzewanie w temperaturze 1400° mieszaniny $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, piasku i węgla. Fosfor daje się oddestylować z parą wodną w atmosferze dwutlenku węgla. Oczyszczony w ten sposób fosfor topią pod wodą i wlewają do form rurkowych, gdzie zastyga on w postaci pręcików bezbarwnych. Z czasem pod wpływem światła pręciki te nabierają zabarwienia żółtego.

Własności. Fosfor w temperaturze zwykłej jest ciałem stałym barwy białej; posiada zapach czosnku a konsystencję wosku i daje się krajać nożem. W temperaturze niższej pierwiastek ten staje się kruchym i znacznie twardszym. Ogrzany pod wodą do temperatury 44°, topnieje, zamieniając się na ciecz białą, która przy oziębieniu znowu zastyga; ogrzany zaś w retortcie bez dostępu powietrza, zaczyna wrzeć w temperaturze 290°, zamieniając się na parę bezbarwną. Mimo tak wysokiego punktu wrzenia, fosfor, destylowany z wodą, ulatnia się z parą wodną. Fosfor nie rozpuszcza się w wodzie, jest cokolwiek rozpuszczalny w eterze i alkoholu, i rozpuszcza się bardzo łatwo w siarczku węgla. Przy wolnem ulatnianiu się tego rozpuszczalnika fosfor wydziela się w postaci krystalicznej.

Przez dłuższe ogrzewanie fosforu białego¹⁾ w naczyniach zamkniętych i w temperaturze 250° można otrzymać drugą odmianę allotropową fosforu, zwaną fosforem czerwonym. Również pod wpływem światła fosfor biały zamienia się powoli na fosfor czerwony. Fosfor czerwony ma postać proszku ciemnego, który nie rozpuszcza się w siarczku węgla i różni się znacznie od fosforu białego pod wielu innemi względami.

Fosfor biały łączy się z tlenem w temperaturze zwykłej tak szybko, że trzeba go przechowywać pod wodą, w przeciwnym bowiem razie utlenienia się bardzo łatwo, a nawet może się zapalić. Powolnemu utlenianiu fosforu białego towarzyszy zjawisko świetlne: kawałek fosforu, pozostawiony na otwartem powietrzu, świeci w ciemności słabym blaskiem, zwanym fosforycznym. Jeżeli kawałkiem fosforu, nie naciskając go zbyt, zrobimy na ścianie ciemnego pokoju rysunek, to rysunek ten będzie świecił blaskiem światła. Dla tej zdolności świecenia fosfor otrzymał swą nazwę, pochodzącą od greckiego słowa *phosphoros* = niosący światło.

Doświadczenie. Zjawisko świecenia fosforu da się odtworzyć w sposób następujący. Do małej buteleczki wrzucamy kawałeczek fosforu, wielkości ziarenka grochu, poczem wlewamy 30 cm³ eteru i, zakorkowawszy butelkę, pozostawiamy ją na 2—3 dni, wstrząsając od czasu do czasu. Wkońcu zlewamy płyn do innej butelki i zatykamy ją, a pozostały kawałek fosforu chowamy powrotnie pod wodę. Przygotowany w ten sposób

¹⁾ Fosfor biały nazywają często żółtym z powodu zabarwienia, które pod wpływem światła przybiera.

eterowy roztwór fosforu, zawierający najwyżej 0,08 gr. rozpuszczonego fosforu, użyjemy do następującego doświadczenia. Kilka kropel wylewamy na ręce i szybko rozcieramy. Po chwili eter ulotni się, a fosfor pozo- stanie na rękach w znacznym rozdrobnieniu. Dzięki temu rozdrobnieniu, fosfor łączy się bardzo łatwo z tlenem powietrza. W ciemnym pokoju zauważymy, że podczas owego utlenienia z powierzchni rąk unosi się biały dym, oraz widać silne światło (fosforescencja). Świecenie to wzmagają się przez pocieranie rąk, umożliwiając bowiem przez to zetknięcie się świeżej powierzchni fosforu z tlenem.

Fosfor biały, ogrzany w powietrzu do 60°, zapala się gwałtownie i spala się jasnym płomieniem na pięciotlenek fosforu P_2O_5 , znany nam już z doświadczeń nad paleniem fosforu w atmosferze tlenu. Ponieważ fosfor zapala się już w temperaturze tak niskiej, więc zbytecznym jest przysuwanie doń płomienia w celu zapalenia: wystarczy najzupełniej dotknięcie ciepłym przedmiotem, np. rozgrzaną bagietką, naciśnięcie lub potarcie.

Fosfor biały zapala się nawet bez ogrzania i pocierania, jeżeli tylko jest w stanie znacznego rozdrobnienia. Jeżeli wylejemy na kawałek papieru roztwór fosforu w siarczku węgla, to paperek po ulotnieniu się rozpuszczalnika zapali się bardzo szybko.

Doświadczenie. Kawałek suchego fosforu wielkości ziarnka pszenicy rozpuszczamy w 2 cm³ siarczku węgla, poczem roztwór wylewamy na kawałek bibuły do filtrowania, umieszczony na parownicze. Po ulotnieniu się siarczku węgla pozostaje fosfor w postaci drobiutkich kryształków; stykając się z powietrzem, zapalają się one bardzo łatwo.

Zupełnie odmiennie zachowuje się fosfor czerwony: utlenia się w powietrzu bardzo wolno, nie świeci i nie zapala się w temperaturze niskiej. Aby zapalić fosfor czerwony, należy go ogrzać do temperatury, stosunkowo znacznie wyższej, bo mniej więcej aż do 200°. Ani rozcieranie, ani naciskanie nie jest w stanie wywołać zapalenia się tej odmiany fosforu; jeżeli jednak zmieszamy fosfor czerwony z jakimkolwiek ciałem, oddającym łatwo tlen, to wystarczy uderzenie, lub nawet słabe potarcie, aby wywołać zapalenie się mieszaniny i wybuch.

Doświadczenie. Na kawałek blachy nasypujemy odrobinę czerwonego fosforu (najwyżej tyle, ile się zmieści na koniec małego scyzoryka) i przykrywamy ją ostrożnie takąż ilością chloranu potasowego, nie naciskając i nie rozcierając mieszaniny; poczem uderzamy młotkiem. Skutkiem tego uderzenia mieszanina wybucha z hukiem.

Różnica między fosforem białym a czerwonym zaznacza się także w działaniu fizjologicznym na organizmy żywe. Fosfor biały jest mocną trucizną, gdyż już 0,1 gr. tego ciała zabija człowieka dorosłego; tymczasem fosfor czerwony nie posiada zupełnie własności trujących.

Zapałki. Fosfor znajduje głównie zastosowanie w fabrykacji zapałek. Najbardziej znane obecnie są dwa rodzaje zapałek: zwyczajne i szwedzkie. Zapałki zwyczajne, które wyrabiać zaczęto najpierw w Wiedniu (1835), zawierają w lekach fosfor biały (4—7%), dwutlenek ołowiu (50%) i krochmal albo gumę. Zapalają się one przy lekkim potarciu o każdą powierzchnię szorstką. Wyrób tych zapałek

ze względu na bezpieczeństwo (zbyt łatwa zapalność i własności trujące) zabroniony został w krajach skandynawskich, gdzie też wprowadzono najwcześniej nową metodę fabrykacji. Zapałki, według tej nowej metody wyrabiane, otrzymały nazwę szwedzkich. Łebki ich zawierają chloran potasowy (lub dla uniknięcia słabych wybuchów przy zapalaniu — dwutlenek ołowiu), siarczek antymonu i gumę. Zapałki szwedzkie nie zapalają się przy pocieraniu o każdą powierzchnię, lecz tylko przy potarciu o masę, złożoną z fosforu czerwonego, siarczku żelaza, proszku szklanego i kleju. Masa ta jest rozpostarta na bocznych ściankach pudełka. Dla łatwiejszego przenoszenia ognia z masy zapalnej na drzewo zanurzają uprzednio przeciki w stopionej siarce lub stearynie. Aby się przeciki nie tliły po zgaszeniu ognia, przesycają je roztworami soli amonowych (fosforan lub siarczan).

Związki fosforu z wodorem.

Fosfor tworzy z wodorem trzy związki: 1) gazowy PH_3 , 2) ciekły P_2H_4 i 3) stały $(\text{P}_2\text{H})_n$. Z pośród nich najważniejszy jest PH_3 , analogiczny do amoniaku.

Związki fosforu z tlenem i kwasy tlenowe fosforu.

Z tlenem fosfor tworzy między innymi następujące związki, zupełnie analogiczne do związków azotu z tlenem: P_2O_3 , P_2O_4 i P_2O_5 . Śród nich na uwagę zasługują: *trójtlenek fosforu* P_2O_3 i *pięciotlenek fosforu* P_2O_5 , są to bowiem bezwodniki, od których pochodzą kwasy: *fosforawy* i *fosforowy*.

Pięciotlenek fosforu P_2O_5 , zwany też bezwodnikiem kwasu fosforowego, jest ciałem białym, podobnym do mąki; z wodą łączy się chciwie, a na powietrzu przyciąga wilgoć i rozpyływa się, tworząc bardzo kwaśną masę.

Kwas ortofosforowy H_3PO_4 , zwany też fosforowym, ma najczęściej postać cieczy gęstej i ciągliwej, która zawiera trochę wody. Z cieczy tej można wydobyć kwas ortofosforowy w postaci krystalicznej. Kwas ten ma wyraźny smak kwaśny i nie jest trucizną. Jako kwas trójasadowy, tworzy on trzy rodzaje soli, np. Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 i NaH_2PO_4 , które nazywamy odpowiednio: *trójmetalowe*, *dwumetalowe* i *jednometalowe*, inaczej *trzecio-*, *drugo-* i *pierwszorzędowe*.

Kwas fosforowy odgrywa bardzo doniosłą rolę w zasilaniu organizmów w niezbędny dla nich fosfor. Rośliny czerpią ten pierwiastek z ziemi, wchłaniając swymi korzeniami rozpuszczalne sole kwasu fosforowego. Z organizmów roślinnych zaś fosfor już w postaci innych związków przedostaje się do organizmów zwierzęcych i ludzkich.

Kwaśny fosforan wapniowy $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wchodzi w skład sztucznego nawozu, zwanego *superfosfatem*. Superfosfat otrzymują przez działanie kwasem siarkowym na mączkę fosforytową, pochodzącą od zmielenia minerałów, zwanych *fosforytami*. Fosforyty zawierają

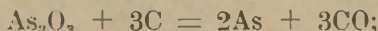
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Występują one w większych ilościach w południowych Stanach Ameryki Północnej (Florida), a także na Podolu (kule fosforytowe).

ARSEN. As (Arsenicum) 74,96.

Ciało stałe; gęstość 5,73. Niektóre związki arsenu znano już w starożytności. Wolny arsen po raz pierwszy otrzymał w wieku XIII Albertus Magnus.

Występowanie. Arsen występuje w przyrodzie w stanie wolnym, nierównie jednak częściej w postaci związków z innymi pierwiastkami: tlenem, siarką, a szczególnie zaś z metalami. Z pośród najpospolitszych minerałów arsenowych wymieniany: realgar As_2S_2 i aurypigment As_2S_3 . Arsen znajduje się też w niektórych źródłach mineralnych; znaczniejsze ilości rozpuszczalnych związków arsenowych zawierają np. źródła w południowym Tyrolu (Levico), oraz niektóre źródła bośniackie.

Otrzymywanie. Czysty arsen otrzymać można, ogrzewając arsenik As_2O_3 z węglem. Redukcja zachodzi tu według równania:



powstający arsen osiada na chłodniejszych częściach naczynia w postaci połyskującej warstwy, zwanej *zwierciadłem arsenowem*.

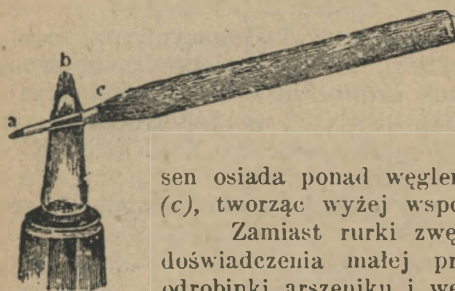
Doświadczenie. Rurkę szklaną szerokości około $\frac{1}{2}$ cm. rozciągamy tak, aby otrzymać zżewienie, poczem przetapiamy wąską część w ten sposób, aby utworzyła się rurka ostro zakończona (rys. 66). W sam koniec rurki (a) wsuwamy trochę arszeniku, popychając go drucikiem, w pewnej zaś odległości od arszeniku umieszczamy trochę sproszkowanego węgla drzewnego. Rurkę zaczynamy ogrzewać na małym płomieniu początkowo w tem miejscu, gdzie się znajduje węgiel, gdy zaś węgiel zacznie się żarzyć, wtedy wsuwamy do płomienia zżewiony koniec rurki z As_2O_3 ; wówczas para arszeniku (arszenik jest lotny i sublimuje) będzie się musiała przedstawiać przez żarzący się węgiel, a przytem ulegnie redukcji. Arsen osiada ponad węglem w chłodniejszych miejscach rurki (c), tworząc wyżej wspomniane zwierciadło.

Zamiast rurki zżewionej można użyć do powyższego doświadczenia małej próbówki, wsypując doń mieszaninę odrobinki arszeniku i węgla drzewnego.

Zamiast rurki zżewionej można użyć do powyższego doświadczenia małej próbówki, wsypując doń mieszaninę odrobinki arszeniku i węgla drzewnego.

Własności. Znany odmiany arsenu: *metaliczną* i *metaloidową*. Arsen metaliczny ma budowę krystaliczną, barwę czarną. Arsen metaloidowy ma barwę jasno-żółtą, jest łatwiej lotny, niż arsen metaliczny i rozpuszcza się w siarczku węgla, słowem — przypomina fosfor żółty.

Arsen ogrzany w powietrzu spala się na As_2O_3 lub As_2O_5 . Arsen tworzy z wodorem związek AsH_3 , zwany arsenkiem wodoru. Wszystkie związki arsenu są trujące.



rys. 66.

Związki arsenu z tlenem i kwasy tlenowe arsenu.

Analogicznie do P_2O_3 i P_2O_5 znamy odpowiednie związki arsenu z tlenem, *trójtlenek arsenu* As_2O_3 (arszenik) i *pięciotlenek arsenu* As_2O_5 . Znane są też kwasy, odpowiadające tym tlenkom: *arsenawy* (tylko w postaci soli) i *arsenowy*.

Trójtlenek arsenu As_2O_3 , czyli arszenik, powstaje przy spalaniu arsenu metalicznego, lub przy prażeniu rud metalicznych, zawierających arsen.

Arszenik, świeżo otrzymany, tworzy bezkształtną i bezbarwną masę szklistą, która z czasem staje się białą, krystaliczną i nieprzezroczystą, podobną do porcelany. Arszenik jest lotny i łatwo sublimuje; w wodzie rozpuszcza się nieznacznie. — Pod względem chemicznym arszenik ujawnia charakter dwoisty: *kwasowy* i *zasadowy*. Takie własności arszeniku są zgodne z dwoistą naturą samego arsenu, istniejącego w dwóch odmianach: metaloidowej i metalicznej. Jako metaloid, arsen powinien dawać tlenek kwasowy; jako metal, powinien tworzyć tlenek zasadowy.

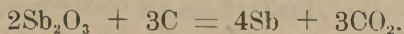
Arszenik jest silną trucizną, która już w niewielkich dachach (0,1—0,3 gr.) jest zabójczą. Stopniowo jednak można tak przyzwyczaić organizm do arszeniku, że nawet większe ilości nie spowodują zatrucia. Jako odtrutkę używa się świeży wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$, który tworzy z arszenikiem związek nierozpuszczalny i uniemożliwia przedostawanie się trucizny do krwi.

ANTYMON. Sb (Stibium) 120,2.

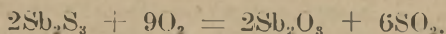
Ciało stałe; gęstość 6,8. Związki antymonu znano już w starożytności; szczegółowe badania tego pierwiastka przedsięwziął w XV wieku Basilius Valentinus i opisał w monografii zatytułowanej „Wóz triumfalny antymonu“.

Występowanie. Antymon w stanie wolnym w naturze rzadko występuje, znane są natomiast liczne minerały, będące związkami antymonu. Najgodniejszymi uwagi wśród nich są: *antymonit* Sb_2S_3 (siarczek antymonu) i *senarmontyt* albo *walentynit* Sb_2O_3 (tlenek antymonu).

Otrzymywanie. Antymon otrzymujemy przeważnie z wymienionych powyżej dwóch rud: antymonitu i senarmontytu. W celu wydobycia antymonu z senarmontytu minerał ten kruszy się i ogrzewa z węglem. Odbywa się tu redukcja:



Chcąc zaś otrzymać antymon z antymonitu, prażymy początkowo tę rudę przy dostępie powietrza, przez co utlenia się ona, dając Sb_2O_3 i SO_2 :



Otrzymany zaś trójtlenek antymonu odtlenia się zwykłą metodą zapomocą węgla. Przytoczony sposób przeróbki siarkowych związków

metali na wolne metale jest dość ogólny i bywa często stosowany w hutnictwie.

Własności. Antymon ma postać metalu błyszczącego o budowie wyraźnie krystalicznej, topi się w 630° i wrze w 1450° . Ponieważ antymon jest bardzo kruchy, więc sam nie znajduje prawie żadnego zastosowania, w stopach jednak z pewnemi metalami bywa używany dość często. Stop, z którego wyrabiane są czcionki drukarskie, zawiera 50% ołowiu, 25% cyny i 25% antymonu.

Pod względem chemicznym antymon jest bardzo podobny do arsenu, tworzy bowiem z wodorem i tlenem związki, zupełnie analogiczne do odpowiednich związków tego pierwiastka. Antymon posiada również charakter dwoisty, łącząc w sobie własności metaloidowe z metalicznymi.

VIII. GRUPA WĘGLA.

Do grupy węgla należą następujące pierwiastki: węgiel, krzem, cyna i ołów. Wszystkie te ciała są albo dwuwartościowe, albo czterowartościowe. Ponieważ cyna i ołów ujawniają nadzwyczaj słaby charakter metaloidowy, posiadają więcej cech metali, więc bliższe zapoznanie się z temi pierwiastkami odkładamy do cz. II, obejmującej opis ważniejszych metali. Natomiast w końcu grupy węgla umieszczamy opis boru, który jakkolwiek jest pierwiastkiem trójwartościowym, to jednak posiada wiele cech wspólnych z węglem i krzemem.

WĘGIEL. C (Carbo) 12.

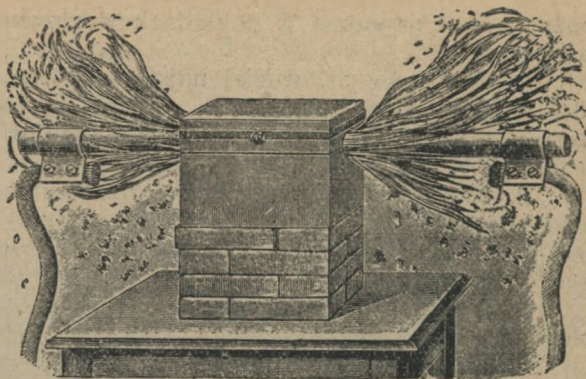
Ciało stałe; gęstość 3,5 (diament), 2,12 (grafit).

Występowanie. Węgiel występuje w stanie wolnym i w stanie związanym. W stanie związanym węgiel stanowi istotną część składową wszystkich organizmów, wchodzi też w skład licznych minerałów. W stanie wolnym znamy węgiel pod trzema postaciami, jako: 1) *diament*, 2) *grafit* i 3) *węgiel niekrystaliczny*.

Diament uchodził dawniej za szczególnie czysty okaz kryształu górskiego (SiO_2). Dopiero w końcu XVIII wieku przekonano się ostatecznie w szeregu doświadczeń, że diament jest palny i że, spalając się, wydaje tylko dwutlenek węgla. Wówczas stało się rzeczą oczywistą, że diament jest krystaliczną odmianą węgla. Kryształy diamentu są zazwyczaj bezbarwne, rzadziej żółte lub czarne; te ostatnie noszą miano *karbado*. Gęstość diamentu wynosi 3,5. Nazwa diamentu powstała od greckiego *adamas* = niepokonany.

W celu wytworzenia diamentu na drodze sztucznej były podjęte liczne próby. W r. 1883 Moissan próbował wytworzyć sztuczne diamenty, rozpuszczając czysty węgiel w żelazie, stopionem w piecu elektrycznym

(rysunek 67), i studząc szybko otrzymany w ten sposób roztwór węgla w żelazie. Moissan przypuszczał, że na tej drodze uda mu się zmusić węgiel do wykryształizowania z żelaza w postaci diamentów. W rzeczy samej węgiel krystalizował się, lecz przybierał głównie postać grafitu, obok którego po rozpuszczeniu żelaza pozostawało zaledwie kilkanaście błyszczących kryształków.



rys. 67.

Śród nich największy miał średnicę $\frac{1}{2}$ mm, a inne były mikroskopowo małe. Kryształki te posiadały zewnętrzne cechy diamentu, to też Moissan uznał je za prawdziwe diamenty.

Grafit jest również krystaliczną odmianą węgla; jest to ciało miękkie, ciemne, nieprzezroczyste i tłustawe w dotknięciu. Gęstość grafitu wynosi średnio 2,12. Obfite pokłady grafitu znajdują się na Syberji, w Stanach Zjednoczonych i w Finlandji. Grafit spala się też w atmosferze tlenu na CO_2 , lecz trudniej od diamentu. Grafitu używa się przeważnie do wyrobu ołówków i tygli, w których wytapia się metale, np. złoto. Nazwa grafitu pochodzi od greckiego grafejn = pisać.

Węgiel niekrystaliczny jest trzecią odmianą alotropową węgla pierwiastkowego. Znamy go w następujących wytworach:

1. Czysty węgiel niekrystaliczny; otrzymać go można przez ogrzewanie w retorcie lub probówce czystego cukru, który zwęgla się stopniowo, tracąc wodór i tlen w postaci wody.

2. Sadza; powstaje przy niecałkowitem spalaniu związków obfitujących w węgiel, jak np. benzyna, nafta, terpentyna, naftalina, kalafonia i t. p. W sadzy mamy koło 95% czystego węgla.

3. Węgiel drzewny; powstaje przy ogrzewaniu drzewa bez dostępu powietrza (przy suchej destylacji). Węgiel drzewny zawiera koło 92% węgla czystego obok niewielkich ilości tlenu i wodoru oraz związków niepalnych (popiół), które są zawsze w drzewie.

4. Koks; otrzymujemy go przez suchą destylację węgla kamiennego. Koks, zależnie od gatunku, zawiera od 85 do 95% węgla, poza tem jest w nim wodór, tlen, siarka, azot i części mineralne (popiół).

5. Węgiel kostny; węgiel ten powstaje przy wyprażaniu kości zwierzęcych; węgiel zawiera niewiele (12%), natomiast dość dużo ma w swym składzie fosforanu i węglanu wapniowego.

Obok wymienionych odmian węgla mamy jeszcze węgiel kopalny, który zawdzięcza swe pochodzenie procesom geologicznym. Są to cząstki zwęglone olbrzymich, dziś już nie istniejących drzew (widłaki, skrzypy, paprocie), których oddzielne części lub kształty odeiśnięte

można nieraz napotkać w pokładach węglowych. Do węgla kopalnego zaliczamy:

1. **Antracyt** węgiel najstarszej formacji, zawierający 90 do 95% węgla, mało ciał lotnych. zapala się trudno i wymaga dużego ciągu. Antracyt wydaje dużo ciepła i stanowi bardzo cenny materiał opałowy.

2. **Węgiel kamienny** różnych gatunków z zawartością węgla 65—90%. Śród tych węgli mamy tak zw. węgle chude, które przy paleniu nie zlepiają się i nie dają koksu i węgle tłuste, zlepiające się i wydające dobry koks.

3. **Węgiel brunatny** jest najmłodszą formacją węgla kamiennego. Mamy w nim koło 60% węgla.

W związku z węglem kopalnym warto wspomnieć o torfie, który powstaje przez powolne zwięglenie mchów i roślin błotnych. Torf znany jest też w licznych odmianach, zawiera mniej węgla, niż węgiel brunatny.

⟨Pokłady węgla kamiennego są źródłem bogactwa kraju, gdyż tylko w tych krajach, gdzie znajduje się węgiel, rozwinąć się może wielki przemysł fabryczny. Potężne złoża węgla kamiennego występują w Anglii, Belgii, Francji i w Niemczech. Dla Polski najważniejszem jest Śląsko-Małopolskie zagłębie węglowe, położone między górnym biegiem Wisły i Odry. Część tego zagłębia, t. zw. zagłębie Dąbrowskie, odznacza się wielką, bo 20 metrów sięgającą, grubością pokładów węgla. Jeszcze bogatsze są zagłębia na Śląsku Cieszyńskim i Górnym; dostarczają one poza tem gatunków węgla, nadających się do wyrobu gazu świetlnego i koksu.

Górnictwo węglowe w Polsce rozpoczęto za czasów Stanisława Augusta, dotąd bowiem obfite lasy dostarczały taniego paliwa. Pierwszą większą kopalnię założono w roku 1796 w Dąbrowie za rządów pruskich i nazwano „Reden“ (hr. Reden był pruskim dyrektorem górnictwa).

Obecna roczna produkcja kopalni byłej Kongresówki wynosi około 5 milionów tonn węgla kamiennego. Na naszym Górnym Śląsku 47 czynnych kopalni węgla produkuje rocznie 34,5 miliona tonn węgla, w tem jednak tylko 1½ miliona tonn takiego węgla, który na koks zamienić można.

Dobywanie węgla. Gdy pokład węgla znajduje się blisko powierzchni ziemi, to wydobywanie odbywa się drogą odkrywką, t. j. przez odstonięcie złoża; z takiej odkrywki głębszych warstw węgla wydobyć wszakże nie można, najniżej do 15 metrów, gdyż zbrocza groziłaby zawaleniem. Na obszarze Zagłębia spotykamy dość często takie porzucone odkrywki (rys. 68). Poszukiwanie węgla w głębszych warstwach dokonywa się przez wiercenie otworów w głąb z pomocą rozmaitych śwідrów; muszą to być nieraz narzędzia bardzo twarde, by się nie zniszczyły podczas przebijania napotykaných skał. Używają tu niekiedy np. śwідra diamentowego.

Gdy przez takie próbne wiercenia, sięgające w głąb niekiedy do dwóch kilometrów, stwierdzone zostanie, że złożo węgla przypada w znacznej głębokości, wtedy dociera się doń przez szyby i chodniki (sztolnie). Wybijanie szybu dokonywa się najczęściej przez

rozsadzanie materiałami wybuchowymi: szyb zostaje następnie omurowany, lub żelazem oprawiony. Chodniki są to rozległe kurytaryze poziome, przebite na różnych niby piętrach; są one omurowane celem zabezpieczenia od ucisku skał otaczających. Warstwy węgla nie leżą poziomo, lecz pochyło, to też, w miarę jak górnicy wybierają spodnią część takiej warstwy, powstaje droga pochyła, czyli p o c h y ł-



rys. 68. Odkrywka w Dąbrowie Górniczej.

nia. po której wyłamywany węgiel dostaje się do odpowiedniego chodnika. Stąd wózki, ciągnięte przez ludzi lub konie, podwożą go do szybu wyciągowego, przez który w klatce, poruszanej maszynami ku górze, odstawiony zostaje do nadszybia czyli na powierzchnię ziemi. Puste przestrzenie, pozostające po wydobyciu węgla, zapelniają podsadzką, t. j. najczęściej piaskiem lub gruzem.

Własności. Węgiel jest nietopliwy, w temperaturze wyższej sublimuje, nie rozpuszcza się w żadnym rozpuszczalniku, oprócz tylko niektórych roztopionych metali. W stopionem żelazie węgiel rozpuszcza się względnie łatwo, a po ostygnięciu krystalizuje się w postaci grafitu. Węgiel drzewny, a jeszcze w większym stopniu węgiel, pochodzący od prażenia części zwierzęcych (kości, krew i t. p.), posiada zdolność pochłaniania gazów i substancyj stałych, rozpuszczonych w cieczach. Na tej własności węgla opiera się sposób odbarwiania płynów. Droga przygotowania płynu z węglem często można usunąć z roztworu substancje barwiące. Dla swej zdolności pochłaniania węgiel bywa też używany do urządzania filtrów do wody.

Doświadczenie. Wlejmy do kolbki 50 cm³ wina czerwonego i dosypmy trochę węgla zwierzęcego. Pogotujmy zawartość kolby na siatce w przeciągu 5—10 minut i przefiltrujmy a przekonamy się, iż wino straciło prawie zupełnie swój barwnik. W podobny sposób można odbarwić lakmus.

Rozżarzony węgiel łączy się bezpośrednio z siarką na siarczek węgla CS₂. Krzem i węgiel łączą się w temperaturze pieca elektrycznego na związek CSi, zwany *karborundem* i używany do szlifowania metali, szkła i kamieni. Pod wpływem wyładowań elektrycznych powstaje z węgla i wodoru acetylen C₂H₂. W temperaturach wyższych węgiel łączy się też z niektórymi metalami, tworząc tak zw. *węgliki*, lub *karbidy*, np. węgiel wapnia CaC₂, używany do wyrobu acetylenu. Znane są też węgliki żelaza.

Cząsteczka węgla składa się prawdopodobnie z większej liczby atomów.

Związki węgla z tlenem.

Z tlenem węgiel tworzy kilka związków: wśród nich na szczególną uwagę zasługują: *tlenek węgla* CO i *dwutlenek węgla* CO₂.

DWUTLENEK WĘGLA CO₂.

Gaz; gęstość 1,53 (powietrze = 1). Zwracał na siebie uwagę już w starożytności.

Występowanie. Dwutlenek węgla występuje w przyrodzie zarówno w stanie wolnym, jak i związanym. W stanie wolnym istnieje on w powietrzu, znajduje się w wodzie źródlanej i wydostaje się wprost z ziemi, ze szczelin i rozpadlin (Psia grota koło Neapolu); wchodzi też w skład naturalnych wód mineralnych, zwanych gazowemi, albo szczawami (Szczawnica, Kudowa, Selters). — W stanie związanym dwutlenek węgla wchodzi w skład licznych węglanów, t. j. soli kwasu węglowego H₂CO₃, który tworzy się z dwutlenku węgla i wody. Śród tych węglanów najbardziej jest rozpozszechniony węglan wapniowy CaCO₃, istniejący w bardzo wielu odmianach, i węglan magnezowy MgCO₃. Szpat islandzki i biały marmur kararyjski są czystym węglanem wapniowym.

Powstawanie i otrzymywanie. Znane są następujące przypadki powstawania dwutlenku węgla:

1. Spalanie węgla w powietrzu, lub w atmosferze tlenu.
2. Spalanie ciał, zawierających węgiel.

Doświadczenie. Nad palącą się świecą lub gazem trzymamy przez chwilę dużą kolbę, odwróconą do góry dnem. Rozgrzane produkty spalania (przeważnie H₂O i CO₂) wchodzi do kolby i, jako lżejsze (bo ogrzane), wypierają powietrze ku dołowi, podnosząc się same do góry. Odwróćmy teraz kolbę i nalejmy do niej trochę wody wapiennej: zmętnieje ona natychmiast.

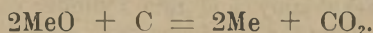
3. Oddychanie organizmów; proces ten, jak o tem wiemy, jest tylko szczególnym przypadkiem palenia się.

Doświadczenie. Do próbówki nalewamy trochę przezroczystej wody wapiennej i wdmuchujemy do niej przez rurkę powietrze ustami: woda mętnieje.

4. Fermentacja alkoholowa, polegająca na tem, że ciała cukrowe ulegają w pewnych warunkach przemianie, wydając alkohol i dwutlenek węgla. Fermentację wywołują drożdże, które są żywymi organizmami jednokomórkowymi. Znaczne ilości dwutlenku węgla powstają w gorzelniach, browarach i t. p. zakładach przemysłu fermentacyjnego.

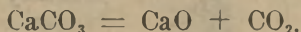
Tworzeniem się dwutlenku węgla tłumaczy się pękanie naczyń, zawierających kompoty i soki owocowe. Jeżeli w naczyniu takim pozostaną żywe komórki drożdżowe, to mnożąc się, dadzą one wkrótce mnóstwo innych, które wywołują proces fermentacyjny; wytwarzający się zaś dwutlenek węgla rozsadzi naczynie. Sfermentowane kompoty i soki mają smak i zapach alkoholu.

5. Redukcja tlenków metali z pomocą węgla, przykład:



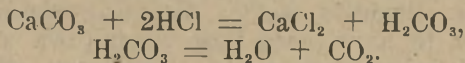
Redukcja tlenków metali zapomocą węgla stanowi istotę większości procesów hutniczych, dzięki którym z rud „wytapia“ się metale czyste.

6. Rozkład węglanów w wyższej temperaturze. Wszystkie węglany, z wyjątkiem węglanu sodu, potasu i kilku innych metali, ulegają łatwo przy ogrzewaniu rozkładowi na tlenek metalu i dwutlenek węgla. Przykład tego procesu mamy przy otrzymywaniu wapna niegaszonego:



7. Działanie kwasów na węglany, t. j. sole kwasu węglowego; jest to najdogodniejszy sposób laboratoryjnego otrzymywania dwutlenku węgla.

Weźmy np. ogromnie rozpowszechniony w świecie mineralnym węglan wapnia CaCO_3 , który istnieje w najrozmaitszych odmianach, jako pięknie krystaliczny i doskonale przezroczysty szpat dumny, jako marmur, wapieniak, kreda i t. d.; poddajmy którąkolwiek z tych odmian węglanu wapniowego działaniu jakiegoś kwasu, np. solnego, a otrzymamy dwutlenek węgla, powstający z rozkładu nietrwałego kwasu węglowego:

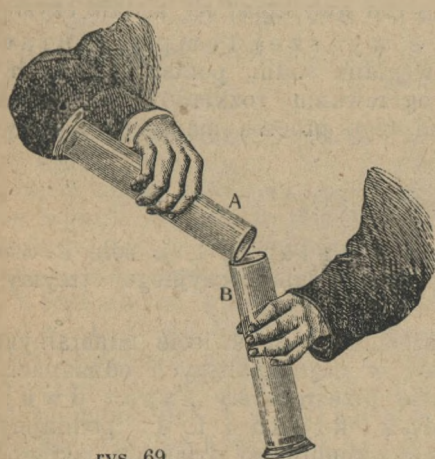


Uwaga. Do otrzymania dwutlenku węgla w laboratorium używamy przeważnie tłuczonego marmuru i kwasu solnego (na 6 obj. wody 1 obj. stęż. HCl). Najodpowiedniejszym aparatem do otrzymywania tego gazu jest aparat Kipp'a. Ponieważ dwutlenek węgla jest znacznie cięższy od powietrza i nie posiada własności trujących, więc zbierać go będziemy we wszystkich następujących doświadczeniach do naczyń otwartych, zanurzając w nich do samego dna rurkę, z której wypływa gaz.

Własności. Dwutlenek węgla w zwykłych warunkach jest gazem bezbarwnym. W temperaturze 0° gaz ten skrapla się pod ciśnieniem 36 atmosfer; jego temperatura krytyczna wynosi 31° . ciśnienie krytyczne 73 atmosfer. Jeżeli przechowywany pod ciśnieniem ciekły dwutlenek węgla szybko wypuścimy nazewnątrz, to zestala się on na śnieżną masę białą, używaną często, jako znakomity środek oziębiający, szczególnie w mieszaninie z eterem. Dwutlenek węgla jest $1\frac{1}{2}$ raza cięższy od powietrza; wypiera je też zazwyczaj z naczyń otwartych, sam zaś ulatnia się z nich bardzo wolno. Gaz ten można, podobnie jak ciecz, przelewać z naczynia do naczynia lub ściągać syfonem.

Doświadczenie. Na szalce czulej wagi stawiamy zlewkę, zrównowozając ją przez nasypanie piasku na drugą szalkę. Następnie przechylamy nad tą zlewką naczynie, wypełnione dwutlenkiem węgla (patrz uwagę w p. 7). Gaz ten wleje się do zlewki i wyprze powietrze. Skutkiem tego szalka ze zlewką opadnie ku dołowi.

Doświadczenie. Do cylindra *B* (rys. 69) nalewamy na dno trochę wody wapiennej i przechylamy nad nim cylinder *A*, wypełniony dwutlenkiem węgla, poczem cylinder *B* zatykamy dłonią i kłócimy zawartość; woda wapienna mętnieje. Cylindry można zastąpić przez zlewki.



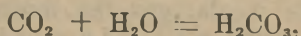
rys. 69.

Dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie względnie łatwo: w temperaturze zwykłej i pod ciśnieniem 1 atmosfery 1 objętość wody rozpuszcza 1 objętość tego gazu. Obniżenie temperatury i podniesienie ciśnienia zwiększa rozpuszczalność dwutlenku węgla. Jeżeli zaś zmniejszymy ciśnienie nad nasyconym roztworem dwutlenku węgla, to gaz ten pocznie wydzielać się bardzo szybko. Tem się tłumaczy pienienie się napojów wysokowych i wody sodowej przy otwieraniu naczyń z niemi, a także burzenie się niektórych wód źródłanych.

Pod względem chemicznym dwutlenek węgla jest ostatecznym produktem utlenienia węgla; nie może się on dalej utleniać, gdyż zawiera już tę największą ilość tlenu (dwa atomy), którą jest w stanie związać jeden atom węgla. Dwutlenek węgla sam się nie pali i palenia innych ciał nie podtrzymuje, ponieważ jest związkiem trwałym i z trudnością oddaje swój tlen. Płomień takich ciał, jak świeca, drzewo, zapalka, węgiel i t. p., gaśnie w atmosferze CO_2 natychmiast. Ponieważ oddychanie jest tylko szczególnym wypadkiem utleniania, więc i ten proces w atmosferze dwutlenku węgla jest niemożliwy, to też ludzie i zwierzęta duszą się w tym gazie.

Doświadczenie. Na schodkach, zrobionych z drutu, umieszczamy kawałki stoczka woskowego, zapalamy je i wkładamy do dość dużej zlewki (rys. 70). Następnie wpuszczamy do jej zlewki dwutlenek węgla przez rurkę, sięgającą dna. W miarę tego, jak gaz będzie wypierał powietrze od dołu, świeceki będą kolejno gasły.

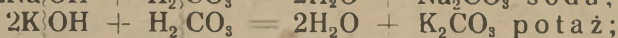
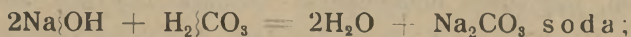
Kwas węglowy H_2CO_3 . Dwutlenek węgla należy uważać za bezwodnik kwasowy, gdyż wodny jego roztwór posiada własności kwasu. Kwasu tego, któremu należy nadać wzór H_2CO_3 :



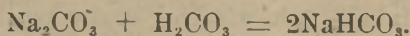
nie udaje się jednak wyosobnić, gdyż przy stężaniu wodnych roztworów dwutlenku węgla bezwodnik CO_2 ulatnia się wraz z parą wodną; zachodzi tu rozkład kwasu na H_2O i CO_2 :



Jeżeli więc kwas ten istnieje w stanie wolnym, to musi być nadzwyczaj nietrwały. Trwalsze są natomiast i dobrze znane sole kwasu węglowego. Jeżeli dwutlenek węgla wpuszczać będziemy do roztworu wodorotlenku sodowego, potasowego lub wapniowego, to gaz ten będzie ulegał pochłanianiu, wiążąc się pierwotnie z wodą na kwas węglowy H_2CO_3 , który następnie utworzy z wymienionemi zasadami sole:



Wobec nadmiaru CO_2 otrzymujemy w warunkach powyższych sole kwaśne, które powstają z soli obojętnych:



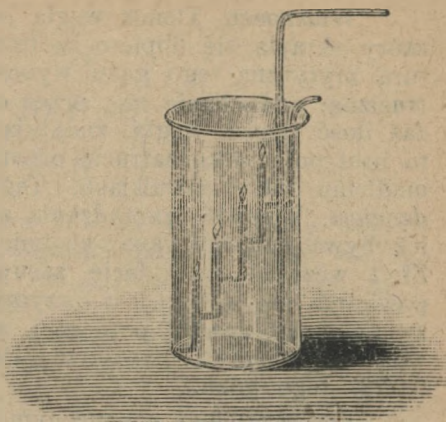
Skutkiem hydroliny roztwory Na_2CO_3 i K_2CO_3 są alkaliczne (str. 73).

O solach kwasu węglowego pomówimy jeszcze przy charakterystyce poszczególnych metali.

TLENEK WĘGLA CO .

Gaz; gęstość 0,967 (powietrze = 1).

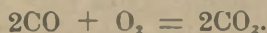
Powstawanie i otrzymywanie. Tlenek węgla powstaje zawsze obok dwutlenku, jeżeli ciało, zawierające węgiel, pali się wobec tak małego dopływu powietrza, że nie wszystek jego węgiel może się utlenić na CO_2 ; wówczas część utlenienia się tylko na CO .



rys. 70.

Własności. Tlenek węgla jest gazem bezwonny i bezbarwny, który skrapla się dopiero w temperaturach bardzo niskich; temperatura krytyczna tego gazu wynosi $-139,5^{\circ}$. Tlenek węgla jest silną trucizną: oddychanie nim przez czas dłuższy spowodowadza śmierć. Jeżeli zaś ilość tlenku węgla, znajdująca się w powietrzu, jest nieznaczna, to następuje tylko zatrucie organizmu, objawiające się w bólu głowy, omdleniu lub konwulsjach. Tego rodzaju zatrucie nazywamy *zaczadzeniem*. Wypadki zaczadzenia zdarzają się dość często, a większość ich bywa spowodowana nieumiejętnem obchodzeniem się z piecami. Zbyt wczesne zamknięcie zasuw i zmniejszenie przez to dopływu powietrza do pieca jest przyczyną wytwarzania się tlenku węgla, zwanego w mowie potocznej *czadem*, który wydostaje się nazewną i zatrutą powietrze. Do zatrucia powietrza wystarcza już 0,05% tego gazu.

Pod względem chemicznym tlenek węgla jest tlenkiem obojętnym. Będąc niższym stopniem utlenienia węgla, gaz ten może przybierać jeszcze jeden atom tlenu. Tlenek węgla pali się płomieniem:



Płomyk niebieskawy, unoszący się nad tłaczami się węglami, jest właśnie płomieniem palącego się tlenku węgla.

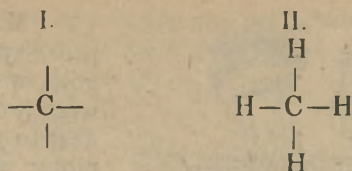
SIARCZEK WĘGLA CS_2 .

Związek ten powstaje, jeżeli przez żarzące się węgle puszczaemy strumień pary siarki. Jest to ciecz dość ciężka (gęstość 1,29) o bardzo niemiłym zapachu. Siarczek węgla wrze już w 46° i zapala się bardzo łatwo. Pod względem chemicznym związek ten jest analogiczny do CO_2 .

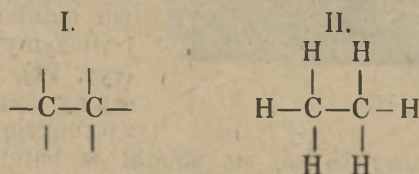
Węglowodory.

Węgiel tworzy z wodorem mnóstwo związków, zwanych *węglowodorami*. Istnienie tak wielkiej liczby węglowodorów tłumaczy się zdolnością atomów węgla do wiązania się z sobą w tak zwane łańcuchy lub pierścienie, stanowiące szkielet węglowy cząsteczki, z którym połączone są atomy wodoru. Cząsteczka węglowodoru może zawierać jeden, dwa, trzy i t. d., wreszcie bardzo wiele atomów węgla, związanych w łańcuchy lub pierścienie i wiążących z kolei atomy wodoru. Zależnie od postaci szkieletu węglowego węglowodory można podzielić na grupy.

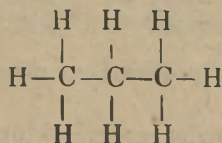
1) **Węglowodory nasycone.** Zaczniemy od najprostszego węglowodoru, którego cząsteczka zawiera tylko jeden atom węgla. Węglowym szkieletem takiej cząsteczki jest zatem tylko jeden atom węgla, ujawniający cztery jednostki powinowactwa (I), po których nasyceniu przez atomy wodoru powstaje węglowodór CH_4 (II) — zw. *metanem*:



Jeżeli zaś cząsteczka węglowodoru zawiera dwa atomy węgla, to jej szkielet węglowy powstaje ze związania dwóch atomów węgla, które tracą na wytworzenie łącznika po jednej jednostce powinowactwa. Cały więc szkielet węglowy (I) rozporządza teraz 6 jednostkami powinowactwa i może związać 6 atomów wodoru, wytwarzając cząsteczkę węglowodoru C_2H_6 , zw. *etanem* (II).

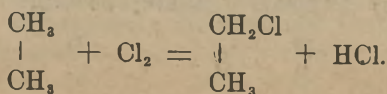


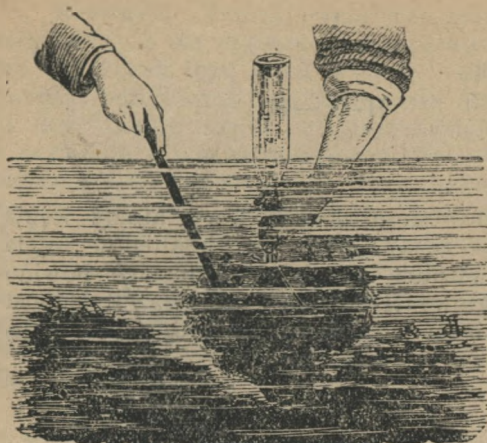
Podobnie możemy wyobrazić sobie cząsteczkę *propanu*, węglowodoru C_3H_8 o trzech atomach węgla, związanych w łańcuch.



Rozumując w sposób powyższy, t. j. opierając się na stałej wartościowości atomów węgla, oraz na ich zdolności do łączenia się w łańcuchy, przewidzieć można cały szereg węglowodorów o wzorach C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} i t. d., a więc o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} , w którym należy zamiast n postawić kolejno 1, 2, 3 i t. d. Liczne z pośród przewidzianych w ten sposób związków albo znano już przedtem, albo później napotkano w przyrodzie, albo wreszcie drogą syntezy otrzymano w pracowni.

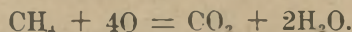
Wszystkie te węglowodory o wzorze ogólnym C_nH_{2n+2} noszą nazwę węglowodorów *nasyconych*, gdyż nie są one zdolne do reakcji przyłączenia innych atomów; można w nich tylko poszczególne atomy wodoru wymienić na inne atomy. Uzasadnienie tej cechy węglowodorów upatrujemy w całkowitem nasyceniu jednostek powinowactwa węgla przez wodór. W etanie np. niema ani jednej jednostki powinowactwa węgla, nie zajętej przez wodór, to też do związku tego nie można przyłączyć ani jednego atomu, można natomiast wymienić jeden lub kilka atomów wodoru na inne, np. na chlor.





rys. 71.

Metan CH_4 jest najprostszy węglowodorem w ogóle, w szczególności — w szeregu węglowodorów nasyconych. Jest to gaz, dość rozpowszechniony w przyrodzie: wydobywa się on z ziemi w pobliżu źródeł naftowych, tworzy się w kopalniach węgla, wydostaje się także z dna błot i trzęsawisk. Stąd też powstała druga nazwa: *gaz błotny*. Jeżeli zanurzymy do płytkiego stawu butelkę wypełnioną wodą i włożymy do jej szyjki lejek (rys. 71), a następnie poruszymy kijem dno stawu, to zaczęną się unosić pęcherzyki gazu błotnego, który będzie się zbierał w butelce. Metan stanowi istotną część składową gazu świetlnego. Węglowodór ten, jak zresztą i wszystkie inne węglowodory, jest palny, a spalając się, wydaje CO_2 i H_2O :



Gaz błotny tworzy z powietrzem mieszaninę, która przy zetknięciu z ogniem wybuchą.

Etan C_2H_6 jest również gazem, który w niewielkiej ilości znajduje się w gazie świetlnym.

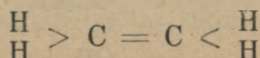
Propan C_3H_8 i butan C_4H_{10} są też gazami.

Węglowodory o większej zawartości węgla w cząsteczce są już bądź cieczami, bądź ciałami stałymi.

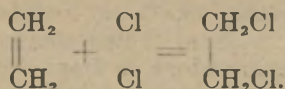
2) **Węglowodory nienasycone.** Oprócz węglowodorów, których poszczególne atomy węgla wiążą się tylko łącznikami pojedynczymi, znane są jeszcze takie, w których cząsteczce między dwoma atomami węgla istnieje łącznik podwójny lub potrójny. W szkielecie węglowym może być kilka takich łączników. Węglowodory, posiadające w swych cząsteczkach łączniki podwójne lub potrójne między atomami węglowymi, nazywają się *nienasyconymi*.

Węglowodory nienasycone odpowiadają ogólnym wzorom C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ i t. d. Węglowodory nienasycone mogą przyłączać do swych szkieletów węglowych inne atomy, nie tracąc atomów wodoru; przyłączaniu temu towarzyszy zamiana łącznika podwójnego lub potrójnego na pojedynczy.

Najprostszy węglowodorem nienasyconym jest *etylen* C_2H_4 , którego wzór należy napisać w takiej postaci:



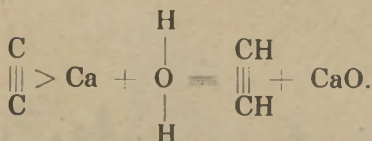
Etylen jest gazem, powstającym przy suchej destylacji węgla; jako węglowodór nienasycony, może przyłączać chlor:



Jako przykład węglowodoru z łącznikiem potrójnym między atomami węglowymi należy przytoczyć acetylen C_2H_2 :

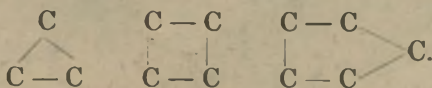


Jest to gaz, który powstaje przez działanie wody na węglik wapniowy:

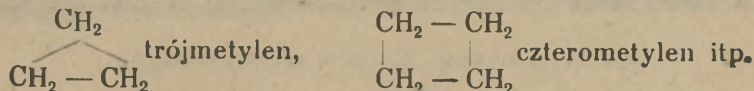


Acetylen używa się do oświetlenia. Gaz ten daje światło piękne i jasne.

3) **Węglowodory cykliczne, czyli pierścieniowe.** Szkielet węglowy może tworzyć pierścień z trzech lub większej liczby atomów węgla:



Jeżeli wszystkie wolne jednostki powinowactwa węgla nasycimy przez wodór, to otrzymamy węglowodory cykliczne nasycone, na przykład:

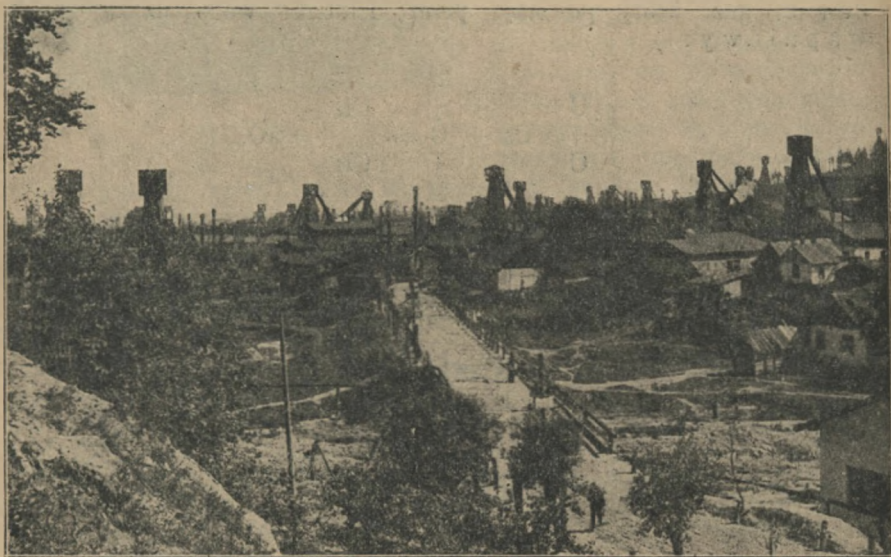


Śród węglowodorów cyklicznych mogą być i nienasycone, na przykład *pinen* (pinus = sosna), stanowiący główną część składową terpentyny.

4) **Węglowodory benzolowe.** Z dalszych badań nad chemią związków węglowych wynika konieczność wyodrębnienia śród węglowodorów cyklicznych licznej gromady ciał, które wyprowadzić można było od innego naczelnego węglowodoru, t. zw. benzolu C_6H_6 . Szereg tych węglowodorów nazwano *benzolowym*. Wzór benzolu stanowi łańcuch z 6-ciu grup CH , związanych w pierścieniu, tak iż grupy te znajdują się u wierzchołków umiarkowego sześcioboku. W pewnym pokrewieństwie z benzołem znajduje się naftalina C_{10}H_8 .

Węglowodory występujące w przyrodzie. Ropa naftowa, wosk ziemny i asfalt. Węglowodory o większej zawartości węgla w cząsteczce są bądź cieczami, bądź ciałami stałymi. Liczne

z nich występują w ziemi i są według wszelkiego prawdopodobieństwa tego samego pochodzenia, co metan i towarzyszące im inne węglowodory gazowe, t. j. powstały skutkiem rozkładu organizmów zwierzęcych lub roślinnych w wyższej temperaturze i ciśnieniu. Inni uczeni twierdzą wszakże, że węglowodory te mogły też wytworzyć się z istniejących wewnątrz ziemi węglików metali pod działaniem wody w podobny sposób, jak powstaje acetylen z węglika wapnia. Są też przypuszczenia, że węgiel kamienny w warstwach głębszych, pod wpływem wyższej temperatury i ciśnienia, ulegał suchej destylacji i wydał ropę. Mieszanina węglowodorów gazowych, płynnych i stałych, należących do rozmaitych szeregów, tworzy ropę naftową.



rys. 72. Borysław. Widok w stronę Tustanowic.

Największe tereny naftowe spotykamy w Ameryce Północnej (Pensylwanja), na Kaukazie (okolice Baku), w Małopolsce, gdzie tereny roponośne biegną łukiem wzdłuż Karpat podgórzami od Limanowej do Kosowa, inaczej więc od Dunajca do Czeremosza. Największych ilości ropy dostarczają okolice Schodnicy, Borysławia i Tustanowic (rys. 72). Ropa występuje też w Rumunji, Czechosłowacji, Japonji, na wyspach Borneo i Jawa.

Stałym towarzyszem ropy jest *gaz ziemny*, tworzący mieszaninę węglowodorów gazowych. Występując wraz z ropą, gaz ziemny częściowo się w niej rozpuszcza, poczęści zaś wypełnia pory warstw skalnych, powodując nieraz znaczne ciśnienia, w następstwie czego odbywa się wędrówka ropy z jednej warstwy do drugiej, a niekiedy wytłaczanie jej na powierzchnię w postaci nawet fontanny czyli ropotrysku.

W celu wydobywania ropy używa się za przykładem Ameryki nowej metody wiertniczej, która polega na użyciu ciężkiego, opadającego dłóta stalowego. Dłóto, zwane wogóle świdrem, zwiesza się na odpowiednio długiej linii stalowej; uniesione właściwym mechanizmem cokolwiek ku górze, zostaje nagle puszczone, a spadając, uderza z siłą o dno wybijanego otworu. Od tych uderzeń skała się kruszy, a świder zapada coraz głębiej. Skoro na dnie szybu zbierze się większa ilość okruchów skalnych, wówczas wyciągają z szybu dłóto, a okruchy usuwają z pomocą odpowiedniego czerpaka, zwanego łyżką. Otwór wiertniczy trzeba zabezpieczyć rurami od zasypania przez otaczające warstwy i od przesączenia się wody.



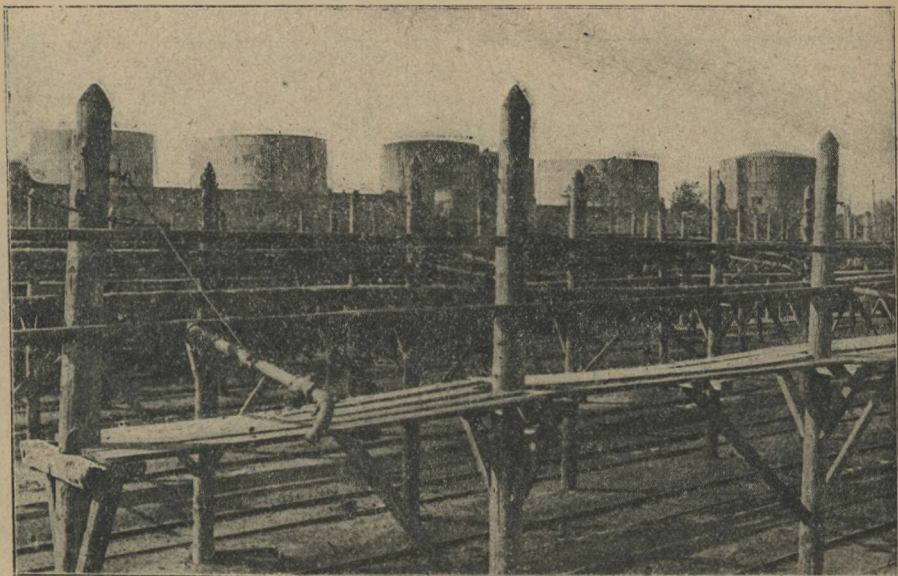
rys. 73. Borysław. Szyb na górze Horodyszcze.

Nad szybem czyli otworem świdrowym znajduje się budynek, około 25 metrów wysokości mający, t. zw. wieża wiertnicza (rys. 73) wraz z szopą, mieszczącą maszynę parową, poruszającą mechanizm wiertniczy.

Pogłębianie szybu kończy się oczywiście z chwilą, gdy się osiągnie poziom ropy, która wówczas mniej lub więcej obficie wciska się do szybu. Ponieważ ropa stosunkowo rzadko wznosi się sama aż do górnego wylotu szybu, trzeba więc ją pompować, albo „tłokować“. Odpowiednie maszyny ustawione w pewnej od szybu odległości, opalane ropą lub gazem ziemnym, tłoczą ropę do górnego otworu szybu, a stąd siecią rur, czyli t. zw. rurociągami (rys. 74) przepędza się ją na stację kolejową do nalewalni, gdzie splywa wprost do podstawionych specjalnych wozów kolejowych — cystern (rys. 75).

Pociągi cystern wiozą ropę do rafinerji. W Drohobyczu znajduje się wielka rafinerja, będąca własnością Państwa Polskiego.

Przeróbka ropy. Przez stopniową destylację ropy naftowej wydobywa się z niej kolejno eter naftowy (temp. wrz. 40° — 60°), benzyna lekka (temp. wrz. 60° — 80°), używana do motorów i do czyszczenia plam tłustych, benzyna ciężka, ligroina, gazolina (temp. wrz. 80° — 150°), następnie dopiero w granicach od 150° do 300° przechodzi właściwa nafta, mająca gęstość około 0,825. Składnikami ropy, mającymi punkt wrzenia wyższy od 300° są oleje do smarowania maszyn, wazelina i parafina.



rys. 74. Borysław. Rurociągi i zbiorniki ropy.

W okolicach Borysławia i Truskawca w Małopolsce i nad jeziorem Utah występuje też mieszanina wyłącznie stałych węglowodorów, zwana woskiem ziemnym lub ozokeritem, przerabiana na ceryzynę, służącą do wyrobu świec, masy do podłóg — jako surogat drogiego wosku pszczelnego.

Pod względem chemicznym zbliżony jest do wosku ziemnego asfalt naturalny (zawiera jednak tlen i siarkę). Występuje nad morzem Martwym i na wyspie Trynidad u ujścia rzeki Orinoko. Asfalt naturalny, stopiony i zmieszany z piaskiem, służy jako materiał na chodniki uliczne, do wyrobu laku i t. p.

Terpeny. W świecie roślinnym występuje szereg węglowodorów o składzie $C_{10}H_{18}$, zwanych ogólnie terpenami. Do nich należy *pinen*, stanowiący główny składnik terpentyny, wydobywanej z żywicy różnych gatunków sosny. Zbieranie żywicy nazywa się żywicowaniem. Polega ono na tem, że pień sosny od strony słonecznej

obnaża się z kory i nacina się miazgę. Z miejsc naciętych wypływa żywica do naczyń, umocowanych poniżej. Żywicę poddaje się destylacji. Lotna część nazywa się *terpentyną*, a nielotna *kalafonją*.

Inny przykład występowania terpenów stanowi *limonen*, zawarty w soku skórki pomarańczowej.

Do kategorii ciał, pokrewnych terpenom, należy *kauczuk*, wydobywany z soku mlecznego drzew, rosnących w Indjach, Afryce i Ameryce. Kauczuk stopiony z siarką daje *ebonit*, używany do wyrobu izolatorów elektrycznych, grzebieni, obsadek do piór i ołówków.

Podobną do kauczuku jest *gutaperka*, różniącą się od niego tem, że w składzie swym zawiera tlen.



rys 75. Borysław. Nalewanie ropy do wagonów.

Pochodne węglowodorów. Związki organiczne i nieorganiczne.

Wystawmy sobie teraz, że w węglowodorze wymieniliśmy część atomów wodoru na atomy chlorowców, tlenu, siarki, azotu i innych pierwiastków, lub wreszcie na grupy atomów. Otrzymamy przez to cały szereg ciał nowych, zwanych *pochoďnymi węglowodorów*. Posiadają one ten sam szkielet węglowy, lecz zamiast niektórych atomów wodorowych, zawierają atomy innych pierwiastków. Teoretycznie związki takie powinny istnieć w nieograniczonej ilości, w rzeczywistości zaś dotychczas poznano ich już kilkaset tysięcy. Wszystkie te związki noszą miano *organicznych*. Nazwę tę otrzymały pochodne węglowodorów i niektóre węglowodory jeszcze wówczas, gdy znano zaledwie ich część, którą umiano wyosabniać tylko z organizmów i ich wytworów. Przypuszczano wówczas, że związki te mogą powstawać tylko w organizmach żywych, przy udziale tajemniczej *siły życiowej*, i przeciwsta-

wiano je tym wszystkim związkom, które istnieją w naturze nieożywionej i które można było otrzymywać w laboratorium. jak np. sól kuchenną, wodę, sole kwasu fosforowego i t. d. Związki, istniejące w naturze nieożywionej, nazwano wówczas *mineralnymi* albo *nieorganicznymi*, wyłączając ich powstawanie z pod wpływu siły życiowej. Jednocześnie z tym podziałem związków na nieorganiczne i organiczne powstał podział chemji na *nieorganiczną* albo *mineralną* i *organiczną*. Pierwsza miała za zadanie odtwarzanie i badanie związków nieorganicznych, druga — wyłącznie tylko wydobywanie gotowych związków z państwa roślinnego i zwierzęcego oraz ich badanie; o wytwarzanie związków organicznych nie kuszono się nawet, uważając to za rzecz, nie podlegającą ludzkiej mocy. Dopiero w r. 1828 Wöhler otrzymał w laboratorium *mocznik*, ciało, które do owego czasu umiano tylko wydobywać z moczu. Był to pierwszy dowód, że związki organiczne mogą powstawać poza organizmami. Za nim posypały się nowe dowody, gdyż od tego czasu rok każdy przynosił syntezę ciał innych, które przedtem znano tylko w organizmach. Po zjawieniu się pierwszych syntez w dziedzinie związków organicznych runął filar, na którym wspierano twierdzenie o *istotnej* różnicy między związkami organicznymi i nieorganicznymi, zachwiała się wiara w tak pojętą rolę siły życiowej; przekonano się, że obie te dziedziny związków podlegają tym samym prawom chemicznym i fizycznym.

Zdawałoby się, że z chwilą usunięcia granicy między związkami organicznymi i nieorganicznymi powinnyby zniknąć nazwy te i sam podział chemji na organiczną i nieorganiczną. Tymczasem i jedno, i drugie pozostało w nauce dotychczas, lecz nie tylko jako rzecz. przekazana tradycją, ale także dlatego, że z powodu ogromnej ilości związków węgla wyłączono je ze względów praktycznych w oddzielną gałąź chemji, której pozostawiono dawną nazwę. Oprócz tego metody badania związków węgla są nieco odmienne od metod badania innych ciał. W każdym bądź razie obecny podział chemji na nieorganiczną i organiczną nie ma tego podkładu ideowego, jaki posiadał przed Wöhlerem; dziś mówimy, że chemja organiczna jest to chemja związków węgla.

Inne związki węgla.

Chlorowcowe pochodne węglowodorów. Przez bezpośrednie działanie chlorowców, głównie chloru i bromu, na węglowodory nasycone można wymienić jeden atom wodoru na chlorowiec, a wówczas otrzymamy związki, złożone z węgla, wodoru i chlorowca. W innych warunkach można pośrednio lub bezpośrednio wymienić na chlorowce więcej atomów wodoru, lub nawet wszystkie i otrzymać cały szereg nowych związków. Z metanu CH_4 można np. otrzymać bezpośrednio *chlorek metylu* CH_3Cl (grupa CH_3 zwie się *metylem*), z etanu C_2H_6 — *chlorek etylu* i t. d. Grupy: *metyl* CH_3 , *etyl* C_2H_5 i t. d., zwą się wogóle *rodnikami jednowartościowymi*. Śród chlorowcowych pochodnych metanu wymienić należy *chloroform* CHCl_3 i *jodoform* CHI_3 , gdyż oba te ciała posiadają wielkie znaczenie praktyczne.

Chloroform CHCl_3 otrzymuje się przez działanie podchlorynów na alkohol zwyczajny. Jest to ciecz bezbarwna i ciężka o zapachu słodkawym; używa się w technice jako rozpuszczalnik tłuszczów, a także do wielu innych celów; w lecznictwie zaś jako środek usypiający.

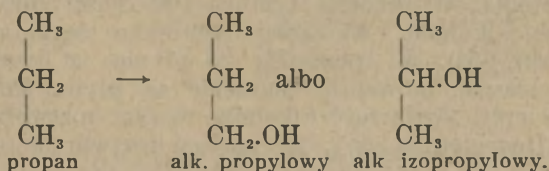
Jodoform CHI_3 otrzymuje się przez gotowanie alkoholu, jodu i potażu lub wodorotlenku potasowego. Jest to ciało stałe o barwie żółtej i przenikliwym zapachu; posiada własności antyseptyczne.

Doświadczenie. W probówce umieszczamy niewielki kryształek jodu i dolewamy 2 cm^3 alkoholu. W drugiej probówce rozpuszczamy w 3 cm^3 gorącej wody 1 gr. sody (albo potażu) i dolewamy ten roztwór do pierwszej probówki, poczem ogrzewamy mieszaninę nad palnikiem. Jeżeli po rozpuszczeniu się zawartości roztwór jest zabarwiony, to dolewamy jeszcze trochę alkoholu i dosypujemy sody i znowu ogrzewamy. Już na samym początku ogrzewania daje się wyczuć zapach jodoformu. Kiedy zaś roztwór straci swą barwę, wówczas dolewamy zimnej wody, przez co strąca się jodoform w postaci jasno-żółtego osadu.

Alkohole. Związki te są również pochodniami węglowodorów, a wyprowadzamy je drogą wymiany atomu wodoru na grupę wodorotlenową (*hydroksyl*).

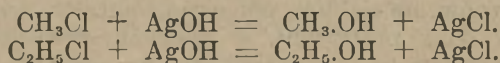
CH_4 metan CH_3OH alkohol metylowy,
 C_2H_6 etan $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ „ etylowy,
 C_3H_8 propan $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ „ propylowy i t. d.

Izomerja. Przy wyprowadzaniu wzoru alkoholu propylowego $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ z propanu C_3H_8 nasuwa się możliwość istnienia dwóch odmian:



W rzeczywistości znamy dwa związki o wspólnym składzie $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, różniące się w swych własnościach, np. gęst., temp. wrzenia i t. p. Fakty podobne zaobserwowano i u innych związków i objęto wspólną nazwą *izomerji*.

Otrzymywanie alkoholi. W tym celu należy naprzód zamienić węglowodór na związek raz podstawiony chlorowcem, a następnie bądź przez ogrzewanie z wodą, bądź z KOH albo AgOH wymienić chlorowiec na OH według równania:



Sposób ten, jako ogólny, ma doniosłe znaczenie teoretyczne; technika natomiast posługuje się innymi metodami.

Jako przykład alkoholi przytaczamy *alkohol metylowy* CH_3OH i *etylowy* $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Alkohol metylowy CH_3OH tworzy się przy suchej destylacji drzewa; stąd też jego nazwa: *spirytus drzewny*. Jest

to ciecz bezbarwna i w stanie czystym prawie bezwonna. Alkohol metylowy wrze w 68° i jest bardzo lotny.

Alkohol etylowy $C_2H_5.OH$ powstaje przy fermentacji substancyj cukrowych. Otrzymywanie alkoholu etylowego, który pospolicie nazywają spirytusem, odbywa się w gorzelniach i składa się z trzech procesów: przygotowania zacieru, fermentacji zacieru i odpędzenia alkoholu.

Przygotowanie zacieru. Zacier wyrabia się z ziemniaków, zboża, kukurydzy, ryżu i t. p. roślin, zawierających w swych kłęczach i nasionach *mączkę*, zwaną też *krochmalem* lub *skrobią*. Mączka ta podczas kiełkowania rośliny przekształca się na cukier, a dzieje się to za sprawą *diastazy*, która w tym okresie rozwoju rośliny powstaje w kiełkujących nasionach. W diastazę szczególnie obfitują kiełkujące ziarna *jęczmienia*. Taki jęczmień, wysuszony i oczyszczony od kielków, zowie się *słodem*, zapewne dla wyrażnie słodkiego smaku. Diastaza, która powstaje w kiełkującym jęczmieniu i powoduje przemianę skrobi na cukier, jest w stanie scukrzyć znacznie więcej skrobi, niż jej sól zawiera. Jeżeli więc do słodu dodać żyta lub ziemniaków, które dla łatwiejszego uwolnienia z nich mączki ogrzewa się parą wodną w t. zw. parnikach, oblać następnie masę wodą o temperaturze około 60° , to niemal cała mączka w ziarnie czy ziemniakach zostanie w krótkim czasie zamieniona na cukier słodowy. Tak uzyskany płyn cukrowy, zwany *zacierem*, po oziębieniu gorzelnie poddają fermentacji.

Fermentacja. Do zacieru, otrzymanego w sposób powyższy, dodaje się drożdży, które powodują rozszczepienie cukru na alkohol i dwutlenek węgla. W procesie tym ze 100 części cukru tworzy się około 48 części alkoholu i 47 części dwutlenku węgla, poza tem rozmaite domieszki. Alkohol pozostaje w płynie, a dwutlenek węgla uchodzi w powietrze, powodując burzenie się płynu. Podczas reakcji wydziela się ciepło. Zawartość alkoholu w tym roztworze nie dochodzi do 14% (przeciętnie 8%); mocniejszy roztwór wstrzymuje działalność drożdży.

Odpędzanie alkoholu. Dla otrzymania wysokoprocentowego spirytusu trzeba przefermentowany zacier, czyli t. zw. *brzeczkę* poddać destylacji w przyrządach, zwanych aparatami odpędowymi, gdzie lotniejszy alkohol w znacznej części oddziela się od wody i mniej lotnych domieszek. Dokładniejsze oczyszczenie alkoholu uskutecznia się przez powtórnią destylację, zwaną *rektyfikacją*. Pozostałość od rektyfikacji stanowią *fuzle*.

Fermentacja alkoholowa soków owocowych i miodu. Jeżeli sok wyciśnięty z owoców, np. jabłek, porzeczek, agrestu, wiesien, winogron, zwany *moszczem*, postawimy w naczyniu otwartem na wolnem powietrzu w temperaturze pokojowej, to po pewnym czasie, nieraz już po kilku godzinach, spostrzeżemy, że zaczyna on zmieniać barwę, mętnieje i poczyną się burzyć. Na powierzchnię płynu wydobywają się pęcherzyki gazu, powodujące szczególny szmer (syczenie), a płyn pokrywa się białą pianą, przyczem temperatura podnosi się nieraz o kilka stopni. Burzenie to i pienienie po kilkunastu dniach dochodzi do najwyższego stopnia, poczem słabnie, płyn staje się znów prze-

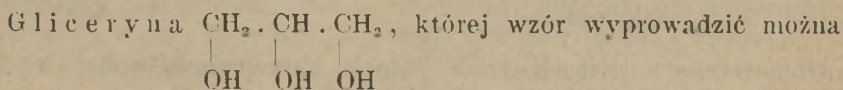
zroczysty, na dnie jedynie zbiera się osad. Przy badaniu tego płynu zauważymy znaczne zmiany; jego słodycz poprzednia mniej lub więcej zniknęła, a na to miejsce zjawił się smak i zapach alkoholu. Podobnej zmianie oddawna też poddawano miód po uprzednim rozcieńczeniu go wodą, otrzymując w ten sposób upajający napój — miód sycony.

Fermentację alkoholową w powyższych przypadkach wywołują drożdże, które z powietrza mogą się dostać do roztworów cukrowych. Zmianom takim nie ulegają roztwory bardzo stężone (syropy, konfitury).

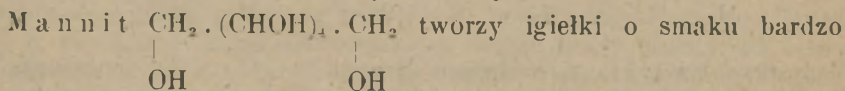
Fabrykacja win z winogron i innych owoców opiera się na podanej wyżej fermentacji naturalnych roztworów cukrowych.

Alkohol etylowy jest cieczą o punkcie wrzenia 78° . Alkohol etylowy miesza się w każdym stosunku z wodą. Dla swych odurzających własności oddawna był używany w postaci różnych napojów, chociaż w stanie bezwodnym jest silną trucizną; napoje spirytusowe zawierają niekiedy do 50% czystego alkoholu. Jako materiał palny spirytus znalazł w technice zastosowanie do poruszania silników wybuchowych, poza tem używa się przy wyrobie lakierów, perfum i t. p. Spirytus, służący do celów technicznych, jest wolny od podatku rządowego, lecz zarazem umyślnie czyni się go niezdatnym do picia wskutek wprowadzenia pewnych domieszek, nadających mu przykry smak i woń. Spirytus ten nazywa się *skażonym* lub *denaturowanym*. Tak zw. stały spirytus jest to roztwór mydła w większej ilości alkoholu.

Alkohole wielohydroksylowe. Oprócz alkoholi, posiadających w cząsteczce grupę wodorotlenową tylko przy jednym atomie węgla, znane są alkohole, w których hydroksyle znajdują się przy dwóch, trzech i t. d. atomach węgla; są to alkohole dwuhydroksylowe, trójhdroksylowe i t. d. W miarę nagromadzenia się grup wodorotlenowych nikną stopniowo własności upajające, a występuje smak słodki. Jako przykłady służyć mogą gliceryna i mannit.



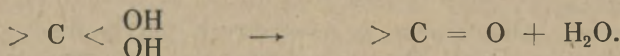
z łatwością z propanu $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_3$, wchodzi w skład wszelkich tłuszczów. Jest to ciecz oleista (g. 1,27, p. w. 290°) o smaku wybitnie słodkim, w wodzie rozpuszcza się w każdym stosunku.



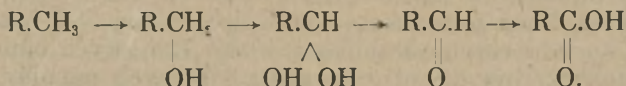
słodkim i pozostaje w bliskim pokrewieństwie z cukrami; występuje w liściach bzu, jesionie i innych.

O utlenieniu związków organicznych wogóle. W prostszych przypadkach reakcje utlenienia związków organicznych polegają albo na wprowadzeniu atomu tlenu do cząsteczki związku pierwotnego, albo na odjęciu wodoru (2 atomy). Już alkohole uważać można za produkty utlenienia węglowodorów; np. węglowódor RH daje alkohol R.OH , przytem utlenienie wywołane jest wprowadzeniem atomu tlenu,

lub też, co jest równoznaczne, zamianą H na OH. Rozumując dalej podobnie, można nowy atom H wymienić na OH, więc np. $R\cdot CH_3 \leftarrow R\cdot CH_2\cdot OH \rightarrow R\cdot CH(OH)_2$; tu jednak zaznaczyć należy, że związki, w których przy jednym atomie węgla osadzone są dwa hydroksyle, są wogóle bardzo nietrwałe: tracą łatwo wodę według schematu



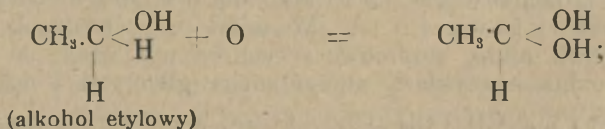
Tak więc mechanizm stopniowego utlenienia wskazuje szereg następujący:



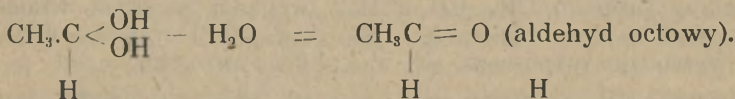
Dalsze jednak utlenienie tak normalnie odbywać się nie może.

Podział alkoholi. Alkohole, zawierające, podobnie jak alkohol etylowy, propylowy, grupę jednowartościową — $CH_2\cdot OH$, nazywamy wogóle *pierwszorzędnymi*; alkohole z dwuwartościową grupą $>CH\cdot OH$ nazywamy *drugorzędnymi* (alkohol izopropylowy), a nazwę *trzeciorzędnych* nadajemy alkoholom z trójwartościową grupą $>C\cdot OH$.

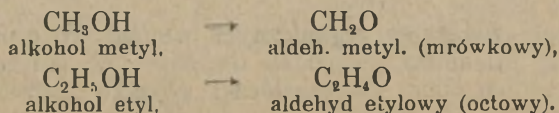
Aldehydy. Poddając ostrożnie utlenieniu takie alkohole, w których grupa wodorotlenowa znajduje się przy węglu, wiążącym jeszcze przynajmniej dwa atomy wodoru (alkohole *pierwszorzędne*), otrzymujemy związki, zwane *aldehydami*. Reakcja przebiega w ten sposób, że jeden atom tlenu staje między atomem wodoru a tym atomem węgla, który wiąże już jedną grupę OH, np.:



nowopowstający związek traci jednak natychmiast wodę, wydając aldehyd:



Wszystkie związki, posiadające grupę: $-C=O$, nazywają się *aldehydami*. Częsteczka ich zawiera o 2 atomy wodoru mniej, niż częsteczka alkoholu:



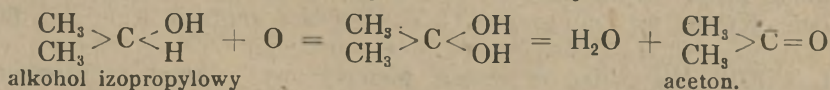
Jako przykład aldehydów przytaczamy aldehyd *mrówkowy* CH_2O i *aldehyd octowy* C_2H_4O .

Aldehyd mrówkowy $\text{H.C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ powstaje przy utlenieniu alkoholu metylowego. Jest to ciało gazowe o nadzwyczaj ostrym zapachu; łatwo rozpuszcza się w wodzie. Wodne roztwory tego aldehydu znane są pod nazwą *formaliny* i używane jako środek dezynfekcyjny i konserwujący (preparaty anatomiczne).

Doświadczenie. Do probówki nalewamy $\frac{1}{2}$ —1 cm³ alkoholu metylowego, owijamy ją w ściereczkę i trzymamy w jednej ręce. Drugą ręką ujmujemy w szczypce zwój gęstej siatki miedzianej (z czystej miedzi) długości 3 cm. i takiej grubości, aby wchodził on luźno do probówki. Zwój ten rozpalamy do czerwoności w płomieniu dużego palnika, przez co miedź utlenia się na tlenek miedzi; następnie wrzucamy go do probówki. Skutkiem zetknięcia się alkoholu metylowego z tlenkiem miedzi alkohol utlenia się na aldehyd mrówkowy, który można poznać po ostrym zapachu (wąchać b. ostrożnie!). Po odwinieciu ściereczki zauważymy, że siatka odtleniła się i przybrała piękny połysk miedzi metalicznej.

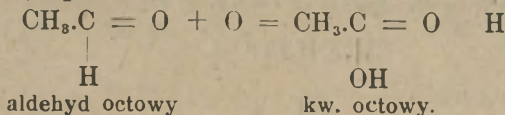
Aldehyd octowy $\text{CH}_3.\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$ powstaje przy utlenianiu alkoholu etylowego. Jest to ciecz o p. wrz. + 22°, nadzwyczaj lotna i posiadająca zapach dość przyjemny. Aldehyd octowy wdychany wraz z powietrzem, działa zgubnie na system nerwowy i wywołuje przewlekłe zatrucie.

Ketony. Utleniając alkohole, których grupa wodorotlenowa znajduje się przy atomie węgla, związanym z dwoma atomami węgla i tylko z jednym atomem wodoru (alkohole *drugorzędne*), otrzymujemy *ketony*. Przykład najprostszego ketonu mamy w *acetonie*:



Ketony i aldehydy występują w przyrodzie dość licznie. Im to w wielu wypadkach zawdzięczają swój zapach rośliny.

Kwasy organiczne. Przez utlenienie aldehydów otrzymujemy *kwasy organiczne*. W reakcji tej atom H grupy $\text{C} = \text{O}$ wymienia się na grupę OH, np.:



Ponieważ aldehydy powstają z alkoholi, posiadających grupę CH_2OH , czyli t. zw. alkoholi *pierwszorzędnych*, więc kwasy można też otrzymać przez utlenienie tych alkoholi: pierwotnie powstaje aldehyd, który utlenia się następnie na kwas. W kwasach organicznych na metal wymienia się tylko wodór grupy $-\text{C}-\text{OH}$, zwanej grupą *karboksylową*.



Kwas mrówkowy $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ powstaje przy utlenieniu alkoholu metylowego; w przyrodzie występuje w stanie wolnym w mrówkach (stąd też nazwa) i w pokrzywach.

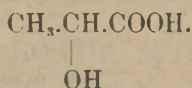
Kwas octowy $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ można otrzymać albo przez utlenienie aldehydu octowego (patrz wyżej), albo przez utlenienie alkoholu etylowego. Ostatni sposób bywa stosowany technicznie w celu wytwarzania octu. Proces utlenienia zachodzi przy udziale pewnych bakterij kosztem tlenu powietrza, sama zaś fabrykacja odbywa się w ten sposób, że na wiórki drzewa bukowego, na których żyją wspomniane bakterje, spływa rozcieńczony wodą alkohol. Bezwodny kwas octowy, zwany też *esencją octową*, jest cieczą bezbarwną o bardzo ostrym zapachu; poniżej $+16,5^\circ$ zamienia się on już na masę krystaliczną. Kwas octowy powstaje również wraz z alkoholem metylowym i acetonem przy suchej destylacji drzewa, t. j. przy ogrzewaniu drzewa bez dostępu powietrza.

Doświadczenie. Alkohol etylowy można utlenić na kwas octowy w sposób następujący. Na parownicze, umieszczonej w piecu lub pod kapą, kładziemy 3 gr. tłuczonego dwuchromianu potasowego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i polewamy go 5 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Na tę mieszaninę utleniającą nalewamy roztwór 2 cm^3 alkoholu w 4 cm^3 wody. Wkrótce mieszanina zaczyna gwałtownie wrzeć i przybiera barwę zieloną. Po skończeniu reakcji z łatwością poznamy po zapachu obecność kwasu octowego w parownicze.

Kwas propjonowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ jest cieczą.

Kwas masłowy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ jest cieczą oleistą wstrętnej woni; wytwarza się wskutek właściwej fermentacji, zwanej *maslową*, której ulega masło, ser i t. p.; kwas ten znajduje się też w pocie. Kwasy palmitowy $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ o punkcie topnienia 60° , stearowy $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ o punkcie topnienia 69° i olejowy $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (jak widać ze wzoru, nienasycony) o punkcie topnienia 14° wchodzi w skład tłuszczów; kwas stearowy służy jako materiał do wyrobu świec, sole zaś sodowe lub potasowe tych kwasów stanowią mydła.

Alkoholokwasy czyli **oksykwasy** są to związki, które zawierają jednocześnie grupę karboksylową — COOH oraz hydroksylową — OH; jako przykład przytaczamy kwas mlekowy:



Dwuzasadowe kwasy organiczne zawierają w swych wzorach dwie grupy karboksylowe.

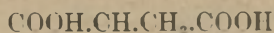
Kwas szczawiowy COOH występuje najczęściej w postaci

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{COOH} \end{array}$$

solii wapniowych w rozmaitych roślinach.

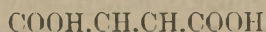
Kwas bursztynowy $\text{COOH.CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ znajduje się w roślinach, w krwi i w moczu. powstaje przy suchej destylacji bursztynu.

Kwas jabłkowy albo oksybursztynowy o wzorze



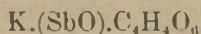
występuje w niedojrzałych owocach, szczególnie w jarzębinie.

Kwas winowy albo dwuoksybursztynowy



osadza się w postaci kwaśnej soli potasowej podczas fermentacji soku winogronowego, jako t. zw. *kamień winny* (cremor tartari). Wolny kwas tworzy duże kryształy, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

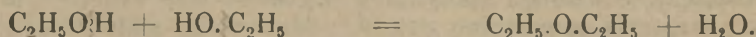
Sól kwasu winowego, zawierająca potas i antymon, mająca wzór



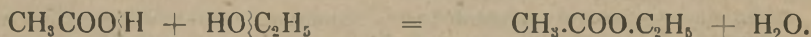
nazywa się *emetykiem* i ma zastosowanie w lecznictwie.

Cyjan C_2N_2 i kwas pruski HCN . Jeżeli w etanie $\text{CH}_3.\text{CH}_3$ wymienimy wszystkie atomy wodoru na azot (naturalnie na drodze pośredniej), to otrzymamy gaz, zwany *cyjanem* o wzorze CN.CN . Gaz ten jest trujący i posiada pod względem chemicznym dużo podobieństwa do chloru. Jeżeli wpuszczać go będziemy do roztworu wodorotlenku potasowego, to otrzymamy obok soli potasowej kwasu cyjanowego KCNO (analogicznie do podchlorynu KClO) sól kwasu cyjanowodorowego KCN , czyli *cyjanek potasu*. Z soli tej można uwolnić kwas HCN , zwany także *pruskim*. Jest to ciecz o punkcie wrzenia $+27^\circ$, nadzwyczaj lotna; posiada ona zapach gorzkich migdałów. Zarówno kwas HCN jak i jego sole są gwałtownymi truciznami, gdyż powodują śmierć w nadzwyczaj krótkim czasie. Szczególniej zabójczo działa para kwasu pruskiego przy oddychaniu. Jako odtrutkę stosuje się chlor lub nadtlenek wodoru.

Etery i estry. Dwie cząsteczki alkoholu, tracąc wodę, wydają *eter*, np. z alkoholu etylowego przez traktowanie go kwasem siarkowym otrzymać można eter zwykły, zwany często *siarczanym*:

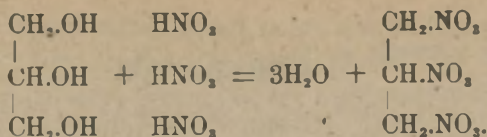


Jeżeli zaś cząsteczka kwasu organicznego działa na cząsteczkę alkoholu w ten sposób, że z obu wydziela się 1 cząsteczka wody, to powstaje wówczas *ester*. Biorąc np. alkohol etylowy i kwas octowy, otrzymamy ester octowy alkoholu etylowego, albo *octan etylowy*:

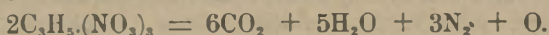


Reakcja ta przypomina zobojętnianie kwasów przez zasady.

Alkohole mogą tworzyć estery i z kwasami nieorganicznymi. Do takich związków należy ester gliceryny i kwasu azotowego, czyli t. zw. *nitrogliceryna*.

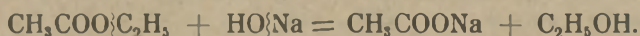


W celu otrzymania nitrogliceryny poddaje się glicerynę działaniu mieszaniny stężonych kwasów azotowego i siarkowego przy jednoczesnem oziębianiu. Produkt reakcji wlewa się do wody, przez co nitrogliceryna oddziela się w postaci oleistej cieczy o słabym zapachu, powodującym ból głowy. Przez kilkakrotne płókanie wodą można nitroglicerynę oczyścić. Przy silniejszym uderzeniu lub przy zetknięciu z iskrą nitrogliceryna wybucha, rozkładając się na CO_2 , H_2O , N i O :

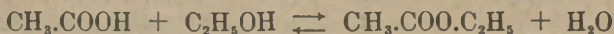


Powstające przytem CO_2 i H_2O są produktami spalania. Z powyższego równania wypływa, że spalanie to odbyć się może kosztem tego tlenu, który zawiera cząsteczka nitrogliceryny. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, przebiega bardzo szybko i wydaje ciała gazowe, które skutkiem ogrzania rozprężają się gwałtownie, więc nitrogliceryna stanowi jeden z najpotężniejszych środków wybuchowych. Z nitrogliceryny robią też *dynamit* przez zmieszanie jej z ziemią okrzemkową. Dynamit ma postać miękkiej masy plastycznej; wygodniej i bezpieczniej go transportować, niż ciekłą nitroglicerynę.

Najważniejszą reakcją chemiczną estrów jest zachowanie się ich względem zasad; w reakcji tej powstaje z estru alkohol i sól kwasu zawartego w estrze, np. według równania:



Octan etylowy daje więc octan sodowy oraz alkohol etylowy. Reakcja ta jest ogólną dla wszystkich estrów, nosi nazwę *zmydiania*, ponieważ z tłuszczów przez tę reakcję otrzymują mydło. Zmydianie estrów odbywa się też pod wpływem wody i prowadzi do powstawania wolnego kwasu i alkoholu. Wobec tego reakcja esteryfikacji, t. j. tworzenia się estrów z kwasu i alkoholu, jest reakcją odwracalną:



i prowadzi do równowagi chemicznej.

Tłuszcze, z którymi spotykamy się w świecie zwierzęcym i roślinnym, stanowią mieszaninę estrów. Alkoholem, stale wchodzącym w skład tłuszczów, jest gliceryna, kwasami zaś są: kwas palmitowy, stearowy, olejowy, albo wreszcie, jak w maśle, kwas masłowy¹⁾. Do tłuszczów zwierzęcych należą: łój wołowy i barani, masło, tran i in. Z pomiędzy tłuszczów roślinnych wymie-

1) Od tłuszczów należy odróżniać oleje mineralne, wydobywane z ropy naftowej i używane do smarowania maszyn. Mają one znaczną lepkość, zabarwienie żółtawe, często nawet dość ciemne, przypominające zabarwienie tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, oraz pozostawiają na tkaninach i papierze plamy takie same, jak i tłuszcze. Te cechy zewnętrzne olejów mineralnych są przyczyną tego, że w mowie potocznej często bywają one nazywane tłuszczami, są zaś, jak o tem już wiemy, węglowodorami.

nimy: olej lniany, palmowy, kokosowy, rycynowy i oliwę. Ogólny wzór tłuszczu jest CH_2R , gdzie R jest resztą kwasową jednego



z wyżej wymienionych kwasów.

Tłuszcze stanowią bardzo ważną część składową pokarmów, poza tem posiadają olbrzymie znaczenie techniczne, służą bowiem do otrzymywania mydła, gliceryny i stearyny.

Mydło. W celu otrzymania mydła ogrzewa się w żelaznych kotłach tłuszcz z odpowiednią ilością ługu sodowego tak długo, aż mieszanina przybierze postać jednolitej masy kleistej i przeświecającej; jest to t. zw. klej mydlany. Aby zubożyć resztki ługu, niezucytego przy zmydleniu tłuszczu, można dodać kalafonji, korzystając z tego, że zawiera ona wolny kwas. Gorącą zawartość kotła wlewa się następnie do drewnianej formy, gdzie mieszanina krzepnie. Mydło, w ten sposób przyrządzone, zawiera sól sodową kwasów, które były w tłuszczu, glicerynę, resztki wodorotlenku sodowego, wreszcie wodę w ilości 30—40 %. Zczasem woda paruje, a mydło przez wyschnięcie twardnieje.

Mydło, przyrządzone z tłuszczu kokosowego, daje z wodą obfitą pianę. Ponieważ tej własności nie posiadają mydła, otrzymane z łoju zwierzęcego, więc przy wyrobie mydła z tego tłuszczu dodają pewien procent tłuszczu kokosowego. Do mydeł tańszych zamiast tłuszczu kokosowego używają kalafonji, która po zubożeniu ługiem sodowym daje t. zw. *mydło żywicowe*, dość obficie pieniące się w wodzie.

Jeżeli do zmydlenia użyjemy wodorotlenku potasowego, to otrzymamy *mydło szare*, maziste, używane przeważnie do prania sukna i jedwabiu, nadto w lecznictwie.

Celem otrzymania mydła lepszego, t. zw. *ziarnowego*, twardego i wolnego od ługu, trzeba po ugotowaniu kleju mydlanego dodać doń pewną ilość soli kuchennej, czyli wysolić mydło. Ponieważ sole sodowe, powstające przy zmydleniu tłuszczu, nie rozpuszczają się w roztworze soli kuchennej, więc po jej dodaniu mydło wypływa na powierzchnię w postaci masy, podobnej do twarogu; w roztworze pozostaje sól, nadmiar zasady i gliceryna. Po odcisnięciu w prasie otrzymuje się mydło surowe, z którego następnie wyrabiają najlepsze mydła toaletowe, dodając zapachów, barwników i tłuszczów wolnych.

Doświadczenie. 40 gr. szmalcu topimy w parowniczej porcelanowej pojemności około 150 cm³, dodajemy roztwór 6 gr. NaOH w 30 cm³ wody i, mieszając, ogrzewamy dotąd, póki zawartość parowniczkę nie przybierze postaci białej, kleistej, jednolitej masy (około 1 godz.). Gdyby woda wyparowała, a mieszanina stała się bardzo gęsta, to trzeba dodać wody.

Po zmydleniu tłuszczu dodajemy 2 gr. kalafonji w celu zubożenia resztek ługu i ogrzewamy jeszcze parę minut, poczem wlewamy mieszaninę, której powinno być mniej więcej 60—65 gr., do odpowiedniego pudełka tekturowego. Po zastęgnięciu tekturę oddzieramy i wyjmujemy tafelkę mydła.

Działanie mydła polega na tem, że wobec wody ulega ono hydro-
lizie (str. 73 p. IV), przez co powstaje wolna zasada i kwas tłuszczowy:

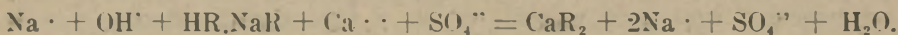


Kwas tłuszczowy wiąże się z inną cząsteczką mydła na sól
kwaśną, która tworzy w wodzie pianę:



Ponieważ brud, wytwarzający się na przedmiotach, np. na ciele,
tkaninach, składa się przeważnie z tłuszczu, zmieszanego z ciałami
stałymi, jak węgiel, kurz i t. p., więc wolna zasada w roztworze mydła
rozłoży tłuszcz z brudu, a piana usunie mechanicznie domieszki stałe.

Doświadczenie. Małeńki kawałek mydła rozpuszczamy w 1—2 cm³
alkoholu i dodajemy kroplę roztworu alkoholowego fenoltaleiny; płyn
pozostaje bezbarwny, o ile mydło nie zawierało wolnej zasady. Dolewamy
teraz stopniowo wody destylowanej; występuje wskutek hydrolizy mydła
początkowo różowe, a następnie czerwone zabarwienie. Przez klócenie
płynu wywołamy obfitą pianę, która znika dopiero po upływie dłuższego
czasu; jeżeli jednak po skłóceniu dodamy trochę wody twardej, np. wody
z gipsem lub chlorkiem wapniowym, i ponownie skłóćimy, to piana i czer-
wone zabarwienie znikną natychmiast, a zjawi się kłaczkowaty osad soli
wapniowej kwasu tłuszczowego. Reakcję przedstawić można w sposób
następujący:



Gliceryna. Jeżeli fabryki mydła stosują wysalanie, to z po-
zostających roztworów można wydobyć glicerynę, którą się oczyszcza
przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stearyna. Co się tyczy stearyny, to jest ona mieszaniną
wolnych kwasów stearowego i palmitowego. Wydobywa się ją w spo-
sób następujący. Na tłuszcze działa się wodą z kwasem siarkowym
(3%) i przegrzaną parą wodną (400"). Następuje hydroliza tłuszczów,
prowadząca do wytworzenia wolnych kwasów i gliceryny. Gliceryna
pozostaje w roztworze, kwasy tworzą warstwę oddzielną. Nawet po
ostygnięciu mieszanina kwasów jest pół-płynna skutkiem obecności
kwasu olejowego. Przez wyciskanie tej mieszaniny można oddzielić
stałe kwasy palmitowy i stearowy. Pod nazwą stearyny idą one na
fabrykację świec.

Wyrób świec. Stearynę, zaprawioną często pewną ilością parafiny
lub wosku, w stanie roztopionym wlewa się do form, w których środka
umieszczony jest skręcony knot. Knoty wyrabiane są z nici bawełnia-
nych plecionych, nasyconych kwasem borsym lub fosforanem amono-
wym. Przy paleniu się świecy ciała te topią się, na końcu palącego
się knota tworzy się perełka, która ciężarem swym zagina go, wysuwa
nazewnątrz płomienia, gdzie knot w zetknięciu z powietrzem spala się
całkowicie. Unika się wskutek tego nie milej konieczności ciągłego
obeinania knota, jak to bywało przy świecach dawniej wyrabianych.

Węglowodany stanowią grupę związków, pozostających w pew-
nem pokrewieństwie chemicznem z alkoholami i aldehydami (lub ke-
tonami). W skład tych związków obok węgla wchodzi wodor i tlen

w takim stosunku, w jakim występują w wodzie; stąd też pochodzi ogólna nazwa tych związków, którym odpowiada wzór $C_p H_q O_q$; przyczem p może być równe q . Węglowodany występują głównie w świecie roślinnym, gdzie stanowią bądź materiały zapasowe (mączka roślinna), bądź osłonę komórek (błonnik), bądź też wchodzą w skład soków rośliny.

Węglowodany podzielić można na dwie grupy: *cukry* i *niecukry*. Do grupy cukrów należą cukry pojedyncze: cukier gronowy, cukier owocowy oraz cukry złożone, np. c. trzcinowy, c. słodowy, c. mlekowy; do niecukrów zaliczamy mączkę, błonnik.

I. Cukry.

1) Cukier gronowy albo *glukoza* $C_6H_{12}O_6$ znajduje się w owocach dojrzałych (winogrona, rodzynki, figi, gruszki); występuje niekiedy w moczach ludzkim przy chorobie, zwanej cukrzycą (dieta polega wówczas na unikaniu pokarmów, zawierających węglowodany). Cukier gronowy wchodzi też w skład miodu, z którego się wydziela przy scukrzeniu w postaci drobnutkich ziarneczek, natomiast drugi składnik miodu — cukier owocowy — pozostaje nadal w roztworze.

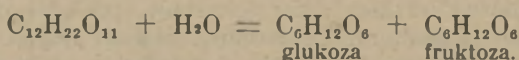
2) Cukier owocowy $C_6H_{12}O_6$, zwany też *fruktozą*, znajduje się w sokach słodkich owoców oraz w miodzie obok cukru gronowego.

3) Cukier trzcinowy $C_{12}H_{22}O_{11}$ znajduje się w wielu sokach roślinnych w bardzo zmiennej ilości, a mianowicie, w trzcinie cukrowej (*Saccharum officinarum*) od 16—20%, w prosie cukrowym od 9—10%, w klonie cukrowym i w pniach rozmaitych palm do 15%, a w buraku od 9—20%, czasem i więcej. Cukier otrzymywano pierwotnie wyłącznie z trzciny cukrowej. Roślinę tę hodowano od bardzo dawnych czasów w Chinach i Indjach (ujście Gangesu), dopiero jednak za czasów Aleksandra W. sprowadzono cukier do Europy. Po odkryciu Ameryki uprawa trzciny cukrowej rozpowszechnia się w Indjach Zachodnich i Południowej Ameryce, na Jawie oraz w Australji; cukier ten w handlu nosi nazwę kolonialnego. W roku 1747 Marggraf w Niemczech wykrył cukier w burakach i przekonał się, że produkcja cukru z buraków może się opłacić. Wkrótce też powstawać zaczęły fabryki cukru europejskiego. W roku 1904 ogólna produkcja cukru wynosiła 7 milionów tonn cukru trzcinowego oraz 7 milionów tonn cukru buraczanego.

Otrzymywanie cukru z buraków. Okres przeróbki buraków, trwający trzy miesiące zimowe, nazywa się kampanją cukrową. Czynności, które obejmuje fabrykacja cukru, są następujące: 1) Uzyskanie roztworu cukrowego albo soku buraczanego. W tym celu buraki, pokrajane w cienkie paski, umieszczają w t. zw. dyfuzorach, w których krąży ciepła woda i łąguje cukier, przenikający samorzutnie przez ścianki komórek do otaczającej wody (wyługowana krawanka stanowi t. zw. wytłoki). Otrzymany w ten sposób sok gotują w celu strącenia ciał białkowych. 2) Oczyszczanie soku przez ogrzewanie z wapnem, co powoduje strącanie się soli wapniowych kwasów roślinnych (szczawowego i cytrynowego), substancyj barwnikowych i śluzu. Wapno z cukrem tworzy rozpuszczalny *cukrzan*, który pozo-

staje w roztworze. 3) Usuwanie nadmiaru wapna i rozkład cukrzanu przez nasycanie soku dwutlenkiem węgla (saturacja). 4) Filtrowanie soku z pomocą pras i odbarwienie drogą sączenia przez węgiel kostny. 5) Stężanie soku przez odparowywanie w t. zw. wyparnicach pod zinniejszonym ciśnieniem; ta czynność prowadzi do krystalizacji cukru, a więc do uzyskania luźnych kryształów, zawieszonych w syropie. 6) Oddzielenie kryształów od syropu skuteczniejszą się na wirówkach. W ten sposób powstaje piasek cukrowy. Cukier surowy podlega dalszemu oczyszczaniu czyli rafinacji przez rozpuszczanie w wodzie i ponowną krystalizację. Ług pokrystaliczny nosi nazwę melasy i bywa używany bądź jako dodatek do paszy, bądź przerabia się na alkohol.

Przez ogrzewanie z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi cukier trzcinowy ulega uwodnieniu i daje cząsteczkę glukozy i fruktozy:



4) Cukier słodowy czyli maltoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ powstaje przy ogrzewaniu mączki z wyciągiem wodnym kielkującego jęczmienia (słodu), zawierającym enzym, zwany diastazą.

5) Cukier mlekowy czyli laktoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ znajduje się w mleku zwierząt ssących w ilości około 3—5%. Celem otrzymania laktozy do słodkiego mleka dodaje się t. zw. podpuszczki (wyciąg z soku żołądka cielęcego), wtedy sernik się ścina i opada na dół, porywając tłuszcz. Roztwór poddaje się następnie krystalizacji. Laktoza pod wpływem bakterji mlekowej ulega fermentacji, której produktem jest kwas mlekowy (kwaśnienie mleka):



W pewnych znowu warunkach pod wpływem innej bakterji cukier mlekowy ulega odmiennej fermentacji, a mianowicie alkoholowej; kefir i kumys są to napoje, otrzymywane tą drogą z mleka krowiego, względnie kobyłego.

II. Niecukry.

Celuloza czyli błonnik ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) stanowi ściankę komórki roślinnej. Komórki młode posiadają ścianki prawie z czystej celulozy, komórki stare mają w swych ściankach obok celulozy jeszcze drzewnik. W niektórych roślinach, jak len, konopie, pokrzywa, mamy dość długie, bo kilkudziesięciu cm. sięgające, włókna celulozy. Biała substancja między skórka a soczystą częścią pomarańczy i cytryny jest też celulozą.

Dłuższe włókna celulozy mają zastosowanie w przemyśle włókienniczym (płótno, perkal, barchan i t. p.), krótsze bywają używane na papier, celuloid, proch bezdymny i jedwab sztuczny.

Do wyrobu płótna wydobywają włókna celulozy ze lnu. Najpierw łodygi tej rośliny moczą, skutkiem czego zachodzą procesy gnilne, które niszczą ciała drzewnikowe, nie naruszając celulozy. Po wymoczeniu len międlą w celu skruszenia i usunięcia części drzewnikowych (paździerze). Po międzeniu następuje trzepanie lnu drewnianymi mieczami. Len wy-

trzepany częszą kołczastymi szczotkami, przez co włókna dłuższe oddzielają się od krótszych i układają równolegle. Przy czesaniu usuwa się też resztki paździerzy. Wyczesane włókna dłuższe stanowią *kądział*, a krótsze wraz z pozostałością paździerzy — *pakuły*. Ponieważ len jest szary, więc płótno należy jeszcze wybielić. Bielić można na łąkach, na słońcu lub bielącami środkami chemicznymi.

Wszystkie wspomniane operacje są wykonywane i fabrycznie, tylko moczenie jest zastąpione przez fermentację, która trwa kilkadziesiąt godzin.

Wyroby bawełniane i wata otrzymują się z włókien celulozy, pokrywających nasiona puchowca (bawełna), rośliny wymagającej gorącego klimatu i uprawianej w Ameryce Południowej, Azji i Afryce. Po oddzieleniu od ziarn bawełnę oczyszczają i przędą. Perkal i barchan są wyrobami bawełnianymi. Gorsze gatunki bawełny są przerabiane na watę. Wata oczyszczona i starannie odtłuszczona ma zastosowanie w lecznictwie, jako wata *higroskopijna*.

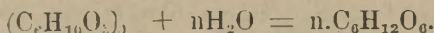
Wydobywanie celulozy z drzewa polega na ogrzewaniu pociętego drzewa (najczęściej jodłowego, świerkowego i osikowego) z roztworem kwaśnego siarczynu wapniowego $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Ogrzewanie odbywa się pod ciśnieniem. Drzewnik się rozpuszcza, pozostaje celuloza w postaci drobnych włókien. Celuloza z drzewa nie nadaje się do przędzenia, zużywają ją głównie na papier, celuloid, proch bezdymny i jedwab sztuczny.

Celuloza w alkoholu, eterze, benzolu i t. p. nie rozpuszcza się. Można ją rozpuścić w amonjakalnym roztworze $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Z roztworu tego celuloza strąca się kwasami. Po wymyciu i wysuszeniu celuloza ma postać niekrystalicznego proszku białego. Pod względem chemicznym jest to ciało, nie ulegające łatwo reakcjom. Przez ogrzewanie z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi celuloza ulega uwodnieniu i wydaje pojedyncze cukry. Ze stężonym kwasem azotowym wobec stężonego kwasu siarkowego celuloza tworzy estry, azotany celulozy albo t. zw. nitrocelulozę. Azotany te zawierają mniej lub więcej grup NO_2 , zależnie od stężenia kwasu i od czasu trwania reakcji. Azotany uboższe w grupy NO_2 , rozpuszczone w mieszaninie alkoholu i eteru, tworzą *kolodjum*, używane w lecznictwie.

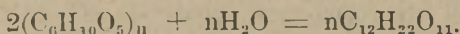
Azotany o większej liczbie grup NO_2 mają własności wybuchowe i zwą się *bawełną strzelniczą*. Zewnętrznie bawełna strzelnicza wygląda tak, jak wata, jest tylko ostrzejsza w dotknięciu. Od kapiszona bawełna strzelnicza wybucha, rozkładając się na CO_2 , CO , H_2O , H_2 i N_2 . Wskutek nadzwyczajnej gwałtowności wybuchu nie nadaje się do broni palnej. Jeżeli bawełnę strzelniczą rozpuścimy w acetonie, to powstanie masa żelatynowata, która po ulotnieniu się acetonu ma postać żółtawej przeświecającej substancji, przypominającej twardą gumę. W tym stanie bawełna strzelnicza wybucha wolniej i jest używana jako *proch bezdymny*, ponieważ przy wybuchu nie pozostawia części stałych.

Pergamin roślinny, albo papier pergaminowy, używany do zawijania czekolady, masła i wielu innych produktów spożywczych, bywa wyrabiany w sposób następujący. Bibułę przeciąga się przez stężony kwas siarkowy (1 kg. kwasu + 125 gr. wody), następnie płócze, prasuje i suszy. Papier pergaminowy jest sztywny i przeświecający.

Mączka roślinna albo skrobia $(C_6H_{10}O_5)_n$ jest wytworem asymilacji dwutlenku węgla w zielonych częściach roślin przy udziale promieni słońca; gromadzi się w większych ilościach w korzeniach, bulwach, łodygach, nasionach i owocach. Mączka składa się z ziarenek, posiadających znamienne kształty, po których z pomocą mikroskopu łatwo poznać można, do jakiej rośliny należą. Rozcieńczony roztwór jodu (jodyna) zabarwia ziarenka skrobi na niebiesko; za ogrzaniem płynu zabarwienie znika, występuje wszakże ponownie po oziębieniu. Bardzo ważnem jest zachowanie się mączki wobec tak zwanych rozcieńczonych kwasów oraz enzymów. Po dłuższem gotowaniu mączki z rozcieńczonemi kwasami mineralnemi powstaje cukier gronowy:



Donioślejsze jest jednak działanie na mączkę wyciągu z kiełkujących ziarn zbożowych, zwłaszcza z jęczmienia. Diastaza tych wyciągów sprawia, że mączka łączy się z wodą i ulega rozpadowi — hydrolizie, zamieniając się na maltozę:



W podobny sposób działa składnik śliny, zwany *ptyaliną*.

Alkaloidy są to związki o charakterze zasad, którym liczne rośliny zawdzięczają swe trujące lub lecznicze własności. W skład alkaloidów wchodzi zawsze C, H i N, a niekiedy i tlen. Tu należą wśród innych:

Nikotyna $C_{10}H_{14}N_2$ znajduje się w liściach tytoniu i jest silną trucizną. Ujemny wpływ palenia tytoniu na zdrowie w znacznej mierze należy przypisać działaniu tlenku węgla (str. 119), wywiązującemu się podczas palenia.

Atropina $C_{17}H_{23}NO_3$ w wilczej jagodzie i w bieluniu; posiada własność rozszerzania źrenicy i stąd znajduje zastosowanie w okulistyce.

Morfina $C_{17}H_{19}NO_3$ znajduje się w niedojrzałym maku: opjum jest zgęszczonym sokiem z główek maku. W większych dawkach morfina jest silną trucizną. W Azji palą opjum w fajkach, co spowodza szczególny stan odurzenia. Morfina, użyta w mniejszych dawkach, uśmierza ból.

Chinina $C_{20}H_{24}N_2O_2$ wchodzi w skład kory t. zw. drzewa chinowego (Ameryka Południowa). Sole chininy w wodnych roztworach ujawniają piękną błękitną fluorescencję.

Strychnina $C_{21}H_{22}N_2O_2$ znajduje się w roślinie, zwanej „wronie oko“ (z rodz. *Strychnos*). rosnącej w Indiach Wschodnich; w medycynie stosuje się przeciw paraliżowi i epilepsji.

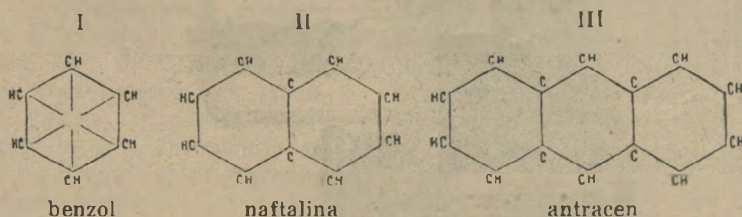
Ciała białkowe (proteinowe). Komórki wszelkich istot żywych zawierają ciała białkowe, nazwane tak, gdyż własnościami swemi i składem zbliżone są do białka, znajdującego się w jajach ptasiem. Związki białkowe noszą też nazwę proteinowych, od greckiego wyrazu *protos* = pierwszy, gdyż w świecie organicznym ciała te posiadają pierwszorzędne znaczenie; spotykamy je bowiem np. jako zaródki czyli protoplazmę, już na najniższym szczeblu rozwoju orga-

nizmów. Ciała proteinowe wchodzą w skład krwi, mięśni, gruczołów, mleka, nasion roślinnych i t. d. Skład chemiczny ciał białkowych jest bardzo zawity; jak wykazały liczne rozbiory, zawartość poszczególnych pierwiastków waha się, zależnie od rodzaju ciała białkowego, w następujących, niezbyt szerokich granicach: C(50—55%), H(6,5—7,5), N(15—17,5), O(19—24) i S(0,3—2,5). W skład pewnych ciał białkowych t. zw. nukleinów (zawiera je żółtko) wchodzi też fosfor (0,4—0,8%). Siarka przy gnieciu ciał białkowych uchodzi jako H_2S , azot zaś często jako NH_3 , stąd też pochodzi przykra woń ciał gnijących.

Związki aromatyczne, wydzielone w osobną klasę, tworzą kilka grup, z których na szczególną uwagę zasługują: grupa benzolu, naftaliny i antracenu. Częsteczce benzolu C_6H_6 najpospoliej nadają budowę I.

Przypuszczamy, że pozostałe jednostki powinowactwa u węgla, skierowane do środka takiego sześciokąta umiarowego, utrzymują się przez wzajemne zubożenie w równowadze.

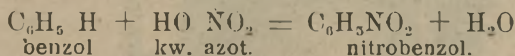
Cząsteczkę naftaliny $C_{10}H_8$ tworzą dwa pierścienie benzolowe II, cząsteczkę antracenu $C_{14}H_{10}$ — trzy takie pierścienie III:



Trzy te węglowodory powstają przy suchej destylacji węgla kamiennego. Benzol jest cieczą o p. w. 80° , naftalina i antracen są ciałami stałymi. Pochodne tych węglowodorów są bardzo liczne, a wiele z nich ma doniosłe znaczenie przy wyrobie barwników organicznych i środków leczniczych.

Wśród najprostszych związków benzolu na uwagę zasługują:

1) Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, który powstaje przy działaniu kwasu azotowego na benzol w obecności stężonego kw. siarkowego:

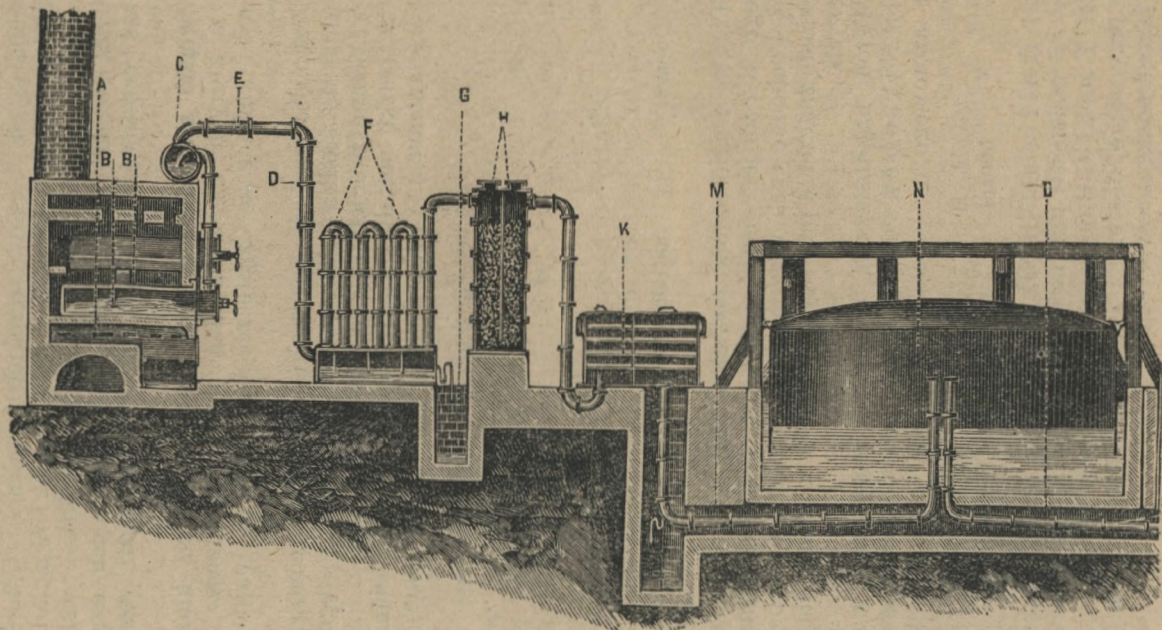


2) Anilina $C_6H_5NH_2$ tworzy się przez redukcję nitrobenzolu i służy za podstawę przy wyrobie licznych barwników organicznych.

3) Fenol C_6H_5OH , zwany pospolicie kwasem karbolowym, powstaje przy suchej destylacji węgla kamiennego. Wodny roztwór fenolu służy jako środek antyseptyczny.

4) Kwas benzoowy C_6H_5COOH jest najprostszym kwasem aromatycznym; jego sól sodowa C_6H_5COONa zapobiega fermentacji przetworów owocowych.

5) Kwas salicylowy $C_6H_4(OH)COOH$ znajduje zastosowanie w lecznictwie.



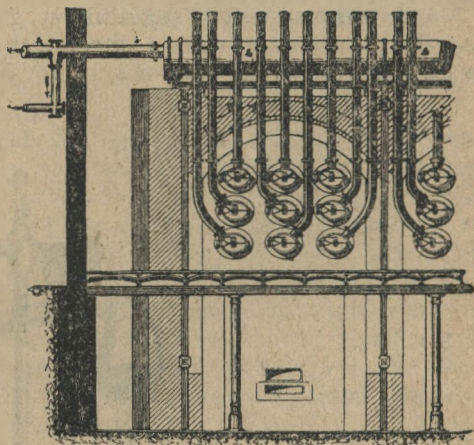
rys. 76.

A — ognisko, *BB* retorty, *C* rura z wodą, *G* — zbiornik sińoty pogazowej i amonjaku,
H — wieża z koksem, *K* — przyrząd do oczyszczania gazu, *N* — zbiornik gazu.

Sucha destylacja węgla kamiennego i gaz świetlny.

Jak o tem już wzmiankowaliśmy, węgiel kamienny nie jest węglem chemicznie czystym, lecz w skład minerału tego wchodzić związki, złożone z węgla, azotu, wodoru, tlenu, a nawet siarki i fosforu oraz niektórych metali. Dlatego też, poddając węgiel kamienny prażeniu bez dostępu powietrza, czyli t. zw. suchej destylacji, wywołujemy rozkład tych związków na cały szereg ciał gazowych, ciekłych i stałych. Po oddestylowaniu produktów lotnych pozostaje z niektórych gatunków węgla kamiennego porowata masa węglowa, zawierająca też wszystkie nielotne ciała, które znajdowały się w węglu pierwotnym; masa ta nazywa się *koksem*. — Destylacja węgla i oddzielanie poszczególnych produktów odbywa się w gazowniach.

Urządzenie gazowni podaje rys. 76. W piecu nad ogniskiem *A* wmurowane są owalne i podłużne retorty *BB*, zaopatrzone w drzwiczki, szczelnie zamknięte. W retortach tych umieszcza się węgiel kamienny. Od retort odchodzą rury pionowe, odprowadzające produkty destylacji do szerokiej rury *C* z wodą. Rury pionowe i rura *C* wskazane są wyraźniej na rys. 77, przedstawiającym przód pieca z retortami. W rurze *C* ulegają skropleniu ciała trudniej lotne i zatrzymuje się porwany drobny pyłek węglowy. Następnie przez rurę *E* i *D* ciała lotne przechodzą do szeregu rur *F*, odgrywających rolę chłodziń; tu skraplają się ciekłe produkty destylacji i wraz z roztworem amonjaku spływają do zbiornika *G*, gdzie na spodzie zbiera się



rys. 77.

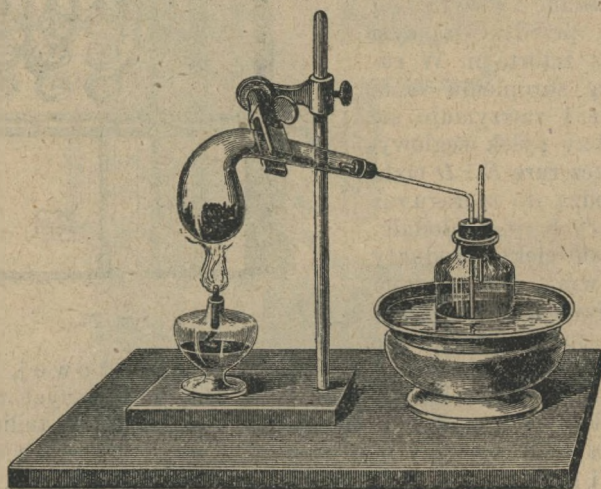
woda, a na wierzchu warstwa t. zw. smoły pogazowej, zawierającej benzol, kw. karbolowy, toluol, naftalinę i bardzo wiele innych cennych produktów chemicznych, przerabianych następnie na barwniki anilinowe, środki lekarskie, substancje wonne i t. p. Z szeregu rur *F* wydostają się już tylko ciała gazowe i pary bardzo lotne, które przechodzą do wieży *H*, wypełnionej koksem; na koks ten kapie z góry woda, i stykając się z gazami, idącymi od dołu ku górze, wymywa z nich resztki amonjaku i zmusza do skropleniu pozostałe jeszcze pary ciał lotnych. Z wieży wychodzą więc tylko ciała gazowe, tworzące t. zw. gaz świetlny, który oczyszcza się jeszcze w skrzyni *K* przez zetknięcie z tlenkiem żelazowym i wapnem. Oba te ciała są mieszane z trocinami i rozsypane na dziurkowanych półeczkach. Tlenek żelazowy zatrzymuje siarkowodor i trujące związki cyjanowe, wapno zaś wiąże CO_2 . Po oczyszczeniu gaz świetlny płynie rurą *M* do zbiornika *N*, mającego postać ruchomego dzwonu żelaznego, którego brzegi są zanurzone do wody. Ciężar tego dzwonu zrównoważa się przez odpowiednie ciężary, przerzucone przez bloki. Ze zbiornika gaz wydostaje się rurą *O* do

sieci rur mniejszych, ułożonych w ulicach miasta i przeprowadzonych do mieszkań.

Skład gazu świetlnego jest zmienny, zależnie od gatunku węgla, z którego gaz ten powstaje. Można jednak powiedzieć, że przeciętnie gaz zawiera w 100 objętościach:

	nieoczyszczony :		oczyszczony :	
46 %	49 %		wodoru	
metanu		32 „	34 „	
innych węglowodorów		4 „	4 „	
tlenku węgla		8 „	8 „	
dwutlenku węgla		4 „	1 „	
siarkowodoru		1 „	— „	
amonjaku		1 „	— „	
azotu		4 „	4 „	

Z wymienionych składników gazu świetlnego palne są tylko: wodor, metan wraz z innemi węglowodorami i tlenek węgla; reszta zaś stanowi tylko balast (azot i dwutlenek węgla).



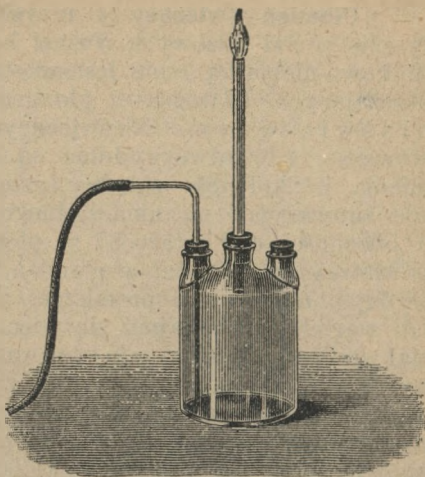
rys. 78.

Doświadczenie. Do niewielkiej retorty (50 cm³) z dobrego szkła jenańskiego wsypujemy tyle węgla kamiennego drobno tłuczonego (wielkości ziarenka pszenicy), aby wypełnić nim połowę części kulistej naczynia (rys. 78). Retortę przytwierdzamy do statywy, a w otworze szyjki umieszczamy rurkę szklaną, zgiętą tak, jak podaje rysunek, i sięgającą prawie dna małej butelki, zatkniętej korkiem, z drugą rurką krótszą i zwężoną przy końcu zewnętrznym. Butelkę zanurzamy do naczynia z zimną wodą.

Retortę ogrzewamy płomieniem palnika, poruszając nią bezustanku, aby nie stopić szkła w jednym miejscu. Wkrótce zaczną wydobywać się z węgla produkty lotne, które częściowo skroplą się w butelce w postaci żółtej cieczy o zapachu smoły, częściowo zaś wydostaną się nazewnątrz przez rurkę krótszą, u której wylotu można je zapalić.

Gaz świetlny, zawierający wodór i metan, tworzy z powietrzem mieszaninę, która przy zetknięciu z ogniem wybucha gwałtownie. Wypadki takich wybuchów zdarzają się dość często skutkiem niedokręcania kranów od rur gazowych.

Doświadczenie. Z butelki Woulff'a (koło 1½ litra), trzech korków i dwóch rurek robimy aparat, wskazany na rys. 79. Rurka środkowa musi mieć otwór, szeroki przynajmniej na 1½ cm. Przez rurkę, sięgającą dna, wpuszczamy do butelki gaz świetlny z rury gazowej, a po chwili zapalamy go u wylotu rurki środkowej. Następnie regulujemy dopływ gazu tak, aby płomień nie był zbyt wielki (3—4 cm. wysokości), poczem wyjmujemy korek z trzeciego otworu butelki i w tej chwili zamykamy kran od rury gazowej. W miarę spalania się gazu do butelki będzie wchodziło powietrze, które wytworzy z pozostałą częścią gazu mieszaninę wybuchową. Po chwili płomień przeskoczy w rurce środkowej do butelki i nastąpi głośny wybuch. Chcąc uniknąć rozsadzenia butelki, należy wybrać butelkę z otworami większemi i nie zatykać ich korkami zbyt mocno.



rys. 79.

O płomieniu.

Istota płomienia. Ciała, rozpalone do wysokiej temperatury, wysyłają promieniowanie jasne, czyli świecą. Inaczej jednak świecą ciała stałe, a inaczej gazy. Częstki ciała stałego, np. żelaza, ogrzane do temperatury wyższej, rozpalają się do białości, lecz nie unoszą się nad tem ciałem, chyba w ilości nieznacznej. Natomiast cząsteczki gazowe, znajdując się w tych samych warunkach, unoszą się w górę i wytwarzają drgającą masę rozżarzoną, którą nazywamy *płomieniem*. Płomień towarzyszy wielu reakcjom chemicznym, w których wywiązuje się ciepło, przeważnie jednak jest o b j a w e m s z y b k i e g o u t l e n i e n i a. Powstać może tylko wówczas, gdy albo same ciała, podlegające utlenieniu (lub innej reakcji, której towarzyszy wydzielanie się znacznej ilości ciepła), są lotne, albo w temperaturze wyższej wydają substancje lotne, które, rozpalając się, tworzą płomień. Płomieniem pali się np. wodór, alkohol, drzewo i t. p.; natomiast koks, żelazo, węgiel drzewny żarzą się tylko.

Płomień świecący i nieświecący. Płomień, składający się wyłącznie z ciał gazowych, świeci bardzo słabo; zazwyczaj ma barwę fioletkowo-niebieską i nie jest w stanie oświetlić wyraźnie przedmiotów otaczających. Dlatego też płomień taki nazywamy (niezbyt właściwie) nieświecącym. Nieświecącym jest płomień palnika Bunzена wówczas, gdy otwory dolne są odsłonięte. Zanurzymy do tego płomienia jakiegokolwiek chłodny przedmiot metalowy lub porcelanowy; nie zauważymy na nim żadnego osadu, który mógłby świadczyć o obecności ciał stałych w płomieniu. Zamknijmy jednak dopływ powietrza do palnika, a płomień stanie się jasnym i świecącym, wydając takie same promienie, jak rozpalone ciała stałe, np. żelazo lub węgiel. Przekonajmy się więc, czy płomień ten nie zawiera jakich ciał stałych. W tym celu wsuwamy do niego miseczkę porcelanową; po chwili już możemy na niej zauważyć warstwę sadzy. Stąd wnosiśmy, że w świecącym płomieniu gazu znajduje się węgiel stały, który rozżarza się i świeci. Co się dzieje jednak z tym węglem w płomieniu nieświecącym tego samego palnika? Spala się na CO_2 , gdyż ma wystarczającą po temu ilość tlenu, dopływającego wraz z powietrzem od dołu. A więc zdolność świecenia zapewniają płomieniowi nie cząsteczki rozpalonego gazu, lecz cząsteczki ciała stałego. W przypadkach palenia się ciał węglowych tem ciałem stałym, zawieszonym w płomieniu, jest węgiel.

Teraz zachodzi pytanie, jaką drogą wytwarza się ten węgiel pierwiastkowy w płomieniu? Chcąc odpowiedzieć na nie, przypatrzmy się płomieniowi świecy (rys. 80). Składa się on z ciemnego stożka



rys. 80.

wewnętrznego *aa'*, środkowej części świecącej *feg* i zewnętrznej powłoki stożkowatej *dcb*, posiadającej barwę niebiesko-fioletkową. Do płomienia takiego powietrze ma dostęp tylko od strony zewnętrznej. Dlatego też w stożku *aa'* zachodzi jedynie sucha destylacja, a więc rozkład parafiny i stearyny, wciąganej przez knot. Tu jedynie powstają ciała lotne (głównie węglowodory), utlenienia zaś żadnego niema; dlatego też temperatura tej części płomienia jest dość niska. W warstwie *feg* ciała, pochodzące ze stożka *aa'*, częściowo zaczynają się już palić, lecz głównie ulegają dalszemu rozkładowi, wydając węgiel, którego cząsteczki rozpalają się i świecą. Rzeczywisty zaś proces utlenienia odbywa się dopiero w zewnętrznej powłoce *dcb*, gdzie węgiel spala się na CO_2 , a wodór na H_2O ; tu też temperatura jest najwyższa.

Jeżeli o świeceniu płomienia stanowi obecność rozżarzonych cząsteczek węgla, to należy się spodziewać, że każdy związek węglowy powinien się palić płomieniem świecącym. Tymczasem istnieje bardzo wiele ciał, zawierających węgiel, które palą się w powietrzu płomieniem bladym, np.: eter, alkohol, lub tlenek węgla. Pozorna ta sprzeczność między rozumowaniem i rzeczywistością znika, jeżeli uwzględnimy skład chemiczny palących się ciał. Porównajmy np. acetylen, którego płomień jest bardzo jasny, i alkohol metylowy, którego płomień świeci bardzo słabo i posiada zabarwienie niebieskie.

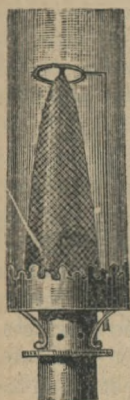
Acetylen zawiera 92,16% węgla, gdy tymczasem zawartość węgla w alkoholu metylowym wynosi tylko 37,5%. Nie więc dziwnego, że ciało, posiadające mniej węgla, daje płomień mniej świecący; z ciała tego powstaje bowiem tak niewielka ilość cząsteczek węgla, że już przy zwykłym dopływie powietrza ulega ona utlenieniu bardzo szybko. Natomiast ciała, obfitujące w węgiel, wydają go tyle, że zaledwie tylko część może się utlenić, reszta zaś rozpala się i świeci. Jeżeli jednak utrudnimy dostęp powietrza do płomienia, to ciała o małej zawartości węgla poczną też świecić, a z płomienia ciała, bogatszych w węgiel, będzie się wydobywał węgiel niespalony w postaci sadzy (kopec). Z drugiej znowu strony każdy płomień świecący możemy uczynić nieświecącym, jeżeli wdmuchniemy doń powietrze lub tlen.

Płomień palnika Bunzena. O palniku Bunzena wspominaliśmy już w części wstępnej; tu chcielibyśmy dodać kilka wyjaśnień, wykazujących, iż wszystko, cośmy powiedzieli o płomieniu świecy, da się, z małemi zmianami, zastosować do płomienia palnika Bunzena. Wpuśćmy do palnika dużo powietrza, a zauważymy odrazu dwa stożki: wewnętrzny niebieskawo-zielony i zewnętrzny niebieskawo-fioletowy (t. zw. płaszcz płomienny). W pierwszym gaz miesza się z powietrzem, lecz się nie pali, a dopiero w drugim odbywa się rozkład i spalanie. W stożku wewnętrznym temperatura jest tak niska, że nawet zapalka się tam nie zapala, natomiast w stożku zewnętrznym temperatura w niektórych miejscach dochodzi do 1560°.

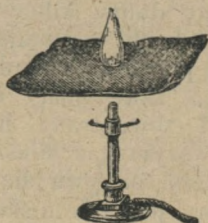
Światło żarowe Auera. Niektóre ciała, ogrzane do temperatury wyższej, wysyłają światło jasne i białe. Do liczby tych ciał należą tlenki kilku rzadkich metali, między innemi *ceru* i *toru*. Auer zastosował te tlenki do urządzenia światła żarowego. Delikatną tkaninę bawełnianą zwija się w postaci stożka, przepaja azotanami wspomnianych metali, a następnie przepala, skutkiem czego pozostaje szkielet tkanki pierwotnej, utworzony z tlenków *toru* i *ceru* (pierwszego 98—99%, drugiego 2—1%) i zwany „koszulką Auera“. Jeżeli koszulkę taką (rys. 81) włożymy na palnik, urządzony podobnie do Bunzenowskiego, to po rozpaleniu się będzie ona wydawała silne światło białe.

Zapalność ciał. Aby ciało zapaliło się płomieniem, należy je ogrzać do pewnej temperatury, która nie jest jednakowa dla wszystkich ciał. Jedne ciała zapalają się już w temperaturze zwykłej, inne wymagają słabego ogrzania (fosfor), inne znowu muszą być ogrzane do temperatury bardzo wysokiej. Dlatego też odróżniamy ciała łatwo zapalne od trudno zapalnych. Eter, nalany na porcelanową miseczkę, nie zapala się od laseczki szklanej, rozgrzanej w płomieniu palnika gazowego; tymczasem tą samą laseczką, po wyjęciu jej z eteru, zapalić można siarczek węgla, umieszczony w płaskim naczyniu. Temperatura płomienia gazowego, lub naftowego jest wystarczająca do zapalenia większości ciał; można ją jednak sztucznie tak obniżyć, że nie wystarczy ona do zapalenia takich nawet ciał, jak gaz świetlny. Osiąga się to przez wstawienie siatki metalowej, która odbiera ciepło od płomienia i rozprasza je nazewnątrz. Jeżeli np. nad otwartym palnikiem umieścimy siatkę metalową, a potem zapalimy gaz nad nią (rys. 82), to płomień nie przeskoczy pod siatkę. Podobnie można

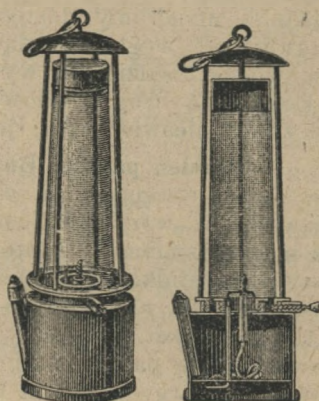
zapalić gaz tylko pod siatką. Na tej zasadzie Davy (1778—1827) oparł urządzenie lampek bezpieczeństwa dla górników (rys. 83). Płomień lampki olejnej otoczony jest cylindrem siatkowym, który powoduje takie rozpraszanie ciepła, że nazewnątrz lampki temperatura jest zbyt niską, aby mogły się zapalić ciała, powodujące wybuchy w kopalniach.



rys. 81



rys. 82.



rys. 83.

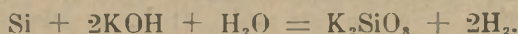
K R Z E M Si (Silicium) 28,3.

Ciało stałe; gęstość 2,49. Wykryty w r. 1823 przez szwedzkiego chemika Berzelius'a.

Występowanie. Krzem jest pierwiastkiem, który w stanie wolnym w naturze nie występuje, w połączeniu wszakże z innymi pierwiastkami tworzy większość skał i minerałów. Pierwiastkowi temu należy się drugie miejsce po tlenie pod względem rozpowszechnienia na ziemi. W naturze spotykamy krzem już to w postaci dwutlenku krzemu (SiO_2), jako piasek, kwarc, kryształ górski, ametyst, agat, opal i t. p., już to w postaci związków z tlenem i metalami, czyli t. zw. krzemianów, jako skałen, mika (lyszczyk), topaz, turmalin, granat, kaolin i wiele innych. Krzem powstaje przy redukcji związków tlenowych krzemu.

Własności. Podobnie jak węgiel, krzem istnieje w dwu odmianach: krystalicznej i niekrystalicznej. Krzem krystaliczny tworzy blaszki lub słupki nieprzezroczyste, ciemno-szare o połysku metalicznym, przypominające grafit; jest twardszy od szkła i ma gęstość 2,49. Rozżarzony do białości, krzem krystaliczny nie spala się całkowicie, gdyż na powierzchni jego powstaje warstewka tlenku, która chroni wnętrze od dalszego utlenienia. Punkt topnienia tej odmiany krzemu leży w 1600° . Na krzem krystaliczny kwasy nie działają, ulega on tylko działaniu mieszaniny kwasu azo-

towego i fluorowodorowego. Natomiast ługi roztwarzają krzem dość łatwo:



Krzem niekrystaliczny ma wygląd proszku ciemnoniebieskiego, spala się w powietrzu na SiO_2 i wogóle jest mniej odporny na działanie czynników chemicznych. Krzem niekrystaliczny rozpuszcza się w roztopionym glinie, a po ostygnięciu wydziela się z niego w postaci krystalicznej. Pod względem chemicznym krzem jest pierwiastkiem, podobnym do węgla, i daje związki analogiczne.

Związki krzemu z wodorem.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa krzem posiada zdolność (jakkolwiek mniejszą, niż węgiel) wiązania atomów w łańcuchy i tworzy kilka związków z wodorem. Wymieniamy tu wszakże tylko jeden *krzemowódór* SiH_4 , analogiczny do CH_4 .

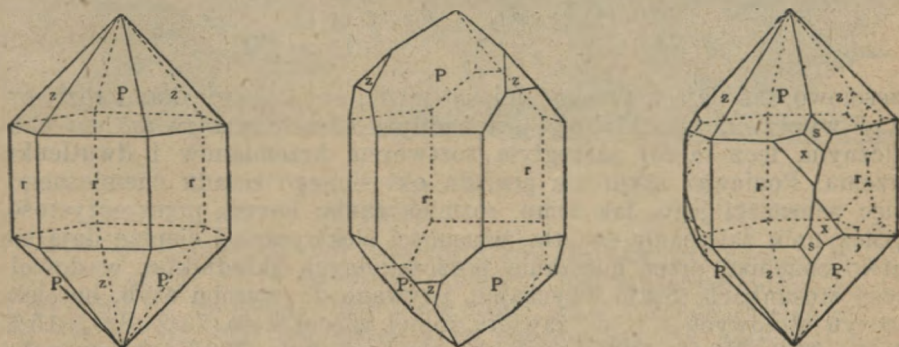
Związki krzemu z tlenem i kwasy tlenowe krzemu.

Z tlenem krzem tworzy *dwutlenek krzemu* SiO_2 , od którego pochodzą kwasy: *ortokrzemowy* H_4SiO_4 i *metakrzemowy* H_2SiO_3 .

DWUTLENEK KRZEMU SiO_2 .

Ciało stałe; gęstość 2,4—2,7 (kryst.), 2,2 (niekryst.).

Występowanie. Dwutlenek krzemu należy do ciał najbardziej rozpowszechnionych na ziemi. Występuje on jako ciało krystaliczne.



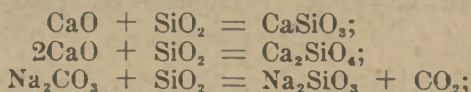
rys 84.

liczne i niekrystaliczne niekiedy w związku z wodą. Odmiennie lepiej znane stanowią: kwarc i trydymit, agat, krzemień i opal. Kryształy kwarcu, posiadające postać przezroczystych zaokrąglonych słupów (rys. 84), zwą się *kryształem górskim*, jeżeli są bezbarwne; jeżeli zaś posiadają zabarwienie fioletkowe, to noszą miano *ametystów*. Często trafia się też kwarc, zabarwiony

na inne kolory: różowy, zadymiony i żółty (cytryn). — W stanie związanym dwutlenek krzemu wchodzi w skład licznych minerałów, zwanych krzemianami, które są solami kwasów krzemowych. Wreszcie dodać musimy, że piasek jest mieszaniną drobnych ziarneczek kwarcu i krzemianów.

Własności. Każda odmiana dwutlenku krzemu posiada swe odrębne własności fizyczne, trudno jest więc dać ogólną charakterystykę tego związku. Odmiana krystaliczna i zbite masy bezpostaciowe wyróżniają się swą twardością i odpornością na czynniki chemiczne. Kryształ górski w temperaturze zwykłej ulega tylko wpływowi kwasu fluorowodorowego, a ponieważ obok swej odporności posiada jeszcze wiele innych niemniej cennych własności więc uważany jest za minerał wartościowy. W ostatnich czasach zaczęto wyrabiać z kryształu górskiego naczynia chemiczne, topiąc go w płomieniu wodoru lub w piecu elektrycznym. Z kwarcu wyciągają też cienkie nitki, używane w przyrządach fizycznych. Nitki te są bardzo sprężyste i mocne. Grubość takich nitek może wynosić zaledwie 0,0003 mm. Nitka grubości 0,0018 mm. zupełnie dobrze dźwiga 2 gr., więc nitka o przecięciu 1 mm² mogłaby utrzymać 820 kg. Tego nie wytrzyma żaden gatunek stali, gdyż druty stalowe grubości 1 mm² pękają przy obciążeniu 80 kg. Krzemionka niekrystaliczna, nie przepalona i niezbyt wysuszona, roztwarza się w alkaliach.

Szkło. Przez stapianie dwutlenku krzemu z tlenkami metali albo z ich solami powstaje przy zastygnięciu masa niekrystaliczna, zwana *szkłem*. Proces, który tu zachodzi, polega częściowo na tem, że dwutlenek krzemu wiąże się z tlenkami metali na sole, zwane wogóle krzemianami, np.:



częściowo zaś daje z tworzącymi się w ten sposób związkami roztwór. Stąd wypływa, że szkło nie jest żadnym określonym związkiem chemicznym, lecz raczej zastygłym roztworem krzemianów i dwutlenku krzemu. Ponieważ szkło nie posiada określonego składu chemicznego, więc własności jego, jak temp. rozmiękczenia, barwa, przezroczystość, współczynnik załamania światła, własności elektryczne i cieplne dają się łatwo zmieniać przez mieszanie poszczególnych składników w dowolnych stosunkach. Szkło zwyczajne, używane do wyrobu szyb, butelek, naczyń stołowych i t. p., zawiera mniej więcej koło 70 % SiO₂, 15 % CaO i 15 % Na₂O. Szkło to łatwo się topi (koło 500°) i łatwo pęka przy ogrzewaniu. Do wyrobu naczyń chemicznych używa się szkła, zawierającego potas. Ten gatunek szkła jest trudniej topliwy i nie tak łatwo pęka przy ogrzaniu. Przedmioty ozdobne, t. zw. kryształowe, bywają wyrabiane ze szkła ciężkiego, zawierającego ołów. Pewien gatunek szkła z ołowiem służy też do wyrobu szkieł optycznych. Szkła zabarwione otrzymujemy przez dodanie niektórych tlenków metali, np. miedzi, kobaltu i t. p.

Szkło wodne. Przez stopienie czystego piasku z samą tylko sodą lub potażem powstaje szkło, rozpuszczalne w wodzie i zwane szkłem wodnem.

Wyrób szkła. Do wyrobu szkła zwykłego służy czysty piasek, sole wapnia i sodu. Materjały surowe, starannie zmielone, po dokładnem zważeniu zostają zmieszane; mieszanie przyprawy odbywa się w mniejszych fabrykach wprost łopatami na podłodze, w lepiej zaś urządzonych w bębnach, chroniących robotnika od pyłu. Następnie wysypuje się przyprawę na szkło do tygli szklarskich, czyli *donic* z gliny ogniotrwałej. Tygle umieszczone są rzędem *w piecu hutniczym*,

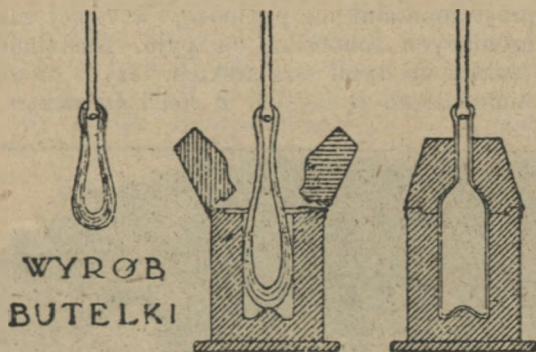


rys. 85.

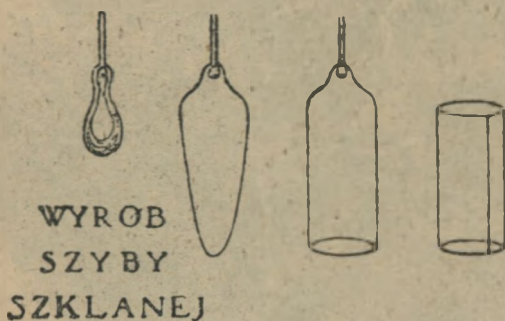
gdzie panuje bardzo wysoka temperatura. Nałożona przyprawa topi się i wydziela gazy, które powstają skutkiem rozkładu materjałów surowych; gazy te mieszają topiącą się masę. Ponad każdą donicą znajdują się otwory robocze, przez które wprowadza się materiał oraz wydobywa stopioną masę szklistą. Masę tę po zakończeniu wydzielania się gazów przerabia się następnie bądź przez wydymanie, jak to bywa najczęściej, bądź też przez odlewanie, np. dla płyt na zwierciadła lub szyby wystawowe, przez prasowanie i t. d.

Szkło *dęte*, t. j. flaszki, szklanki, dzbanki i t. p. otrzymuje się przez wydymanie zapomocą *cybucha*. Cybuch jest to rurka żelazna, na $1\frac{1}{2}$ metra długa, w części oprawiona w drzewo; rurkę tę robotnik zanurza do masy szklanej, przez co część masy wydobywa, poczem, dmuchając w rurkę, masę wydyma (rys. 85). Dla nadania rozmaitych

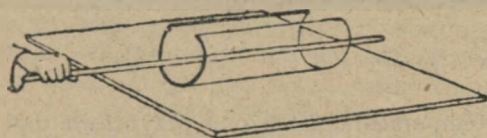
kształtów wyrobom używa się odpowiednich form składanych, których wewnątrz odpowiada zewnętrznej postaci naczynia i w których się odbywa wydymanie (rys. 86.a). W ciągu jednej zmiany robotnik może wykonać do 300 butelek. Duże balony, gąsiory wydymają odpowiednio maszyny. Szkło *taflowe* wyrabia się pospolicie przez dęcie,



WYRÓB
BUTELKI



WYRÓB
SZYBY
SZKLANEJ



rys. 86.

masie wydobytej z tygla robotnik nadaje najpierw postać gruszkowatą, następnie zapomocą odpowiedniej formy — walcowatą; teraz, miękkie jeszcze walec po odcięciu obu końców przecina się wzdłuż i zwolna rozwija w specjalnym piecu, na płycie z gliny ogniotrwałej (rys. 86.z). Szkło *zwierciadłowe* otrzymuje się przez odlewanie: szkło w stanie stopionym wylewa się na gładką płytę żelazną, a po rozżarzonej do czerwoności masie toczy się następnie wielki walec z lanego żelaza; ostateczną czynność stanowi szlifowanie. Rury szklane otrzymuje się przez szybkie wyciąganie miękkich jeszcze kul szklanych (rys. 87).

Kwasy ortokrzemowy i metakrzemowy. Zachowanie się dwutlenku krzemu względem tlenków zasadowych wskazuje wyraźnie, że związek ten jest bezwodnikiem kwasowym. W rzeczy samej znamy dwa kwasy: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$

H_4SiO_4 , kwas ortokrzemowy, $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$, kwas metakrzemowy (analog. H_2CO_3).

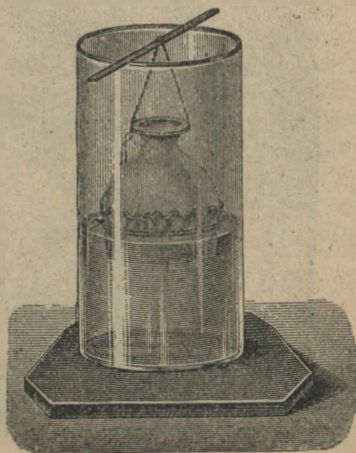
Oba kwasy dają licznę sole, ogromnie rozpowszechnione w naturze pod ogólną nazwą krzemianów, np. oliwin Mg_2SiO_4 , fajalit Fe_2SiO_4 , wollastonit CaSiO_3 . Znane są też minerały, których skład przemawia za istnieniem jeszcze innych kwasów, pochodzących też od SiO_2 i zwanych kwasami *wielokrzemowemi*; zawierają one w cząsteczce kilka atomów krzemu.

Dializa. Jeżeli do znacznej ilości rozcieńczonego kwasu solnego dodamy roztworu szkła wodnego (sodowego), wtedy kwas ortokrzemowy nie straci się, lecz pozostanie w roztworze, który oprócz tego zawierać będzie chlorek sodowy i kwas solny. Wlejmy ten roztwór



rys 87.

do naczynia, którego dno tworzy błona z pęcherza lub papieru pergaminowego, i zawieśmy je w innem naczyniu szerszem, zawierającym czystą wodę (rys. 88). Po pewnym czasie zauważymy, że woda naczynia zewnętrznego zawierać będzie kwas solny i sól kuchenną, ani odrobiny zaś, lub tylko nieznaczne ślady, kwasu ortokrzemowego. Zmieniając kilkakrotnie wodę w naczyniu zewnętrznym, możemy oddzielić całkowicie sól i kwas solny od kwasu ortokrzemowego, który pozostanie w naczyniu wewnętrznym. Widzimy więc, że sól i kwas solny posiadają własność przedostawania się przez takie błony, jak pęcherz lub papier pergaminowy, a kwas ortokrzemowy zdolności tej nie ujawnia. Podobnie jak sól i kwas solny, zachowują się wszystkie ciała, posiadające zdolność krystalizowania się z roztworów; ciała te nazywamy *krystaloidami*. Takie zaś ciała, które nie przedostają się przez błony, po-



rys. 88.

rys 89.



siadają zazwyczaj postać galaretowatą lub kleistą i nazywają się *koloidami* (colla = klej). Czynność oddzielania krystaloidów od koloidów zapomocą błony nosi miano *dializy*, a przyrząd, używany do tego, zwie się *dializatorem* (rys. 88). Samo zaś zjawisko przedostawania się ciał przez błony otrzymało nazwę *osmozy*; odgrywa ono doniosłą rolę w procesach życiowych.

BOR. B 11.

Ciało stałe; gęstość (kryst.) 2,68. Wykryty przez Thénard'a i Gay-Lussac'a w roku 1808.

Występowanie boru.

Bor występuje w przyrodzie tylko w stanie związanym: w kw. borowym H_3BO_3 i w boranach, np. w boraksie $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Własności boru. Podobnie jak węgiel i krzem, bor też istnieje w dwóch odmianach alotropowych: krystalicznej i niekrystalicznej. Kryształy boru są bezbarwne, posiadają połysk i zdolność załamywania światła w stopniu niewiele co niższym od diamentu; również i pod względem twardości kryształy te niewiele ustępują diamentom. Bor krystaliczny jest bardzo odporny na działanie czynników chemicznych.

Bor niekrystaliczny ma wygląd proszku brunatnego; w porównaniu z borem krystalicznym ujawnia znacznie mniejszą odporność.

Związki boru z tlenem i kwasy tlenowe boru.

Z tlenem bor tworzy *trójtlenek boru* B_2O_3 i pochodzące od niego: *kw. borowy* H_3BO_3 , *kw. metaborowy* HBO_2 oraz *kw. czteroborowy* $H_2B_4O_7$.

Trójtlenek boru B_2O_3 powstaje przy spalaniu boru, niekryształicznego w tlenie lub prażeniu kw. borowego; tworzy on bezbarwną przezroczystą masę bezpostaciową i ulatnia się dopiero w temperaturze żaru białego.

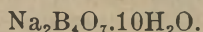
Kwas borowy H_3BO_3 wchodzi w skład gazów, wydobywających się z niektórych wulkanów, trafia się też w pewnych źródłach, a także wraz z parą wodną i innymi gazami wydostaje się ze szczelin ziemi we Włoszech w t. zw. *Mare mme di Toscana*. Te źródła gazowo-parowe zwą się *fumarolami* i dostarczają znacznych ilości kwasu borowego. Kwas ten wydobywa się z fumaroli w sposób następujący: Do murowanego zbiornika *A* (rys. 89), z którego dna tryskają strumienie pary, wpuszczają zimną wodę i zatrzymują ją tam dotąd, póki się nie nasyci kwasem borowym; poczem wodę tę wypuszczają do szeregu naczyń *B*, *C*, *DDD*, gdzie roztwór stęży się przez parowanie. Stężony roztwór przechodzi wkońcu do cysterny *E*, gdzie odbywa się już krystalizacja kwasu borowego.

Kwas borowy jest jednym z najslabszych kwasów; dysocjuje się na jony słabo: $\frac{1}{10}$ normalny roztwór kwasu borowego zawiera zaledwie 0,01 % kwasu zdysocjowanego.

Wodne roztwory kwasu borowego posiadają smak cierpki i na lakmus prawie wcale nie działają. Alkoholowy roztwór kwasu borowego pali się płomieniem zielonym. Kwas borowy posiada własności antyseptyczne i bywa stosowany w lecznictwie.

Jeżeli kwas borowy pozostaje przez czas dłuższy w temperaturze 140° , to zamienia się na kwas *czteroborowy* $H_2B_4O_7$.

Śród soli kwasów borowych na wyróżnienie zasługuje *boraks*



Sól ta istnieje w przyrodzie, krystalizuje się z wodnych roztworów w postaci pięknych kryształów przezroczystych, które przy prażeniu tracą wodę krystalizacyjną, matowieją, rozsypują się na proszek, a w temperaturze wyższej topią się na ciecz, zastygającą następnie w postaci szklistej masy, zwanej *perłą borakową*. Boraks stopiony rozkłada się, wydzielając B_2O_3 . To też w boraksie stopionym rozpuszczają się tlenki metali, tworząc z B_2O_3 sole. Dla tej własności boraks bywa używany przy lutowaniu w celu usunięcia tlenków metali z powierzchni spajanych.

IX. ZASADNICZE PRAWA I TEORJE CHEMICZNE. PRAWO ZACHOWANIA MAS.

Zasadę trwałości materji, czyli przekonanie o tem, że materja nie powstaje z niczego i nie ginie, spotykamy już w bardzo wczesnych okresach rozwoju myśli ludzkiej. Wypowiadali ją już greccy filozofowie w V wieku przed Chrystusem. Od Greków myśl ta prze-

dostała się do łacińskiej literatury naukowej w formie twierdzenia: *e nilo nil gigni, in nilum nil posse reverti*, albo: *ex nihilo nihil fit et in nihilum nil posse reverti* (z niczego nic nie powstaje i żadna rzecz w nicosć się zamienić nie może). Przeświadczenie o niezniszczalności materji zrodziło się w umysłach starożytnych filozofów nie jako owoc badań doświadczalnych, gdyż potrzeby ich świat klasyczny nie uznawał, lecz powstało jedynie na gruncie rozumowań oderwanych. A jednak pomimo ten brak uzasadnienia doświadczalnego, pomimo to, że obserwacja powierzchowna takich zjawisk, jak np. powstawanie organizmów, ich rozkład, lub palenie się ciał, mogła nasuwać wnioski o powstawaniu materji z niczego i o jej zanikaniu, — myśl, wypowiedziana przez filozofów greckich, przetrwała wieki starożytne i wylśniła się znacznie później w poglądach niezależnych przyrodników wieku XV, XVI i XVII. Przez cały ten okres czasu zasada trwałości materji posiadała charakter wyłącznie aprioryczny, lecz już w wiekach późniejszych, kiedy postęp przyrodoznawstwa uzależniono ściśle od badań doświadczalnych, zasada ta mogłaby upaść. A jednak nie zginęła, lecz przeciwnie, odżyła nowem życiem, dzięki temu, że zyskała grunt doświadczalny. To nowe życie idei filozofów starożytnych zapewnił Lavoisier¹⁾. Lavoisier jeden z pierwszych stosuje w doświadczeniach swych wagę i w szeregu badań przekonywa się, że w zjawiskach chemicznych masa materji pozostaje niezmienną. Wynik tych badań można sformułować w sposób następujący: *masa ciał przed reakcją i po reakcji jest jednakowa*.

Twierdzenie powyższe nosi miano *prawa zachowania mas* i jest matematycznym ujęciem idei o niezniszczalności materji.

Wydawać się może na pierwszy rzut oka, iż prawo to stoi w sprzeczności ze zjawiskami powstawania i zanikania organizmów. A jednak i tu daje się ono stosować bez zastrzeżeń. Wszystkie mianowicie zmiany w organizmie, jego rozwój, związany z odżywianiem się i oddychaniem, jego śmierć, i następny rozkład uwarunkowane są nieprzerwanym szeregiem reakcyj chemicznych, odbywających się przy udziale tych ciał, z których organizm powstaje, lub tych, na które się rozkłada. Nasienie drzewa wydaje małą roślinkę, która tylko początkowo odżywia się zapasami, nagromadzonymi w ziarnie; po wyczerpaniu ich odżywianie organizmu roślinnego odbywa się przez asymilację dwutlenku węgla z powietrza, a wody i soli mineralnych z ziemi. Cały organizm roślinny nie powstaje więc z niczego, lecz właśnie z pierwiastków, zawartych w wymienionych ciałach. Gdybyśmy zważyli wszystko to, co roślina w przeciągu doby pobiera z zewnątrz, i to, co wydziela nazewnątrz, tobyśmy się przekonali,

1) Antoni Wawrzyniec Lavoisier ur. się w r. 1743. Jako syn znanego i bogatego adwokata, Lavoisier odebrał staranne wykształcenie przyrodnicze, a dzięki stosunkom otrzymał stanowisko głównego dzierżawcy dóbr państwowych. Będąc niezależnym, poświęcił całe swe życie pracom naukowym i położył podwaliny pod gmach chemji nowożytnej. Lavoisier zginął w r. 1794 na gilotynie, jako ofiara rewolucji, będąc niewinnie oskarżony o kłownia i spiski przeciw narodowi francuskiemu. Akt oskarżenia zawierał między innymi następujące miejsce charakterystyczne: „...uciskał wszelkiemi sposobami lud i szkodził mu, miesząc tytuń z wodą i innymi substancjami, zgubnemi dla zdrowia obywateli“...

że różnica tych dwóch wielkości byłaby równą przyrostowi masy samej rośliny przez ten przeciąg czasu.

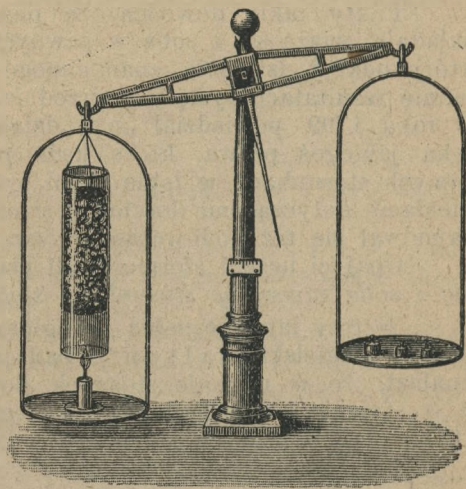
Również przekonać się można, że i przy rozkładzie organizmów materja nie ginie. Skutkiem rozkładu powstają ciała przeważnie lotne (CO_2 , H_2O , NH_3 , N_2 , H_2S i t. p.), które uchodzą niepostrzeżenie i to właśnie wywołuje wrażenie znikania materji.

Zjawisko analogiczne pozornego zanikania materji mamy w procesie palenia się ciał. A jednak i tu materja bynajmniej nie ginie; przeciwnie, zważenie produktów spalania wykaże nam pewien przyrost ciężaru, pochodzący stąd, że podczas palenia tlen łączył się z pierwiastkami palącego się ciała.

Doświadczenie. Szklany cylinder (rys. 90) od lampy wypełniamy kawałkami wodorotlenku sodowego lub wapna niegaszonego, umieszczając je na siatce, zawieszonej z pomocą drucików wewnątrz cylindra. Cylinder ten zaczepiamy nad szalką wagi, pod nim zaś stawiamy świecę. Po zrównoważeniu wagi zapalamy świecę. Wkrótce spostrzeżemy, że szalka ze świecą opuści się.

Warto wiedzieć, w jakich warunkach Lavoisier ustalił prawo zachowania materji. Koło r. 1775 uczony ten rozpoczął badania nad procesem palenia się ciał, chcąc sprawdzić wartość ówczesnej *teorii flogistonu*, której twórcą był Stahl (1660—1734), przyrodnik i lekarz króla pruskiego.

Zasady tej teorii były następujące. Każde ciało palne zawiera materję, zwaną *flogistonem*; materja ta przy spalaniu ulatnia się nieuchwytnie. Im więcej flogistonu posiada dane ciało, tem łatwiej się pali i tem mniej substancyj stałych pozostaje po jego spalaniu; węgiel jest prawie czystym flogistonem. Z teorii flogistonu wypływało, że każde ciało palne musi być ciałem złożonym, sam zaś proces palenia się musi być reakcją analityczną. Metale uchodziły przeto za ciała złożone, które, paląc się, rozkładają się na flogiston i ciała ziemiste; z tych ostatnich można powrotnie otrzymać metale, łącząc je z flogistonem, co uskutecznia się najłatwiej przez



rys. 90.

ogrzewanie z węglem. Przeciwnicy teorii flogistonu twierdzili, że konsekwencją poglądów flogistycznych jest konieczność, aby produkt spalania, jako część składowa, był lżejszy od ciała pierwotnego. Do grona tych przeciwników należał i Lavoisier. On to pierwszy postanowił zbadać proces palenia ze strony ilościowej. Przekonawszy się uprzednio, że palenie się ciał nie różni się istotnie od tej zmiany, której ulegają one przy dłuższem ogrzewaniu w powietrzu nawet wówczas, gdy płomień nie występuje, Lavoisier przerobił następujące doświadczenie. W balonie szklanym

umieścił pewną ilość cyny sproszkowanej, otwór zalutował; balon zważył, a następnie ogrzewał go przez czas dłuższy. Po ostudzeniu balonu Lavoisier ważył go znowu, lecz nie spostrzegł nigdy najmniejszej różnicy w masie, pomimo że cyna wewnątrz uległa takiej samej zmianie, jakgdyby była spaloną w powietrzu. W chwili jednak, gdy balon został otwarty, do wnętrza jego wcisnęło się z hałasem powietrze, skutkiem czego masa balonu otwartego wzrastała, lecz właśnie o tyle, o ile powiększała się masa cyny pierwotnej¹⁾. Wypływało stąd, że przy powolnem paleniu się cyny nie tylko nic się nie ulotniło wbrew teorii flogistonu, lecz, przeciwnie, część powietrza (tlen) związała się z metalem. Doświadczenie to łącznie z wielu innemi, głównie zaś tem, które dotyczyło rozkładu tlenku rtęci na tlen i rtęć i powrotnego utlenienia rtęci na tlenek, dało Lavoisier nie tylko możność ułożenia nowej teorii palenia się ciał, lecz dostarczyło jednocześnie materiału do sformułowania prawa zachowania mas.

PRAWA STOSUNKÓW STAŁYCH I PROSTYCH.

Oddawna już wiadano, że do tych samych ciał dojść można różnemi drogami. Tak obficie występujący w przyrodzie węglan wapnia CaCO_3 , powstaje z CaO i CO_2 , lecz również z CaCl_2 i Na_2CO_3 , lub w inny sposób.

Fakty takie dowodzą, że pierwiastki, z których ciała te się składają, wiążą się z sobą w pewnych stałych stosunkach. Pierwszym, który odkrył istnienie znamionnego prawa w nagromadzonych bezładnie rezultatach tysięcy poprzednich doświadczeń, był Proust²⁾. Już w roku 1799 powiedział on: „działa tu najoczywistej niewidzialna ręka jakiegoś prawa, które każe pierwiastkom wiązać się w tych samych stosunkach w łonie ziemi, co i w pracowni chemika“. Zagadnieniami, dotyczącymi ilościowej strony składu chemicznego związków, zajmował się też podówczas uczony niemiecki Richter³⁾.

Obaj ci uczeni sformułowali prawo: *pierwiastki chemiczne wiążą się z sobą zawsze w stosunkach stałych.*

W trzy lata niespełna po ogłoszeniu zasadniczych myśli Proust'a uczony angielski Dalton⁴⁾, badając metan (CH_4) i etylen (C_2H_4), znalazł, że w metanie stosunek ilości węgla do wodoru jest 3:1, a w etylenie 6:1. Podobnie i węgiel z tlenem daje dwa związki (CO i CO_2), z których jeden zawiera dwa razy więcej tlenu, niż drugi.

1) Niezupełnie dokładnie. Dlaczego?

2) Józef Proust ur. się w Angers w r. 1755, pracował jako aptekarz w Paryżu, następnie był profesorem w Madrycie. Wojny napoleońskie pozbawiły go tego stanowiska. Umarł w r. 1826 w Angers, już jako członek Akademii.

3) Jeremjasz Richter ur. się w r. 1762 na Śląsku, pracował w zarządzie górnictwa we Wrocławiu, a następnie w fabryce porcelany w Berlinie, gdzie umarł w r. 1807. Richter zapoczątkował badania nad ilościową stroną reakcyj chemicznych i ugruntował t. zw. *stechjometrię*, czyli naukę o stosunkach ilościowych, jakie panują w reakcjach chemicznych.

4) Jan Dalton ur. się w r. 1766, jako syn ubogiego tkacza. Nie mając środków na studia, uczył się sam, przez czas jakiś był nauczycielem w jednej ze szkół w Manchester, a następnie całe życie spędził w skromnych warunkach, jako nauczyciel prywatny. Umarł w r. 1844.

Na zasadzie takich wyników, otrzymanych przy badaniu jeszcze innych pierwiastków, które tworzyły z sobą więcej, niż jeden związek, Dalton ustalił następujące *prawo stosunków prostych*:

jeżeli dwa ciała A i B, łącząc się z sobą, tworzą zależnie od warunków, kilka związków, to w związkach tych ilości składnika B, przypadające na pewną stałą ilość składnika A, są względem siebie w stosunkach liczb całych i najprostszych.

Prawo stosunków stałych i prostych możemy wskazać w licznych przykładach.

Wodór i tlen tworzą związki: H_2O i H_2O_2 .

W wodzie mamy:

$$\begin{aligned}\text{tlen: wodór} &= 16 : 2 \\ &= 8 : 1\end{aligned}$$

W nadtlenu wodoru:

$$\begin{aligned}\text{tlen: wodór} &= 32 : 2 \\ &= 16 : 1.\end{aligned}$$

A więc ilości tlenu, przypadające w obu związkach na niezmienną ilość wodoru, są do siebie w stosunku $8 : 16 = 1 : 2$.

Siarka i tlen tworzą związki: SO_2 i SO_3 .

W dwutlenku siarki mamy:

$$\begin{aligned}\text{tlen: siarka} &= 32 : 32 \\ &= 2 : 2\end{aligned}$$

W trójtlenku siarki zaś:

$$\begin{aligned}\text{tlen: siarka} &= 48 : 32 \\ &= 3 : 2.\end{aligned}$$

Stąd ilości tlenu, przypadające na tę samą ilość siarki, są do siebie w stosunku $2 : 3$.

Azot i tlen tworzą związki N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 i N_2O_5 , gdzie na 28 wagowych części azotu przypadają kolejno następujące ilości tlenu: 16, 32, 48, 64 i 80, co stanowi $1 : 2 : 3 : 4 : 5$.

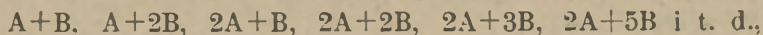
Najczęściej bywa tak, że gdy w szeregu takich związków, złożonych z dwóch pierwiastków, najmniejszą ilość jednego z nich weźmiemy za jednostkę, to ilości tego samego pierwiastka w następnych związkach wyrażać się będą liczbami: 2, 3, 4 i t. d. W takich razach stosunki są nie tylko całe i proste, lecz i wielokrotne. Dlatego prawo stosunków stałych i prostych nazywa się też (niewłaściwie) *prawem stosunków wielokrotnych*.

TEORIA ATOMISTYCZNA.

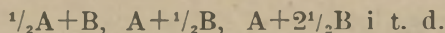
Dalton nie poprzestał tylko na stwierdzeniu samego prawa stosunków prostych (wielokrotnych), postarał się jeszcze o wprowadzenie pewnej zasady ogólnej, któraby wyjaśniła prawa powyższe. W tym celu zapożyczył od starożytnych filozofów greckich: Leucypa, Demokryta i Epikura, pogląd zasadniczy na budowę materji z atomów i stworzył nowoczesną *teorię atomistyczną*. Treść tej teorii ująć można w formę następujących dwóch twierdzeń:

1. Każdy pierwiastek składa się z jednakowych atomów o niezmiennej masie.
2. Związki chemiczne powstają przez złączenie całych atomów różnych pierwiastków według stosunków określonych.

Zobaczmy teraz, jak tłumaczy teoria atomistyczna prawa stosunków stałych i prostych. Z pojęcia atomów, jako wielkości niepodzielnych, wynika, że powstawanie związków odbywa się nie inaczej, jak przez łączenie się w grupy całej liczby atomów jednego pierwiastka z całą liczbą atomów innego. Jeżeli więc atom jednego pierwiastka oznaczmy przez A, drugiego przez B, to powstające z nich związki mogą mieć skład:



nie mogą mieć jednak składu:



Jeżeli zaś przez A i B rozumieć będziemy rzeczywiste ciężary atomów, to musimy uznać, że w powyższym szeregu związków możliwych rozmaite ilości ciężarowe jednego pierwiastka B, łączące się z ilością 2A drugiego (2A przyjmujemy za jednostkę), są między sobą w stosunku liczb prostych; otrzymujemy bowiem w porządku powyższym $2B : 4B : B : 2B : 3B : 5B : \text{i t. d.}$, albo $2 : 4 : 1 : 2 : 3 : 5 \text{ i t. d.}$ Ponieważ zaś ciężary atomów są niezmiennie, to nie mogą się zmienić i owe stosunkowe wielkości. A to właśnie twierdzenie zawarte jest w obu prawach powyższych.

Po sformułowaniu teorii atomistycznej Dalton starał się odnaleźć względne ciężary atomowe pierwiastków. W tym celu określił stosunek ciężarów tych ilości wodoru i tlenu w wodzie, znalazł go równym $1 : 6,5$ (niedokładnie, w rzeczywistości $1 : 7,98$) i przypuszczając, że wodor wiąże się z tlenem tak, iż atom przypada na atom, przyjął za ciężar atomowy tlenu 6,5, wodoru zaś 1. Mając tę wielkość, Dalton określił ciężary atomowe innych pierwiastków na zasadzie składu chemicznego ich tlenków, zakładając prawie we wszystkich wypadkach, że pierwiastki, tworzące tylko jeden związek, łączą się tak, że atom przypada na atom. Założenie to było najzupełniej dowolne i tylko w niektórych wypadkach godziło się z rzeczywistością. Dlatego też ciężary atomowe, podane przez Daltona, zarówno jak i przez późniejszych chemików, wychodzących z tego samego założenia największej prostoty w łączeniu się atomów, mogły być błędne: za małe lub za duże, zależnie od tego, jaki wzór nadawano cząsteczce.

Weźmy jako przykład wodę, której analiza wykazuje 1 jedn. cięż. wodoru i 8 jedn. cięż. tlenu. Jeżeli wodzie nadamy taki wzór, jaki jej przypisywał Dalton, t. j. HO , to biorąc cięż. atomowy wodoru za 1, mamy dla tlenu 8. Nadajmy zaś wodzie wzór H_2O ; wówczas, jeżeli cięż. atom. wodoru jest 1, to tlenu 16. Pisząc wzór wody HO_2 , otrzymamy przy ciężarze atom. wodoru 1, dla tlenu 4 i t. d. Chcąc więc mieć dokładne ciężary atomowe, należy przedewszystkiem usunąć dowolność w nadawaniu wzorów związkom i postarać się o sposób określania stosunku liczb atomów poszczególnych pierwiastków w cząsteczce. Oprócz tej danej do określe-

nia ciężaru atomowego potrzebna jest jeszcze wielkość ciężaru cząsteczkowego, który wskazuje sumę ciężarów atomowych poszczególnych pierwiastków.

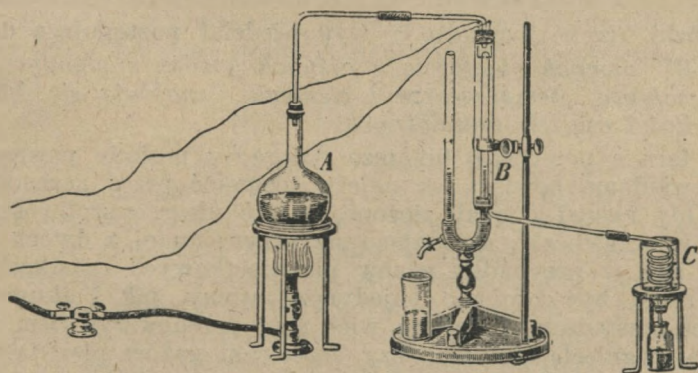
Do wyświetlenia tych pojęć przyczynił się głównie chemik francuski Gerhard t (1816—1855) w połowie XIX wieku. Znamionym jest bardzo fakt, że w rozumowaniach swoich Gerhardt oparł się na tych prawach i uogólnieniach, które zostały wypowiedziane już na początku XIX wieku przez Gay-Lussac'a i Avogadro.

PRAWA OBJĘTOŚCIOWE GAY-LUSSAC'A.

Mierzac objętości gazów (lub par), wiążących się z sobą, i objętość gazu (pary), powstającego z tego złączenia, Gay-Lussac¹⁾ ustalił w roku 1808 następujące dwa prawa:

1. *Objętości dwóch ciał gazowych, łączących się z sobą, mierzone w jednakowej temperaturze i ciśnieniu, znajdują się względem siebie w stosunku liczb całych i najprostszyszy.*
2. *Objętość gazowego produktu takiego złączenia, zmierzona w tej samej temperaturze i ciśnieniu, znajduje się względem objętości gazów, użytych do reakcji, w stosunku liczb całych i najprostszyszy.*

Jako przykład praw powyższych przytoczymy syntezę wody: 2 litry wodoru, łącząc się z 1 litrem tlenu, dają 2 litry pary wodnej. Stwierdzić to można łatwo w następującem doświadczeniu:



rys. 91.

Do zamkniętego ramienia rurki eudjometrycznej (rys. 91) wprowadzamy nad rtęć dwie objętości wodoru i jedną tlenu. Ramię to osłaniamy szerszą rurką szklaną B i przez nią puszczamy parę wrzącego w kolbie A alkoholu amyłowego, którego punkt wrzenia wynosi 131°. Gdy rurka eudjometryczna rozgrzeje się do wskazanej temperatury, odlewamy przez kran z lewej strony tyle rtęci, aby poziom

1) Józef Gay-Lussac ur. się w r. 1778, był profesorem Sorbony i wielu innych szkół w Paryżu. Umarł w r. 1850.

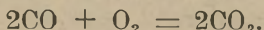
w obu ramionach był jednakowy, poczem zapalamy iskrą elektryczną mieszaninę gazową. Po skończonej reakcji można zauważyć zmniejszenie się objętości w zamkniętej rurce. Dolewamy rtęci do eudjomietru w celu zrównania poziomu i notujemy objętość; stanowi ona $\frac{2}{3}$ pierwotnej objętości. A więc:

2 objętości wodoru + 1 objętość tlenu = 2 objętości pary wodnej.

Podobnie z pomocą eudjomietru można wykazać, że chlor i wodór łączą się w następującym stosunku:

1 objętość chloru + 1 objętość wodoru = 2 objętości chlorowodoru.

Weźmy jeszcze reakcję:



Tu mamy z doświadczenia taki rezultat:

2 objętości CO + 1 objętość O = 2 objętości CO₂.

Już na pierwszy rzut oka łatwo jest zauważyć pewne podobieństwo praw Gay-Lussac'a do prawa Daltona, trzeba jednak pamiętać, że prawa Gay-Lussac'a dotyczą tylko ciał gazowych, gdy tymczasem prawo Daltona stosuje się do wszelkich ciał. Łączność wewnętrzna między temi prawami występuje na jaw dopiero w świetle pewnego założenia, które nosi nazwę *hipotezy Avogadry*.

HIPOTEZA AVOGADRY.

Włoski fizyk Avogadro¹⁾ wypowiedział następującą hipotezę:

W równych objętościach różnych gazów, mierzonych w jednakowej temperaturze i ciśnieniu, znajdują się jednakowe ilości cząstek niezależnych.

W formie powyższej hipoteza Avogadry posiada pewną dowolność, niewiadomo bowiem, co należy rozumieć przez „cząstki niezależne“. Gdy chodzi o gazy złożone, to nie ulega wątpliwości, że są to właściwe cząsteczki, składające się przynajmniej z dwóch różnych atomów, lecz w przypadku gazów pierwiastkowych cząstkami niezależnymi mogą być zarówno pojedyncze atomy, jak i skupienia ich w postaci cząsteczek. Wypływa więc stąd przedewszystkiem konieczność rozstrzygnięcia pytania, czy cząsteczki gazów pierwiastkowych są pojedynczemi atomami, czy też ich grupami; jeżeli zaś są grupami atomów, to ile atomów powinno się znajdować w cząsteczce gazu pierwiastkowego? Na pytanie powyższe znajdujemy odpowiedź w rozumowaniu następującem.

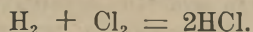
Liczne doświadczenia ustaliły, że wodór i tlen łączą się z sobą na wodę w stosunku 2 objętości wodoru na 1 objętość tlenu, wydając 2 objętości pary wodnej. Przypuśćmy teraz, że owemi „cząstkami niezależnymi“ w tlenie i w wodorze są atomy tych pierwiastków i że 1 cm.³ tlenu zawiera *m* atomów, w takim razie 2 cm.³ wodoru, na

1) Amadeusz Avogadro (1776—1856) był profesorem fizyki w Turynie.

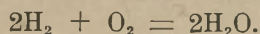
zasadzie hipotezy Avogadry, muszą zawierać 2 *m* atomów. Częstkami niezależnymi wody, powstającej ze złączenia powyższych pierwiastków, muszą być cząsteczki tego związku. Zgodnie z hipotezą Avogadry w 2 cm.³ pary wodnej musi ich być tyle samo, co w 2 cm.³ wodoru, a więc 2 *m*. Stąd wypływa, że 2 *m* cząsteczek wody powstało przy udziale tylko *m* atomów tlenu, w każdej więc cząsteczce wody musiałyby być tylko połowa atomu tlenu, co przeczy pojęciu atomu, jako wielkości chemicznie niepodzielnej.

Powyższy wynik, sprzeczny z teorią atomistyczną, otrzymaliśmy jedynie dzięki założeniu, że cząstkami niezależnymi tlenu są jego atomy. Jeżeli natomiast przyjmimy, że zdolne do reakcji gazy pierwiastkowe istnieją w postaci cząsteczek, które powstają przez złączenie się kilku jednakowych atomów, a przypuszczenie takie zrobił właśnie Avogadro, wtedy będziemy mogli wytłumaczyć wszystkie syntezy gazowe. Przedewszystkiem jednak należy trafnie obrać liczbę, któraby wskazywała ilość atomów, związanych w cząsteczce gazu pierwiastkowego. Liczba ta narzuci się nam sama przez się, jeżeli uważniej przyjrzymy się syntezie chlorowodoru.

Wiemy, że 1 objętość wodoru i 1 objętość chloru, łącząc się, dają 2 objętości chlorowodoru. Niech 2 cm.³ chlorowodoru zawierają 2 *m* cząsteczek tego związku; taka ilość tego gazu może powstać przynajmniej z 2 *m* atomów wodoru i 2 *m* atomów chloru. W takim razie otrzymujemy, że 1 cm.³ wodoru musi zawierać 2 *m* atomów wodoru, cząsteczek zaś w 1 cm.³ wodoru musi być dwa razy mniej, niż w 2 cm.³ chlorowodoru, a więc tylko *m*. Stąd wypływa, że w *m* cząsteczkach wodoru znajduje się 2 *m* atomów tego pierwiastka, a więc 1 cząsteczka wodoru składa się z 2 atomów. To samo da się powiedzieć i o chlorze, a w takim razie przebieg syntezy chlorowodoru należy pisać w postaci równania:



Wróćmy teraz do syntezy wody. W rozumowaniu naszym doszliśmy do sprzeczności z teorią atomistyczną dlatego, żeśmy przypuścili, iż cząsteczka tlenu zawiera tylko jeden atom. Przypuśćmy natomiast, że cząsteczka ta zawiera 2 atomy, a wtedy na gruncie hipotezy Avogadry nie staniemy w sprzeczności z teorią Dalton'a. Jeżeli z 2 cm.³ wodoru, zawierających 2 *m* cząst., i z 1 cm.³ tlenu, zawierającego *m* cząst., powstają 2 cm.³ pary wodnej, t. j. też 2 *m* cząsteczek, i jeżeli cząsteczki wodoru i tlenu składają się z dwóch atomów, to reakcja przebiega w ten sposób, że *m* cząsteczek tlenu rozkłada się na 2 *m* atomów tlenu, z których każdy wiąże się z cząsteczką wodoru, a więc z 2 atomami, na cząsteczkę wody:



Rozumując w sposób powyższy, możemy się przekonać, że cząsteczki większości gazów pierwiastkowych powinny się składać z dwóch atomów¹⁾. Jednocześnie to zespolenie praw Gay-Lussac'a i hipotezy

1) Wyjątek stanowią gazy szlachetne, których cząsteczki są jednoatomowe.

Avogadry daje nam możność ustalenia w złożonej cząsteczce ilości atomów poszczególnych pierwiastków, t. j. odnalezienia jednej z danych, niezbędnych do określenia ciężaru atomowego.

Trzeba tu zaznaczyć, iż przypuszczenie o istnieniu dwóch atomów w cząsteczce wodoru jest dowolne. Równie zgodne z doświadczeniem byłyby wyniki naszego rozumowania, gdybyśmy przyjęli obecność 4, 6, 8, lub jakiegokolwiek liczby parzystej atomów wodoru w cząsteczce. Jeżeli wybraliśmy liczbę 2, to tylko dlatego, iż liczba ta wśród parzystych jest najprostszą.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego na zasadzie hipotezy Avogadry. Przypuśćmy, że mamy w warunkach zupełnie jednakowych litr wodoru i litr jakiegokolwiek innego gazu lub pary. Według hipotezy Avogadry, w obu litrach mamy jednakową liczbę cząsteczek, a więc, dajmy na to, N cząsteczek wodoru i N cząsteczek innego gazu. Niech cząsteczka wodoru ma ciężar α , a cząsteczka naszego gazu β , wówczas ciężar litra wodoru będzie wynosił $N \cdot \alpha$, a ciężar litra naszego gazu $N \cdot \beta$. Podzielmy ciężar litra tego gazu przez ciężar litra wodoru, a otrzymamy gęstość D tego gazu względem wodoru:

$$\frac{N \cdot \beta}{N \cdot \alpha} = D \text{ (gęstość względem wodoru);}$$

po skróceniu lewej części tego równania otrzymujemy:

$$\frac{\beta}{\alpha} = D,$$

skąd wynika, że stosunek rzeczywistego ciężaru cząsteczki danego gazu do rzeczywistego ciężaru cząsteczki wodoru równa się liczebnie gęstości tego gazu względem wodoru. Stosunek ciężarów rzeczywistych można zastąpić przez stosunek ciężarów względnych, z którymi mamy zawsze do czynienia w naszych określeniach; a wówczas możemy powiedzieć, że stosunek ciężaru cząsteczkowego jakiegokolwiek gazu do ciężaru cząsteczkowego wodoru równa się gęstości tego gazu względem wodoru. Nazywając ciężar cząsteczkowy naszego gazu przez M , a ciężar cząsteczkowy wodoru przez M_1 , możemy napisać:

$$\frac{M}{M_1} = D.$$

Względny ciężar cząsteczkowy wodoru, którego cząsteczka zawiera 2 atomy, według najogólniejszego założenia hipotezy Avogadry, wynosi 2; biorąc to pod uwagę, równaniu powyższemu nadajemy postać:

$$\frac{M}{2} = D, \text{ albo } M = 2D,$$

co oznacza, że ciężar cząsteczkowy danego ciała równa się zdwojonej gęstości, jaką posiada ono w stanie gazowym względem wodoru.

Stąd wypływa prosty sposób oznaczania ciężaru cząsteczkowego. Należy tylko ciało zamienić na parę (o ile nie posiada ono już w zwykłej temperaturze stanu gazowego), określić jego gęstość względem wodoru i otrzymaną liczbę pomnożyć przez dwa.

Z pośród metod oznaczania ciężaru cząsteczkowego danego ciała lotnego najpraktyczniejszym jest sposób Wiktora Meyera. W tym celu używamy aparatu, wskazanego na rys. 92. Naczynie *A* z długą rurką *b*, od której odchodzi rurka *a* do wanny z wodą i z cylindrem z podziałkami *m*, umieszczamy w szerszym naczyniu *C*, zawierającym substancję, wrzącą w wysokiej temperaturze. Przez otwór *d* wkładamy do aparatu odważoną ilość danego ciała, które opieramy na pręciku *eg*. Kiedy temperatura wewnątrz naczynia ustali się (co nastąpi, gdy pęcherzyki powietrza przestaną wydzielac się w wannie), wówczas pociągamy pręcik *g* wtył, substancja spada na dno i w jednej chwili zamienia się na parę, wypierając odpowiednią ilość powietrza, które zbiera się w cylindrze *m*. Mając masę substancji, wrzucanej do naczynia *A*, i objętość wypartego powietrza, można na zasadzie prostego wyliczenia znaleźć gęstość pary danej substancji względem powietrza.

Cząsteczkowe objętości gazów. Jeżeli hipotezę Avogadry ujmniemy w postaci równania ogólniejszego, to będziemy mogli wyciągnąć z niego bardzo ciekawy wniosek. Ciężar pewnej objętości jakiegokolwiek gazu równa się sumie rzeczywistych ciężarów wszystkich poszczególnych cząsteczek. Przypuśćmy, że w temperaturze 0° i ciśnieniu 760 mm. 1 cm.³ gazu zawiera *N* cząsteczek, z których każda waży *k.M*, gdzie *M* jest względnym ciężarem cząsteczkowym, a *k* wyraża ciężar rzeczywisty atomu wodoru. Na zasadzie tych danych ciężar jednostki objętości, t. j. 1 cm.³, omawianego gazu wynosić będzie:

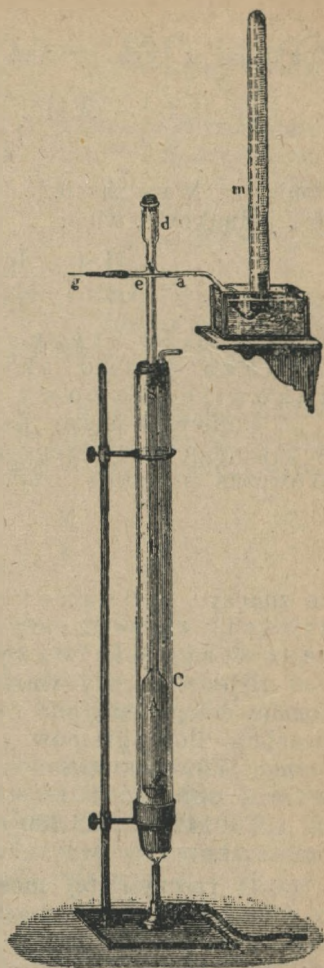
$$c = N.k.M.$$

Dla każdego innego gazu, którego względny ciężar cząsteczkowy wynosi *M*₁, *M*₂ i t. d., znaleźć można w ten sam sposób:

$$c_1 = N.k.M_1$$

$$c_2 = N.k.M_2 \text{ i t. d.}$$

Skoro *N* cząsteczek zajmuje jednostkę objętości (1 cm.³), to jedna cząsteczka zajmuje $\frac{1}{N}$ jednostki objętości.



rys 92.

Znajdując z tych równań $\frac{1}{N}$ otrzymujemy:

$$\frac{1}{N} = \frac{k.M}{c} ; \frac{1}{N} = \frac{k.M_1}{c_1} ; \frac{1}{N} = \frac{k.M_2}{c_2} \text{ i t. d.}$$

Ponieważ N na zasadzie hipotezy Avogadry we wszystkich wypadkach jest jednakowe, więc:

$$\frac{M}{c} = \frac{M_1}{c_1} = \frac{M_2}{c_2} = C \text{ (wielkość stała).}$$

co oznacza, że: stosunek ciężaru cząsteczkowego do ciężaru jednostki objętości jest dla wszystkich gazów jednakowy i niezależny od natury gazu.

Ponieważ ciężar jest proporcjonalny do gęstości, więc możemy w równaniu powyższym zamiast c , c_1 , c_2 napisać gęstość d , d_1 , d_2 . Wówczas równanie przybiera postać:

$$\frac{M}{d} = \frac{M_1}{d_1} = \frac{M_2}{d_2} \text{ i t. d.} = C',$$

co znaczy: stosunek ciężaru cząsteczkowego do gęstości, zmierzonych w jednakowych warunkach, jest stały dla wszystkich gazów.

Nie zmienimy wartości liczebnej tego stosunku, jeżeli przez M rozumieć będziemy nie ciężar cząsteczkowy względny, lecz równą mu liczebnie ilość gramów gazu, czyli t. zw. *mol*, albo *cząsteczkę gramową*. Wówczas stosunek powyższy, jako iloraz z masy przez gęstość, wyraża objętość 1 cząsteczki gramowej. Dla tlenu np. znajdziemy: $32 : 0,001429 = 22,389 \text{ cm.}^3 = 22,389 \text{ litrów}$. Tyleż wynosi objętość cząsteczkowa w warunkach normalnych dla każdego innego gazu.

O rzeczywistej masie i wielkości cząsteczek. Kiedy się mówi o atomach i cząsteczkach, to mimowolnie nasuwa się pytanie, jaka też może być ich masa lub wymiary. Na drodze bezpośrednich pomiarów oznaczyć tego nie możemy. Jednak badania fizyczne, wykonane w ostatnich dziesiątkach lat w kilku różnych dziedzinach, dały zgodne wyniki co do masy cząsteczek i atomów. A więc znaleziono, że 2 gr. wodoru zawierają koło 62.10^{22} cząsteczek wodoru lub koło 124.10^{22} atomów wodoru. Podobnie w 32 gr. tlenu znajduje się w przybliżeniu ta sama liczba cząsteczek i ta sama liczba atomów tlenu. Stąd znajdujemy masę jednego atomu wodoru $= \frac{2}{124.10^{22}} \text{ gr.}$, co wynosi $1,6.10^{-24} \text{ gr.}$ Dla masy atomu tlenu otrzymujemy wartość $\frac{32}{124.10^{22}} \text{ gr.} = 26.10^{-24} \text{ gr.}$ Jeżeli uprzytomnimy sobie, że ziemia ma masę 60.10^{26} gr. , a z powyższych liczb znajdziemy, że trzeba 62.10^{24} atomów wodoru, aby ważyły one 10000 gr., czyli 10 kg., to możemy powiedzieć: tyleż znaczy masa 1 atomu wodoru w porównaniu z 10 kg., ile 1 gr. w porównaniu z masą ziemi.

Warto też wykonać porównanie masy atomu wodoru ze średnią masą ciała ludzkiego i masą słońca. Jeżeli za masę słońca weźmiemy

2.10^{33} gr.; a za średnią masę ciała ludzkiego 60 kg., to prosty rachunek, który radzimy wykonać, wykaze, że tak samo ginie atom wodoru w masie naszego ciała, jak to ciało w masie słońca.

Co się zaś tyczy wymiarów cząsteczek, to pewnego wyobrażenia o nich można nabrać, biorąc na uwagę to, że 62.10^{22} cząsteczek wodoru lub tlenu w temperaturze 0° i ciśnieniu 760 mm. zajmuje objętość 22,4 litra. Napiszmy liczbę 62.10^{22} w postaci $62.10^4.10^9.10^9$; jest to 620000 miliardów miliardów. A więc tyle cząsteczek w 22400 cm^3 , czyli koło 30 miliardów miliardów cząsteczek w 1 cm^3 .

Ze złota można otrzymać blaszki, których grubość wynosi zaledwie $0,000005 \text{ mm}$; ponieważ grubość ta musi być równa już co najmniej wymiarowi jednego atomu złota, stąd wnosimy, że wymiar ten nie jest większy od $0,000005 \text{ mm}$.

Dane, przytoczone wyżej, a zaczerpnięte z nowszych badań fizycznych, jakkolwiek posiadają wiele cech pewności, nie są jednak bezwzględnie pewne. Wynika to z wielkich trudności doświadczalnych, które w tych badaniach się następują.

PRAWO DZIAŁANIA MAS.

Nie wszystkie reakcje chemiczne przebiegają jednakowo szybko: jedne kończą się w tak krótkim czasie, że prawie niepodobna go wymierzyć, inne trwają okresy czasu znacznie dłuższe. Dość jest porównać chociażby działanie sodu na wodę i zmydlenie estrów, np. tłuszczów.

Za miarę prędkości reakcji możnaby wziąć stosunek masy ciała, ulegającego reakcji, do czasu, w którym się to stało, w tem jednak założeniu, że czas ten powinien być tak krótkim, jak tylko sobie to wystawić można, inaczej mówiąc, że czas ten zmierza do zera. Takie jednak określanie prędkości reakcji byłoby niedostateczne. Powiedzmy, że przy użyciu a moli jakiegoś ciała prędkość reakcji była $b \frac{\text{mol}}{\text{sec}}$ co znaczy: gdyby reakcja odbywała się ze stałą prędkością, to w ciągu 1sec znikałoby b moli użytego ciała. Gdybyśmy podzielili mieszaninę w myśli lub w rzeczywistości na trzy równe części, to w każdej z nich w danej chwili w ciągu 1sec. ulegałby reakcji $\frac{1}{3} b$ moli, a więc prędkość byłaby $\frac{1}{3} b \frac{\text{mol}}{\text{sec}}$, co oczywiście jest nielogiczne, gdyż prędkość reakcji nie może zależeć od tego, czy rozważamy ją w całej zawartości naczyń, czy w jego części.

Łatwo usuniemy tę sprzeczność, jeżeli o prędkości będziemy wnioskowali z a w s z e na podstawie tego, ile moli w danym czasie znika w jednostce objętości mieszaniny reagującej, innemi słowy na podstawie zmiany stężenia ciała, ulegającego reakcji. Jeżeli więc w danej chwili mamy m moli jakiegoś ciała w objętości v , to stężenie molowe da się wyrazić przez ułamek $\frac{m}{v}$. Po upływie krótkiego czasu Δt stężenie molowe niechaj wynosi $\frac{m_1}{v}$. Wobec tego zmiana

stężenia molowego $= \frac{m}{v} - \frac{m_1}{v}$. Krócej piszemy $\frac{\Delta m}{v}$, gdzie Δm oznacza bezwzględną liczbę moli, które uległy reakcji. Otóż stosunek tej zmiany stężenia $\frac{\Delta m}{v}$ do krótkiego okresu czasu Δt , w którym ta zmiana zaszła, jest średnią prędkością reakcji w uważanym okresie czasu. A więc

$$\text{prędkość średnia } V_s = \frac{\Delta m}{v \cdot \Delta t}$$

Gdy Δt zmierza do zera, to przechodzimy do granicy prędkości, czyli prędkości reakcji w danej chwili

$$V = \lim \left(\frac{\Delta m}{v \cdot \Delta t} \right) \Delta t \rightarrow 0$$

Zgodnie więc z takim określeniem prędkości przyjąć musimy, że przy tej samej liczbie cząsteczek, umieszczonych w różnych objętościach, prędkości reakcji muszą być różne i mianowicie odwrotnie proporcjonalne do tych objętości.

Od czego może zależeć ta prędkość?

W roku 1867 Guldberg i Waage na podstawie badań teo-
Gdy Δt zmierza do zera, to przechodzimy do granicznej prędkości, retycznych i doświadczalnych wypowiedzieli myśl, że *prędkość reakcji jest proporcjonalną do każdorazowego stężenia molowego ciał reagujących*, t. j. do liczby moli, przypadających na jednostkę objętości. To stężenie molowe nazywa się *masą czynną*, a prawo Guldberga i Waage *prawem działania mas*.

Jeżeli dwa ciała A_1 i A_2 działają na siebie wzajemnie, to według prawa G. W. prędkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia molowego każdego ciała w uważanej chwili:

$$V = k \cdot a_1 a_2,$$

gdzie a_1 i a_2 oznaczają ich stężenia molowe w uważanej chwili, a k jest współczynnikiem (proporcjonalności), zwanym *stałą prędkości* danej reakcji. Stała ta zależy od natury ciał reagujących, od temperatury i natury rozpuszczalnika, nie zależy natomiast od stężenia ciał reagujących. Wartość liczbowa k równa się wartości liczbowej prędkości, z jaką przebiegałaby reakcja, gdybyśmy stale utrzymywali stężenia molowe $a_1 = a_2 = 1$.

Gdy k jest małe, to nawet przy znacznych a_1 i a_2 reakcja odbywa się tak wolno, że niepodobna zauważyć jej przebiegu. Wodór z tlenem w zwykłej temperaturze działają na siebie tak powolnie, że skutków tej reakcji zauważyć nie jesteśmy w stanie.

Z punktu widzenia prawa działania mas najłatwiej jest tłumaczyć reakcje odwracalne i związane z niemi t. zw. stan równowagi chemicznej. — Rozważmy przykład najprostszy związku gazowego AB, rozpadającego się na dwa składniki gazowe

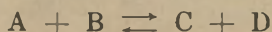
A i B. Nie wszystkie cząsteczki ciała AB mają tę samą temperaturę. Temperatura ciała, którą oceniamy termometrem, jest średnią temperaturą poszczególnych cząsteczek. Podnieśmy temperaturę tak, by dysocjacja rozpoczęła się widocznie. Ten rozpad częściowy pod wpływem ciepła możemy pojmować tak: pewne cząsteczki związku AB osiągnąwszy temperaturę, w której odbywa się rozpad, wydają A i B. Powstałe składniki A i B zaczynają się poruszać w przestrzeni, zajętej przez układ gazowy, a spotykając na swej drodze inne cząsteczki, zmieniać muszą swą prędkość, a wraz z tem energję kinetyczną, która zależy od temperatury tych cząsteczek. Zwalniając swój bieg, cząsteczki A i B oziębić się mogą do temperatury, w której odbywać się może ponowne złączenie. Lecz jasną jest rzeczą, że cząsteczki A i B przekazały swe utracone prędkości cząsteczkom innym, a więc i AB; to też cząsteczki związku AB, doprowadzone przez to do temperatury rozpadu, wydawać będą ponownie składniki A i B i t. d. Na początku reakcji liczba cząsteczek AB jest największa, gdy liczba A oraz B jest zero. Jednak czasem składniki A i B mnożą się, przez co i prawdopodobieństwo ich wzajemnego spotkania rośnie, a wraz z tem i możliwość odtwarzania związku AB. To prawdopodobieństwo jest tem większe, im większą jest liczba cząsteczek B, które w jednostce objętości spotyka cząsteczka A i odwrotnie; innemi słowy prawdopodobieństwo złączenia A z B pozostaje w prostym stosunku do stężenia cząsteczek A oraz B, czyli do iloczynu tych stężeń.

Oczywiście prędkość rozpadu na A i B pozostawać musi w prostym stosunku do stężenia związku AB (patrz wyżej str. 170). Gdy w pewnej temperaturze liczba cząsteczek AB, rozpadających się w jednostce czasu na A i B, zrówna się z liczbą cząsteczek AB powrotnie powstałych z A i B w tymże czasie, to układ przestaje zmieniać swój skład: następuje *równowaga*. W innych temperaturach skład mieszaniny będzie się zmieniał, zmierzając w tym, czy przeciwnym kierunku z prędkością, której wielkość zmieniać się będzie.

Reakcyj odwracalnych jest wiele, o kilku była mowa wcześniej, na przykład:

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	str. 82
$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$	str. 80
$2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$	str. 96
$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	str. 117
Dysocjacja elektrolityczna	str. 71
Zmydlanie estrów	str. 136

Wszystkie one mają tę cechę wspólną, że w danych warunkach w rezultacie prowadzą do jednakowego procentowego składu mieszaniny reagującej, niezależnie od tego, czy rozpoczniemy reakcję z ciałami, wskazanemi z lewej, czy z prawej strony znaku $\rightleftharpoons$. Jest to właśnie stan równowagi. Jego zjawienie się wyjaśniamy w następujący sposób. Powiedzmy, że mamy reakcję odwracalną:



i że zaczynamy ją z ciałami A i B, mającemi początkowo stężenie molowe *a* i *b*. Zrazu reakcja rozpoczyna się z prędkością

$$V_0 = k_1 \cdot a \cdot b,$$

lecz prędkość ta stopniowo maleje wobec zmniejszania się stężenia molowego ciał A i B. Jednocześnie w mieszaninie zjawiają się ciała C i D zdolne do wzajemnej reakcji, prowadzącej do wytwarzania ciał A i B. Tu prędkość wzrasta od zera w miarę powiększania się stężenia molowego ciał C i D. Jeżeli więc prędkość reakcji



stale maleje, a prędkość reakcji



stale wzrasta, to koniecznością jest, że muszą się one zrównać. Wtedy mamy pozorny koniec reakcji, w rzeczywistości zaś odbywa się ona ciągle, tylko w czasie 1sek. tyle samo zniknie ciał A i B, ile ich powstanie z C i D.

Jeżeli w chwili równowagi z jednostki objętości mieszaniny zniknęło np. po X moli ciał A i B, to jednocześnie zjawilo się po X moli ciał C i D. Wobec tego w omawianej chwili mamy następujące stężenia molowe:

Ciało A	(a—x)
Ciało B	(b—x)
Ciało C	x
Ciało D	x

W tym samym momencie prędkość reakcji $A + B \rightarrow C + D$

$$V_1 = k_1 (a-x) (b-x),$$

a prędkość reakcji $C + D \rightarrow A + B$

$$V_2 = k_2 x \cdot x.$$

Ponieważ prędkości te są równe, więc

$$k_1 (a - x) (b - x) = k_2 x^2,$$

albo

$$\frac{(a - x) (b - x)}{x^2} = \frac{k_2}{k_1}$$

Stosunek stałych k_2 i k_1 jest również wielkością stałą, zależną od tych samych czynników, od jakich zależą k_2 i k_1 . Oznaczmy ten stosunek literą K.

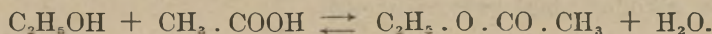
Mamy teraz

$$\frac{(a - x) (b - x)}{x^2} = K = \text{Constans.}$$

Powyższa równość mówi: podczas równowagi chemicznej iloczyn mas czynnych ciał, użytych do reakcji, podzielony przez iloczyn mas czynnych ciał, które w tej reakcji powstały, jest wielkością stałą.

Rozważmy teraz konkretne przykłady równowagi chemicznej.

I. Esteryfikacja i zmydlanie estru:



Do reakcji bierzemy np. po 1 molu alkoholu i kwasu, a więc 46 gr. alkoholu i 60 gr. kwasu octowego. Kiedy nastąpiła równowaga, znaleźliśmy w mieszaninie tylko $\frac{1}{3}$ mola alkoholu i $\frac{1}{3}$ mola kwasu, natomiast powstało $\frac{2}{3}$ mola estru i $\frac{2}{3}$ mola wody. Jeżeli objętość mieszaniny jest v , to stężenia molowe, czyli masy czynne, są

$$\begin{array}{ll} \text{alkohol} & \frac{1}{3v} \\ \text{kwas} & \frac{1}{3v} \\ \text{ester} & \frac{2}{3v} \\ \text{woda} & \frac{2}{3v} \end{array}$$

Znajdziemy z tych danych stałą powyższej reakcji:

$$K = \frac{\frac{1}{3v} \cdot \frac{1}{3v}}{\frac{2}{3v} \cdot \frac{2}{3v}}$$

$3v$ się skraca i ostatecznie

$$K = \frac{1}{4}$$

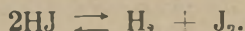
Stałą K znaleźliśmy w ten sposób na drodze doświadczenia. Z jej pomocą możemy rozwiązywać pewne zagadnienia, dotyczące esteryfikacji. Pytamy się np., jaki będzie procentowy skład mieszaniny podczas równowagi, gdy użyjemy 5 moli kwasu i 1 mol alkoholu. Niechaj estru i wody będzie wówczas po x moli, kwasu $(5-x)$ moli, alkoholu $(1-x)$ moli. Prawo G. i W. mówi:

$$\begin{aligned} \frac{(5-x)(1-x)}{x^2} &= \frac{1}{4} && \text{(licznik i mianownik już} \\ &&& \text{podzielono przez } v) \\ 4(5-x-5x+x^2) &= x^2 \\ 20-24x+4x^2 &= x^2 \\ 3x^2-24x+20 &= 0 \\ x &= \frac{24 \pm \sqrt{576-240}}{6} \\ x_1 &= \text{ca. } 7,05 \\ x_2 &= \text{ca. } 0,95. \end{aligned}$$

Pierwszy pierwiastek odrzucamy, gdyż nie mogło wziąć udziału w reakcji 7,05 moli alkoholu, skoro był tylko 1. Drugi pierwiastek rozwiązuje zadanie: jeżeli weźmiemy na 1 mol alkoholu 5 moli kwasu, to 95% alkoholu ulegnie esteryfikacji, a tylko 5% pozostanie bez zmiany.

Radzimy dać odpowiedź na pytanie: ile trzeba wziąć kwasu, aby wszystkie alkohol uległ esteryfikacji?

II. Dysocjacja jodowodoru:



Do reakcji użyliśmy jodowodoru o stężeniu molowym a . W pewnej temperaturze po upływie pewnego czasu nastąpiła równowaga. Stężenie molowe jodowodoru w tym momencie zmniejszyło się o x . Jednocześnie, jak to widać z równania, z x moli jodowodoru powstało $\frac{x}{2}$ moli wodoru i $\frac{x}{2}$ moli jodu. Zgodnie z prawem działania mas

$$\frac{(a - x)(a - x)}{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}} = \text{Const.}$$

$$\left(\frac{a - x}{x} \right)^2 = K$$

Równanie powyższe można napisać inaczej. Można zamiast stężeń molowych wziąć proporcjonalne do nich ciśnienia częściowe składników gazów. Nazwijmy ciśnienie częściowe HJ podczas równowagi literą p , a ciśnienia częściowe wodoru i jodu literami p_1 i p_2 . Teraz możemy napisać:

$$\frac{p^2}{p_1 \cdot p_2} = K$$

Stąd zaraz wyciągamy pewne wnioski. Jeżeli do mieszaniny jodowodoru, wodoru i jodu dodamy czystego wodoru, powiększając przez to p_1 , to ułatwimy powstawanie jodowodoru, a tem samem zmniejszymy ciśnienie częściowe jodu p_2 ; równocześnie wzrośnie stężenie jodowodoru i jego ciśnienie p , co przywróci zmienionemu narażeniu ułamkowi jego pierwotną wartość, stałej liczby K w danej temperaturze, jak tego wymaga prawo G. W.

III. Reakcja $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$.

W tej reakcji mamy ciała stałe wobec gazu. Masę czynną gazu oznaczyć łatwo, ale jak oznaczyć masę czynną ciała stałego? Najbardziej jest traktować przebieg reakcji w sposób następujący. Nad ciałami stałymi, podobnie jak nad cieczami, znajduje się ich para nasycona. Nie zawsze można tę parę wykryć, ze względu na znikomą

jej ilość, a więc i prężność; nie mamy jednak powodu odrzucać istnienia tej pary. Powiedzmy, że w danej temperaturze w stanie równowagi nad CaCO_3 prężność pary jest p_1 , nad CaO — p_2 , a prężność CO_2 wynosi p_3 . Jeżeli jest równowaga, to musi być spełniony warunek:

$$\frac{p_1}{p_2 \cdot p_3} = \text{const.}$$

Prężność pary CaCO_3 i CaO , jako pary nasyconej, bo istniejącej wobec stałych ciał, które w miarę zanikania tej pary wydają nowe ich porcje, są stałe, stąd prężność CO_2

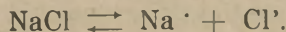
$$p_3 = \text{const.}$$

Znaczy to, że w danej temperaturze równowaga między CO_2 i dowolną mieszaniną CaCO_3 i CaO może się utrzymać tylko przy stałej dla tej temperatury charakterystycznej prężności CO_2 . W temperaturze 908° prężność ta wynosi 1 atmosferę.

Jeżeli więc węglan wapniowy ogrzewać będziemy w zamkniętym naczyniu, to zrazu odbywać się będzie dysocjacja na CaO i CO_2 . Kiedy jednak w miarę powstawania dwutlenku węgla prężność jego osiągnie wartość, przy której między wszystkimi składnikami nastaje równowaga, to dalszy rozkład CaCO_3 zostaje zatrzymany: w jednostce czasu tyle samo rozłoży się tej soli, ile jej powstanie z CaO i CO_2 .

Stąd wniosek praktyczny: chcąc „wypalać” wapno z węglanu wapniowego, należy nie dopuszczać do wzrostu prężności CO_2 . Dzieje się to właśnie w piecach wapiennych, skąd dwutlenek węgla uchodzi swobodnie.

IV. Dysocjacja elektrolityczna jest też reakcją odwracalną. W wodnym roztworze chlorku sodowego np. ustala się równowaga:



Niechaj w omawianym roztworze przypada 1 mol NaCl na objętość v . Podczas równowagi α moli ($\alpha < 1$) w tej samej objętości uległo dysocjacji, wobec czego znowu w tej samej objętości jest $(1 - \alpha)$ moli niedysocjowanego NaCl oraz po α moli jonów $\text{Na} \cdot$ i Cl' . Masy czynne są tedy: $\frac{1 - \alpha}{v}$ dla NaCl , $\frac{\alpha}{v}$ dla $\text{Na} \cdot$ i $\frac{\alpha}{v}$ dla Cl' .

Zgodnie z prawem G. i W. piszemy:

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1 - \alpha}{v}} = K,$$

albo

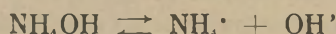
$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v} = K.$$

K nazywa się stałą dysocjacji.

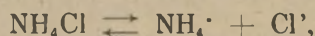
Równanie powyższe mówi przedewszystkiem, że α , czyli t. zw. *stopień dysocjacji* musi zależeć od rozcieńczenia. Rozwiązując je względem α przy zmiennym parametrze v , łatwo zauważyć, że α wzrasta wraz ze wzrostem v . Inaczej mówiąc, w miarę rozcieńczania roztworu liczba cząsteczek niezdisocjowanych się zmniejsza, liczba jonów się powiększa. Można oczekiwać tego i na podstawie następującego rozważania. Przebieg reakcji od prawej strony ku lewej, czyli tworzenie się cząsteczek z jonów, zależy niewątpliwie od częstości, z jaką jony te spotykają się, gdy tymczasem rozkład cząsteczek na jony odbywa się niezależnie od sąsiedztwa innych cząsteczek. To też w roztworze bardziej rozcieńczonym jest mniej okazji do łączenia się jonów na cząsteczki, wobec tego liczba cząsteczek niezdisocjowanych musi się zmniejszyć.

W zastosowaniu do słabych zasad i kwasów, jak np. wodorotlenku amonowego i kwasu octowego, wzór, określający stan równowagi przy różnych stężeniach, jest zupełnie zgodny z wynikami doświadczeń. Natomiast roztwory mocnych zasad i kwasów wykazują własności, niezupełnie zgodne z omawianym wzorem. Wprawdzie i tu wraz z rozcieńczeniem stopień dysocjacji wzrasta, ale w inny sposób.

Możemy też przewidzieć, co się stanie, jeżeli do roztworu, zawierającego pewne jony obok cząsteczek niezdisocjowanych dodamy substancji dzielącej się na jony, z których jeden jest taki sam, jak istniejące już w roztworze pierwotnie. Jeżeli na przykład mamy roztwór



i dodamy do niego salmjaku



to, jak widać z powyższego równania, stężenie jonów NH_4^+ wzrośnie. Wobec tego powiększy się możność powrotnego tworzenia się niezdisocjowanych cząsteczek NH_4OH z jonów $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, wraz z czem stężenie jonów OH^- się zmniejszy, a stężenie niezdisocjowanych cząsteczek powiększy. Istotnie przez dodanie NH_4Cl do roztworu NH_4OH stopień dysocjacji NH_4OH zmniejsza się tak znacznie, że w roztworze pozostaje tylko bardzo niewiele jonów OH^- . Osłabia to tak znacznie zasadowość roztworu, że nie strąca on niektórych wodorotlenków, np. $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

ZASADA DULONG'A I PETIT'A.

Ciepło właściwe wskazuje ilość ciepła, wyrażoną w kalorjach i potrzebną do ogrzania 1 gr. danego ciała o 1° . Rozważając ciepło właściwe poszczególnych pierwiastków stałych, Dulong (1785—1838) i Petit (1791—1820) spostrzegli, że wielkości ciepła właściwego są w większości wypadków odwrotnie proporcjonalne względem ciężarów atomowych i sformułowali powyższą prawidłowość w twierdzeniu:

iloczyn ciepła właściwego przez ciężar atomowy ciała stałego jest dla pierwiastków stały i wynosi mniej więcej 6,4.

Daje się to zauważyć w następującej tabelce:

Pierwiastek	Ciepło wł.	Cieęż. atom.	Iloczyn
Lit	0,941	7,03	6,6
Sód	0,293	23,05	6,7
Magnez	0,250	24,36	6,1
Glin	0,214	27,1	5,8
Siarka	0,178	32,06	5,7
Wapń	0,170	40,0	6,8
Mangan	0,122	55	6,7
Żelazo	0,114	56	6,4
Miedź	0,095	63,6	6,0
Arsen	0,082	75	6,9
Srebro	0,057	107,93	6,1
Cyna	0,054	118,5	6,5
Jod	0,054	126,85	6,8
Platyna	0,032	194,8	6,2
Rtęć (stała)	0,032	200,3	6,4

Twierdzenie powyższe oznacza, że ilość ciepła, potrzebna do ogrzania 56 gr. żelaza o 1°, równa się tej ilości ciepła, której wymaga ogrzanie o 1° 127 gr. jodu, 23 gr. sodu i t. d. Ponieważ ilości pierwiastków, równe takiej liczbie gramów, jaką wskazuje ciężar atomowy, nazywają się *atomami gramowymi*, a ilość ciepła, potrzebna do ogrzania ich o 1°, nosi miano *ciepła atomowego*, więc zasadę powyższą, zwaną też *prawem Dulong'a i Petit'a*, można jeszcze sformułować w ten sposób:

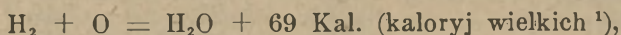
ciepło atomowe pierwiastków stałych jest jednakowe.

Zasada Dulong'a i Petit'a jest często bardzo pomocną przy oznaczaniach ciężarów atomowych. Zaznaczyć wszakże wypada, iż nie wszystkie pierwiastki wykazują zgodność z prawem Dulong'a i Petit'a; uchylają się od niego: węgiel, bor, krzem, beryl, dla których znalezione iloczyny ciepła właściwego przez ciężar atomowy są znacznie mniejsze od 6,4, a mianowicie: diament 1,7, bor 2,8, beryl 3,7, krzem 4,5. Uchylenia te wszakże wraz ze wzrostem temperatury stają się mniejsze: diament w 985° ma ciepło atomowe 5,5, beryl w 257° — 5,29, a krzem w 232° — 5,6.

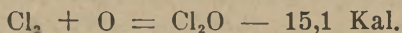
ZASADY TERMOCHEMICZNE.

Przy tworzeniu się związków lub ich rozkładzie zwykle zaznacza się energja cieplna, t. j. albo się wywiązuje, albo zostaje pochłonięta pewna ilość ciepła. W pierwszym wypadku mieszanina reagująca rozgrzewa się, w drugim zaś wymaga ciepła z zewnątrz. Dział chemji, zajmujący się badaniem podobnych *objawów cieplnych* w reakcjach chemicznych, zwie się *termochemją*.

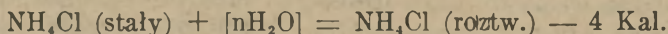
Zwykle mierzymy tę ilość ciepła, jaka zaznacza się przy powstawaniu lub rozkładzie jednej cząsteczki gramowej danego związku, przyczem wynik pomiarów piszemy w postaci równania, oznaczając ciepło, wydzielające się nazewnątrz jako wielkość dodatnią, a ciepło, wchłaniane przez mieszaninę reagującą, jako wielkość ujemną. A więc egzotermiczną reakcję powstawania wody napisalibyśmy w postaci równania:



a endotermiczną reakcję tworzenia się tlenku chloru w postaci:



Pierwsze równanie wskazuje, że przy powstawaniu jednej cząsteczki gramowej wody (18 gr.) wywiązuje się 69 kaloryj ciepła; we dług drugiego zaś przy tworzeniu się gramowej cząsteczki tlenku chloru ulega pochłonięciu 15,1 kaloryj. Równanie



zawiera następującą myśl. Przy rozpuszczaniu w wodzie jednego mola salmjaku 4 wielkie kalorie ulegają pochłonięciu.

W równaniach, dotyczących zwykłego procesu rozpuszczania ciał, symbol rozpuszczalnika piszemy w nawiasach i po prawej stronie znaku równości opuszczamy go. Nie uwzględniamy go też przy wyliczeniach termochemicznych.

Ciepło jest energją. Jeżeli więc w reakcjach chemicznych wydziela się ciepło, to znaczy to, że ciała, powstające w tej reakcji, są uboższe w energję, niż ciała, użyte do reakcji. W przypadkach pochłaniania ciepła otrzymujemy ciała bogatsze w energję od tych, które uległy przemianie. W obu wypadkach oceniamy tylko różnice energii, natomiast o zasobach energii, tkwiących wewnątrz ciał, nie mamy możności wyciągnąć żadnego wniosku.

Przy podawaniu wartości termochemicznych należy wskazać, jaki stan fizyczny posiadają ciała, biorące udział w reakcji, a więc, czy są to ciała stałe, ciekłe, czy gazowe, czy użyte są same, czy też w roztworze. Jeżeli na przykład weźmiemy reakcję łączenia się wodoru z tlenem i zmierzmy ciepło, wydzielające się w tej reakcji w tym przypadku, gdy para wodna skrapla się na ciecz, to otrzymamy powyższą wartość 69 kal., licząc w tem i utajone ciepło skraplania pary wodnej. Jeżeli jednak po skończonej reakcji woda pozostanie w stanie pary, to ilość ciepła będzie mniejsza od 69 kaloryj o utajone ciepło parowania 18 gr. wody. Będzie zatem wynosiło dla temperatury 100°:

$$69 \text{ Kal.} - 0,537 \cdot 18 = 69 - 9,66 = 59,34 \text{ Kal.}$$

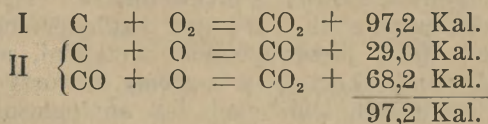
Podobnie przy działaniu kwasu siarkowego na gazowy amonjak otrzymamy inną wartość ciepła reakcji, niż przy działaniu wodnych roztworów kwasu i amonjaku.

Blizsze badanie i pomiary ilości ciepła w poszczególnych procesach chemicznych pozwoliły ustalić następujące dwie zasady:

1) Wielką kaloryą nazywamy tę ilość ciepła, jaka zużywa się na ogrzanie 1 kg. wody o 10 C.

1. ilość ciepła, zaznaczająca się przy powstawaniu związku z danych ciał, równa się ilości ciepła, zaznaczającej się w rozkładzie tego związku na powyższe ciała, jeżeli tylko w procesach nie była wykonana praca mechaniczna;
2. ilość ciepła, zaznaczająca się przy przejściu danego układu chemicznego (t. j. ugrupowania atomów w całej masie) w inny, jest niezależna od drogi, na jakiej to przejście się odbyło, czyli nie zależy od stanów przejściowych.

Według pierwszej zasady, jeżeli przy powstawaniu 18 gr. wody wydziela się 69 kaloryj ciepła, to podobnie, aby wywołać rozkład 18 gr. wody na wodór i tlen, należy zużyć też 69 kaloryj ciepła, lub równoważną im ilość innego rodzaju energii. Drugą zasadę możemy uwidocznic w przykładzie następującym. Przy przejściu układu: węgiel + tlen w układ: dwutlenek węgla wywiązuje się ściśle tyle samo ciepła, co i w tym wypadku, gdy węgiel nie odrazu spalamy na CO_2 , lecz pierwotnie na CO , a ten dopiero na CO_2 :



Obie zasady termochemiczne są tylko szczególnym przypadkiem podstawowego prawa przyrodoznawstwa, zwanego, podobnie jak prawo zachowania mas, prawem zachowania energii.

CZEŚĆ II.

PODZIAŁ METALI.

Metale ujawniają pod względem fizycznym znacznie mniej różnic, niż metaloidy: wszystkie, z wyjątkiem rtęci, mają w zwykłej temperaturze postać ciał stałych, posiadają połysk wyraźny, są kowalne, mniej lub więcej ciągliwe, ujawniają przewodnictwo cieplne, elektryczne i wiele innych cech wspólnych. Zato pod względem chemicznym różnice, występujące między poszczególnymi metalami, nie są mniejsze, niż między metaloidami. Lecz i tu możemy utworzyć grupy metali pokrewnych o własnościach zbliżonych lub analogicznych.

I. GRUPA POTASU.

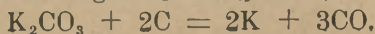
Grupę potasu składają tak zwane metale alkaliczne: potas, rubid, cez, sól i lit. Ze wszystkich metali posiadają one najmniejszą gęstość. Śród nich tylko rubid i cez są cięższe od wody, pozostałe zaś są lżejsze. Metale alkaliczne rozkładają wodę już w zwykłej temperaturze, tworząc wodorotlenki typu MeOH , będące mocnymi alkalkami. Najmniej energicznie działa na wodę lit, który stanowi poniekąd przejście do następnej grupy wapnia. Metale grupy potasu są jednowartościowe. Prawie wszystkie sole metali alkalicznych rozpuszczają się w wodzie.

POTAS. K (Kalium) 39,1.

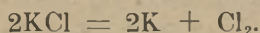
Gęstość 0,865; p. top. $62,5^{\circ}$. Wykryty przez Davy w r. 1807.

Występowanie. Potas wchodzi w skład licznych minerałów: na przykład sylwinu KCl , karnalitu $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainitu $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, skalenia KAlSi_3O_8 . Występuje też w organizmach roślinnych, a za ich pośrednictwem dostaje się do organizmów zwierzęcych. To też popiół, pozostający po spaleniu substancji roślinnych, przez długi czas był głównym źródłem, skąd wydobywano potas i związki potasowe. Soli potasowych dostarczają kopalnie w Stassfurtie w Saksonji oraz pod Kaluszem w Małopolsce.

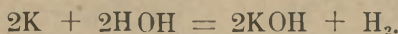
Otrzymywanie. Dawny sposób otrzymywania potasu polegał na redukcji węglanu potasowego K_2CO_3 (potażu) zapomocą węgla:



Obecnie jednak w celu otrzymania tego metalu uciekamy się do elektrolizy stopionego chlorku potasowego (str. 75):



Własności. Potas jest metalem lekkim o barwie i połysku srebrzystym, ale tylko na świeżych przekrojach, ponieważ wkrótce matowieje skutkiem szybkiego utlenienia się metalu w powietrzu. Ze względu na ogromne powinowactwo do tlenu, potas należy przechowywać w nafcie w naczyniach zamkniętych. Powinowactwo potasu do tlenu zaznacza się nie tylko w zdolności do łączenia się z tlenem wolnym, lecz także w tej chciwości, z jaką metal ten odbiera tlen od innych ciał. Kawałek potasu, rzucony do wody, rozkłada ją tak energicznie, że wydzielający się wodór i sam metal zapalają się z wybuchem. W reakcji tej powstaje wodorotlenek potasowy KOH według wzoru:



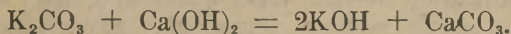
Doświadczenie. Wyjmujemy szczypekami kawałek potasu z naczynia z naftą, kładziemy na bibule i odcinamy część wielkości ziarnka zboża, poczem pozostały potas wkładamy z powrotem do nafty, a odcięty kawałek suszymy między bibułą, nie dotykając go palcami. Następnie, ujmujemy ten kawałek metalu w szczypcę, wrzucamy go do sporej parowniczkii z wodą, i natychmiast przykrywamy ją szybą szklaną. (Przy wykonywaniu doświadczenia zaleca się ostrożność).

Rozgrzany w powietrzu do temperatury wyższej, potas topi się, a potem zapala płomieniem fiołkowym, wydając tlenki K_2O i KO_2 .

Potas łączy się bezpośrednio z chlorowcami i siarką.

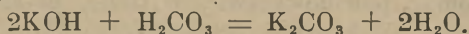
Związki potasu.

Wodorotlenek potasowy KOH powstaje przy roztwarzaniu potasu lub dwutlenku potasowego w wodzie. W technice uciekamy się do innej metody otrzymywania wodorotlenku potasowego, mianowicie do działania wapna gaszonego (wodorotlenku wapniowego) na potaż. Reakcja przebiega według równania:



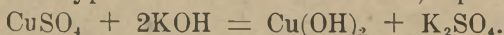
Doświadczenie. Na miseczce porcelanowej odważamy 12 gr. wapna niegaszonego i nalewamy na nie 100 cm^3 wody gorącej. Kiedy ustanie gaszenie wapna, na tę samą parowniczkę wlewamy roztwór 20 gr. potażu w 250 cm^3 wody i ogrzewamy mieszaninę przez czas jakiś aż do wrzenia, poczem przesączamy kilka cm^3 roztworu do probówki i dolewamy trochę kwasu solnego, jeżeli roztwór się nie burzy, to znaczy, że nie zawiera już zupełnie potażu (dlaczego?); w przeciwnym zaś razie należy dodać jeszcze trochę wapna gaszonego i gotować dłużej. Wkońcu zimną mieszaninę przelewamy do butelki, korkujemy i czekamy, póki osad nie opadnie na dno. Wówczas zlewamy ostrożnie przezroczysty roztwór do innej butelki i korkujemy ją starannie. W roztworze mamy teraz wodorotlenek potasowy. Roztworu tego nie można filtrować przez bibułę, gdyż wodorotlenek potasowy nagryza ją.

Wodorotlenek potasowy ma postać białej masy twardej, o przełomie krystalicznym. Rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo w wodzie, a dość łatwo w alkoholu. Wodorotlenek potasowy jest ciałem higroskopijnem, przyciąga wodę z powietrza i rozplywa się w niej. Ponieważ jednak wodorotlenek potasowy jest jednocześnie mocną zasadą, więc przyciąga też z powietrza dwutlenek węgla, zamieniając się na węglan potasowy (potaż):



Roztwór wodorotlenku potasowego, zwany *lugiem potasowym*, działa niszcząco na tkanki roślinne i zwierzęce, nagryza np. naskórek.

Wodorotlenek potasowy należy do bardzo mocnych zasad. Roztwór 1% normalny KOH zawiera około 85% cząsteczek zdysocjowanych na jony $\text{K}^+ + \text{OH}^-$. Z kwasami KOH daje sole łatwo i bez wyjątku, a z soli wypiera wodorotlenki metali, np.



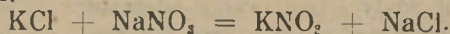
Doświadczenie. W kilku probówkach rozpuszczamy sole różnych metali ciężkich, np. żelaza, manganu, miedzi, niklu, ołowiu i t. p. Po dolaniu do każdej probówki roztworu wodorotlenku potasowego otrzymujemy odpowiednie wodorotlenki metali.

Sole potasowe. Śród licznych soli potasowych na uwagę zasługują sole następujących kwasów: węglowego, chlorowcowodorowych i azotowego.

Węglan potasowy K_2CO_3 , zwany *potażem*, powstaje przy działaniu dwutlenku węgla na wodorotlenek potasowy; tworzy się także przy spalaniu organizmów roślinnych. Dlatego też sól tę można otrzymać z popiołu, pozostającego po spaleniu drzew (Litwa, Ruś Biała). Wodny roztwór potażu wykazuje reakcję alkaliczną.

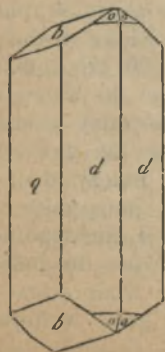
Chlorek, bromek i jodek potasowy KCl, KBr i KJ posiadają postać bezbarwnych sześcianów przezroczystych. KCl występuje w naturze jako minerał sylwin. KBr i KJ mają własności lecznicze i bywają stosowane w medycynie (por. str. 95). Wszystkie te sole można otrzymać przez działanie odpowiednich kwasów na wodorotlenek potasowy.

Azotan potasowy KNO_3 , albo *saletra potasowa*, występuje często tam, gdzie związki organiczne, zawierające azot, ulegają rozkładowi w obecności związków potasowych. Sól tę można otrzymać przez zobojętnienie KOH zapomocą HNO_3 lub przez działanie saletry chilijskiej na sylwin:



Saletra potasowa ma postać krystaliczną, wskazaną na rys. 93, używa się do wyrobu prochu, ponieważ nie jest higroskopijna, jak saletra chilijska.

Proch strzelniczy bywa wyrabiany z saletry (75%), siarki (10%) i węgla drzewnego (15%). Zapalony od iskry kapiszonowej, proch wybucha skutkiem raptownego wytworzenia się znacznej ilości ciał gazowych. Temi ciałami gazowymi są przeważnie: dwutlenek węgla, powstający od utlenienia węgla



rys. 93

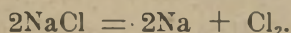
kosztem tlenu saletry, i azot, wydzielający się skutkiem rozkładu saletry. Oprócz tych ciał gazowych powstają i stałe, jak: węglan potasowy K_2CO_3 , siarczek potasowy K_2S , siarczan potasowy K_2SO_4 i inne, które łącznie z pozostałą częścią prochu tworzą dym (por. proch bezdymny str. 141).

SÓD. Na (Natrium) 23.

Gęstość 0,97; p. top. $95,6^\circ$. Po raz pierwszy otrzymany w stanie wolnym przez Davy w roku 1807.

Występowanie. Sód w postaci swych związków występuje w przyrodzie w ogromnych ilościach. Metal ten jest częścią składową licznych bardzo krzemianów sodowych, np. skalenia sodowego $NaAlSi_3O_8$ (plagjoklaz, albit). Azotan sodowy $NaNO_3$, albo saletra chilijska i chlorek sodowy $NaCl$, albo sól kamienna, tworzą nieraz olbrzymie pokłady. Oprócz tego chlorek sodowy stanowi przeważającą część soli, znajdujących się w wodzie morskiej. Woda morza Martwego i niektórych jezior jest nasyconym roztworem tej soli.

Otrzymywanie. Podobnie jak potas, dawniej wydobywano sód przez redukcję sody Na_2CO_3 zapomocą węgla, lecz obecnie metal ten otrzymuje się przez elektrolizę stopionej soli kuchennej:

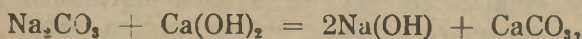


Metal zbiera się na katodzie.

Własności. Sód jest metalem lżejszym od wody, o barwie srebrzysto-białej na przekrojach. W zwykłej temperaturze jest on miękki, jak воск, i daje się krajać nożem. Sód, podobnie jak i potas, ujawnia ogromne powinowactwo do tlenu, lecz w mniejszym nieco stopniu, nie zapala się bowiem tak prędko, jak tamten metal. W powietrzu jednak utlenia się dość łatwo, pokrywając się warstwą tlenku; ogrzany zaś do temperatury wyższej, pali się, jak to już wspomnieliśmy na str. 40. Po spaleniu pozostaje proszek żółtawy, będący mieszaniną tlenku i nadtlenu sodowego Na_2O i Na_2O_2 . Dla tak znacznego powinowactwa do tlenu sód bywa przechowywany w naczyniach z naftą.

Związki sodu.

Wodorotlenek sodowy $NaOH$ powstaje, jak to już wiemy, przez roztwarzanie sodu lub jego tlenków w wodzie. W celu technicznego otrzymywania tego związku uciekamy się albo do działania wapna na sodę:

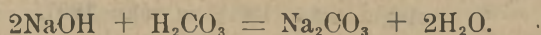


albo do elektrolizy roztworu soli kuchennej. W ostatnim wypadku metal wydziela się na katodzie i w tej samej chwili działa na wodę, dając z nią wodór i wodorotlenek sodowy; chlor zaś zbiera się na anodzie. Wodorotlenek sodowy ma postać białej masy krystalicznej, posiadającej prawie te same własności, co i wodorotlenek

potasowy. Jest to ciało higroskopijne, rozpuszcza się łatwo w wodzie, dając *ług sodowy*, jest bardzo mocną z a s a dą, z kwasami tworzy sole, a z soli wypiera zasady. 10 normalny roztwór NaOH jest w 85% zdysocjowany.

Sole sodowe. Śród nich na uwagę zasługują sole kwasów: węglowego, chlorowcowodorowych, siarczanego i azotowego.

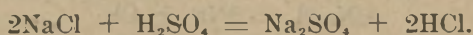
Węglan sodowy Na_2CO_3 , zwany sodą, jest solą, podobną w swych własnościach do potażu. Związek ten powstaje przy działaniu dwutlenku węgla na wodorotlenek sodowy według równania:



Cheąc mieć sodę odrazu w stanie krystalicznym, można do alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego wpuszczać strumień dwutlenku węgla.

Dawniej otrzymywano sodę przez ługowanie wodą popiołu wodorostów morskich, podobnie, jak wydobywano potaż z popiołu roślin lądowych. Po rewolucji francuskiej, kiedy przzerwano dowóz sody z Anglii, Leblanc (1794) opracował sposób otrzymywania sody z soli kuchennej. Sposób ten jest do dziś dnia w użyciu, choć coraz więcej ustępuje miejsca nowszej metodzie Solway'a.

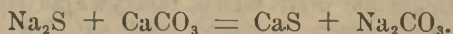
Sposób Leblanc'a. Przez działanie w wyższej temperaturze kwasu siarkowego na chlorek sodowy otrzymuje się siarczan sodowy:



Siarczan sodowy poddaje się następnie redukcji przez prażenie go z węglem, skutkiem czego powstaje siarczek sodowy Na_2S :

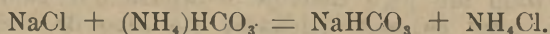


Siarczek sodowy ogrzewa się wreszcie z węglanem wapnia, przez co powstaje soda i siarczek wapniowy:



Ostatnie dwie operacje wykonywa się jednocześnie, wysypując do ogromnych, ruchomych pieców cylindrycznych mieszaninę siarczanu sodowego, węgla lub koksu i kredy. Mieszaninę ogrzewa się w temp. 1000°, a po ostygnięciu wypłókuje się z niej sodę i poddaje krystalizacji.

Sposób Solway'a jest znacznie prostszy. Jeżeli do roztworu soli kuchennej dodawać będziemy kwaśnego węglanu amonowego (NH_4HCO_3), wtedy strąca się trudno rozpuszczalny kwaśny węglan sodowy NaHCO_3 , a w roztworze pozostaje chlorek amonowy:



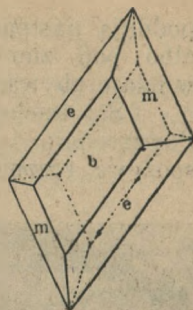
Kwaśny węglan sodowy za słabem ogrzaniem oddaje dwutlenek węgla i wodę, zamieniając się na węglan sodowy, czyli sodę:



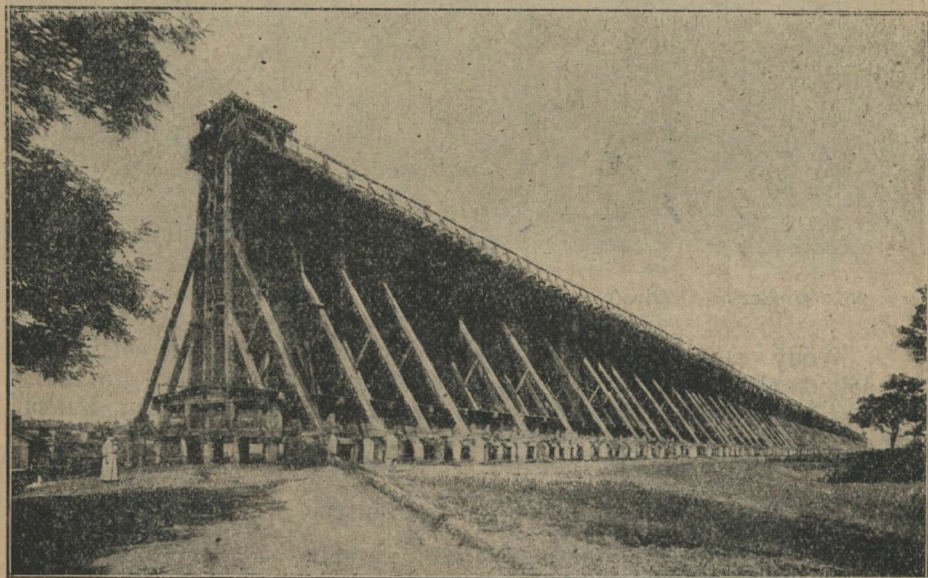
Soda krystalizuje się z roztworów wodnych w postaci pięknych kryształów (rys. 94) o składzie $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, które, leżąc na otwartem powietrzu, tracą wodę krystalizacyjną i matowieją.

Kwaśny węglan sodowy NaHCO_3 znajduje się w wodach mineralnych, zwanych alkalicznymi (Krynica, Vichy, Ems).

Chlorek, bromek i jodek sodowy NaCl , NaBr i NaJ . Sole te krystalizują się w sześciennach, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, i posiadają wielkie znaczenie: NaBr i NaJ w lecznictwie, a NaCl w przemyśle chemicznym i w życiu codziennym. Wszystkie te sole można łatwo otrzymać przez działanie odpowiednich kwasów na wodorotlenek lub węglan sodowy. W technice ten sposób otrzymywania ma wszakże rację bytu tylko w zastosowaniu do NaBr i NaJ , gdyż NaCl istnieje w ogromnych ilościach w naturze. Sól ta tworzy albo pokłady, np. w Bochni, Wieliczce, Stassfurcie, w okolicach Harcu i wielu innych miejscowościach, albo znajduje się w roztworze: bądź w wodzie morskiej, lub w wodzie jezior (Elton), bądź w tak zwanych solankach (Ciechocinek), t. j. źródłach słonych. Ze źródeł słonych sól wydobywają w ten sposób.



rys. 94.



rys. 95. Teźnia w Ciechocinku.

że początkowo roztwór poddają stężaniu na tak zw. *teźniach* (rys. 95). Są to poprostu ściany, zrobione z chróstu i posiadające na górze koryta z otworami. Do koryt tych pompy wlewają solankę, która spływa po chróście na dół i skutkiem parowania wody stęża się przez to dość znacznie.

Prócz tego na chróście osiadają sole, zawarte w roztworze, a mniej rozpuszczalne od soli kuchennej, np. gips. Stężone roztwory

poddają następnie w *warzelniach* parowaniu albo wprost na ogniu, albo pod zmniejszonym ciśnieniem (rys. 96), skutkiem czego sól, w miarę ubywania wody, wydziela się w postaci kryształów (warzonka).

Sól kuchenna ma duże zastosowanie w przemyśle chemicznym. Powszechnie też jest znaną jako przyprawa pokarmów. Człowiek spożywa rocznie koło 7 kg. soli.



rys. 96. Wieliczka. Gotowanie solanki w warzelni pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wody mineralne, zawierające NaCl , nazywają się solankami. W solankach występują też KCl , chlorek magnezowy MgCl_2 , a także bromki i jodki. Solanki mamy w Ciechocinku, Solcu, Iwoniczu, Busku, są one też w Karlsbadzie i Kissingen.

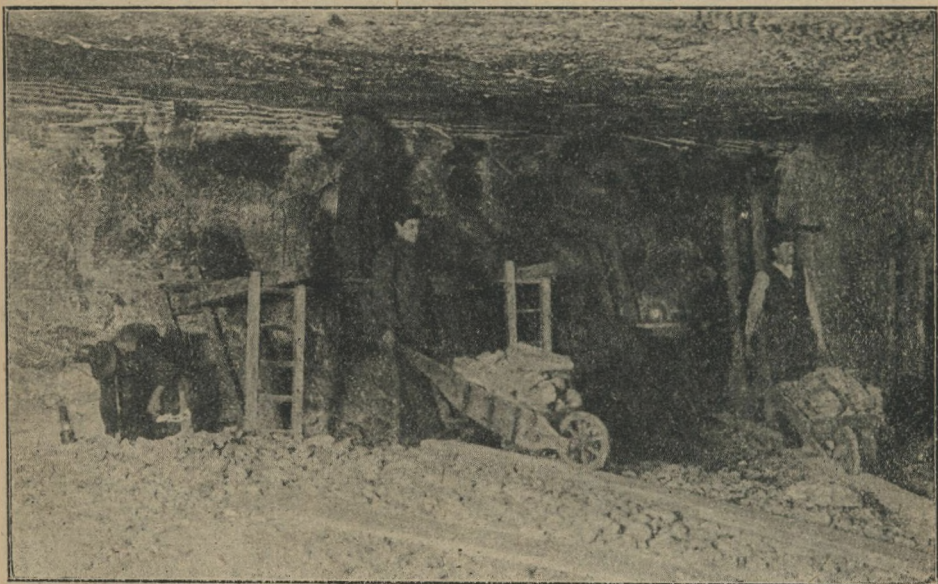
Kopalnie soli w Polsce.

W Polsce potężne pokłady soli znajdują się na Podkarpaciu: o milę od Krakowa w stronie południowo-wschodniej leży miasteczko Wieliczka, a o kilka mil dalej na wschód — Bochnia; słyną one ze swych kopalni soli od bardzo dawna. Kopalnie soli czyli saliny wielickie i bocheńskie, inaczej też żupami zwane istnieją już około 800 lat. Żupy solne Wieliczki oraz pobliskiej Bochni były własnością początkowo książąt krakowskich, a później królów polskich, a pilnowali ich urzędnicy, zwani żupnikami.

Saliny wielickie należą do największych w świecie kopalń soli i zajmują obszar około 5 kilometrów kwadratowych. Poza Wieliczką i Bochnią, znajdującymi się niezbyt daleko od Krakowa, posiadamy we wschodniej Małopolsce jeszcze 9 kopalń soli; jednakże już Boch-

nia, a zwłaszcza dalej na wschód położone Kałusz i Stebnik zajmują miejsce drugorzędne.

W ostatnich latach przed wielką wojną kopalnie małopolskie dostarczały około 170.000 tonn soli rocznie, dając pracę trzy i pół tysiącom ludzi. W roku 1921 produkcja wyniosła 230.000 tonn; jest to największa produkcja, jaką Małopolska kiedykolwiek osiągnęła.



rys. 97. Wieliczka. W szybie przy pracy.

Sól wydobywa się albo przez odrywanie stalowymi klinami ogromnych brył, ławami zwanych, w czym wykorzystuje się łupliwość soli, albo też wysadza się ścianę solną miną prochową (rys. 97). W miarę wydobywania soli powstają podziemne drogi kopalniane; po nich przewóz soli i skał odbywa się z pomocą kolejek i wózków, które są poruszane na większych odległościach przez konie, na mniejszych popychane przez ludzi (rys. 98). Sól kamienną mieli w młynach celem uzyskania bądź soli spożywczej, bądź soli dla bydła, albo wreszcie t. zw. soli fabrycznej.

Chodniki podziemne ciągną się na kilku poziomach lub piętrach; do chodników tych dostajemy się przez szereg studni, czyli szybów, których obecnie Wieliczka ma osiem czynnych. Jednym z szybów odbywa się zjazd lub wyjazd ludzi, inny służy do opuszczania i wyciągania koni z kopalni, przez inny znów, zwany powietrznym, wpływa powietrze do wnętrza kopalni. Szyby te stanowią dla nas piękną i miłą pamiątkę historyczną, sięgającą bowiem czasów króla Stefana Batorego, innego Władysława IV, innego jeszcze Zygmunta III; był to okres najbujniejszego rozwoju kopalni wielickich.

Głębokość szybów wynosi od 200 do 300 metrów. Komory solne oraz drogi kopalniane w soli lub twardej skale wykute trzymają się całe lata znakomicie, lecz w kruchych skałach lub sypkich wymagają sztucznego wzmocnienia, najczęściej z drzewa (rys. 100). Takie komory, wzmacniane od niepamiętnych czasów, pochłonęły całe lasy, które przeniesiono z góry pod ziemię. Ogólna długość dróg kopalnianych wielickich przewyższa znacznie 100 kilometrów, najniższy chodnik biegnie w głębokości 245 metrów. Wykute izby używane są po części na składy.



rys. 98. Wieliczka. Sypanie solnych złamków do skrzyń.

Na głębokości 145 metrów pod ziemią jest jezioro zwane „Przykos“; jest to komora 40 metrów długa, 15 metrów wysoka i na głębokość 5 metrów wodą zalana, tu bowiem zbiera się woda kanałami sprowadzana, lub przeciekająca z powierzchni przez pokłady piasku.

Źródła słone, czyli solanki w Polsce. Poza Małopolską sól wydobywa się od roku 1870 w okolicach Inowrocławia w Poznańskim, oraz w sąsiednim Ciechocinku. W miejscowościach tych istnieją na znacznej głębokości źródła słone. Celem dotarcia do nich przebić trzeba wąski otwór głębokości niekiedy do 400 metrów; w otwór podczas wiercenia w miarę zagłębiania się opuszczają rury, by uchronić go od zasypania ziemią. Rura ta zapelnia się wkrótce solanką, czyli naturalnym roztworem soli kuchennej, który się wydobywa przez pompowanie. Ponieważ solanka ta stanowi średnio zaledwie 5% roztwór, więc otrzymanie soli przez wygotowanie byłoby zbyt kosztownem, dlatego też poddają solankę uprzednio parowaniu na powietrzu w zwykłej temperaturze na *tężniach*. Otrzymany ostatecznie roztwór,



rys. 99. Wieliczka. Rozwożenie soli do magazynów po zmieleniu.



rys. 100. Wnętrze jednej z komór solnych Wieliczki.

więcej niż 20% soli zawierający, wprowadzają do olbrzymich kotłów, gdzie przez wygotowanie otrzymują sól, zwaną *warzonką*.

Saliny inowrocławskie dostarczają rocznie około 34.000 tonn soli, a ciechocińskie około 3.000 tonn. Słabe, jednoprocentowe solanki dla swych własności leczniczych bywają używane do picia. Solanki Buska i Solca nadają się jedynie do celów leczniczych. Warzelnie soli są też w Małopolsce. Na rys. 101 widzimy olbrzymie zbiorniki solanki u szybu „Kościuszki“ w Wieliczce.



rys. 101. Wieliczka. Główne zbiorniki solanki u szybu „Kościuszki“.

Siarczan sodowy Na_2SO_4 , czyli sól glauberska, występuje w przyrodzie pod nazwą minerału mirabilitu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Sól ta posiada doniosłe znaczenie w fabrykacji sody według Leblanc'a i jest prawdziwem bogactwem dla krajów, posiadających jej pokłady. Na_2SO_4 występuje w wodach mineralnych gorzkich.

Azotan sodowy NaNO_3 , albo saletra sodowa, występuje w Chile, stąd też jej nazwa saletry chilijskiej. Azotan sodowy można łatwo otrzymać przez zobojętnianie wodorotlenku sodowego zapomocą kwasu azotowego. Saletra ta posiada ogromne znaczenie, ponieważ jest źródłem, z którego otrzymujemy kwas azotowy (str. 84), i bywa używana jako nawóz sztuczny.

Rozpoznawanie związków sodowych. Sód i wszystkie związki sodowe barwią płomień na żółto tak wyraźnie, że już najmniejsze ilości tych ciał wystarczają do wywołania wspomnianego zabarwienia.

Związki amonowe.

Omawiając własności amonjaku (str. 80), wskazaliśmy, że wodny roztwór tego gazu posiada wszelkie cechy zasady, której należy nadać wzór $(\text{NH}_4)\text{OH}$. Z określenia zasady (str. 63) wypływa, że grupa NH_4 musi odgrywać rolę metalu. Grupa ta, zw. *amonem*, jest jednowartościową i w związkach swych przypomina metal alkaliczny. Wszystkie związki amonu są zupełnie podobne do związków sodu lub potasu nie tylko pod względem własności chemicznych, lecz także często bardzo pod względem swej postaci zewnętrznej; różnią się zaś głównie tylko swą lotnością i zdolnością do dysocjacji w wyższej temperaturze.

Wodorotlenek amonowy $(\text{NH}_4)\text{OH}$ posiada cechy, przypominające wodorotlenki potasowy lub sodowy, jest wszakże zasadą od tamtych słabszą.

Chlorek amonowy $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, zwany też *salmjakiem*, jest podobny do NaCl i KCl .

Siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, używa się jako nawóz sztuczny.

II. GRUPA WAPNIA.

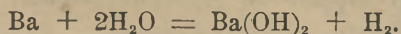
Do grupy wapnia należą metale: bar, stront i wapń, zwane też metalami ziem alkalicznych. Metale te posiadają większą gęstość i są naogół odporniejsze na czynniki atmosferyczne, niż metale alkaliczne; rozkładają też znacznie wolniej wodę. Wodorotlenki ich są trudniej rozpuszczalne. Węglany, fosforany i siarczany tych metali, w przeciwieństwie do odpowiednich soli grupy potasu, wyróżniają się swą nierozpuszczalnością w wodzie. W związkach swych metale grupy wapnia są zawsze dwuwartościowe. Ponieważ bar wciela typowe własności całej grupy, więc opis zaczynamy od niego.

B A R. Ba (Barium) 137,37.

Gęstość 3,6 p. top. w temp. czerwonego żarzenia.

Występowanie. Bar występuje w przyrodzie głównie jako składnik dwóch minerałów: barytu BaSO_4 i witerytu BaCO_3 .

Otrzymywanie i własności. Bar bywa obecnie otrzymywany przez elektrolizę stopionego chlorku barowego lub przez działanie sodu na sole barowe. Bar ma postać metalu miękkiego, kowalnego, o barwie srebrzystej ze słabym odcieniem żółtawym. Na powietrzu bar utlenia się na tlenek baru; rozkłada też wodę, tworząc wodorotlenek barowy:



Związki baru.

Tlenek barowy BaO powstaje przy prażeniu azotanu barowego $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Jest to ciało białe, przyciąga wodę i łączy się z nią na wodorotlenek barowy $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Wodorotlenek barowy Ba(OH)_2 jest bardzo mocną zasadą: rozpuszcza się w wodzie, tworząc t. zw. *wodę barytową* o wybitnych własnościach alkalicznych. Woda barytowa przyciąga z powietrza CO_2 i daje z nim nierozpuszczalny osad BaCO_3 .

Sole barowe. Większość tych soli odznacza się nierozpuszczalnością w wodzie. Śród soli barowych wymieniamy tylko ważniejsze.

Chlorek barowy BaCl_2 jest solą rozpuszczalną w wodzie. Sól ta krystalizuje się w postaci tabliczek rombówch i posiada zastosowanie jako odczynnik na jony SO_4^{2-} . Otrzymać ją można przez działanie kwasu solnego na węglan lub wodorotlenek barowy.

Węglan barowy BaCO_3 istnieje w naturze jako minerał wite-ryt. Sól tę można otrzymać przez działanie sody lub innego węglanu rozpuszczalnego na rozpuszczalną sól barową, np.:



Siarczan barowy BaSO_4 wyróżnia się nierozpuszczalnością w wodzie. Sól ta znana jest w przyrodzie pod nazwą barytu, zwanego też szpatem ciężkim. Siarczan barowy powstaje przy mieszananiu roztworów związków barowych z roztworami związków, posiadających jon SO_4^{2-} , a więc z roztworami kwasu siarkowego i siarczanów. Sól ta ma postać drobnego białego proszku.

Sole barowe, ulatniające się w płomieniu gazowym, zabarwiają go na kolor żółto-zielony.

STRONT. Sr (Strontium) 87,62.

Gęstość 2.5.

Występowanie. Stront występuje w naturze głównie jako składnik dwóch minerałów: celestynu SrSO_4 i stroncyjanitu SrCO_3 , a więc zupełnie analogicznie, jak i bar.

Otrzymywanie i własności. Stront metaliczny można otrzymać przez elektrolizę stopionego chlorku strontowego. Metal ten jest miękki, kowalny, posiada barwę srebrzysto-białą, w powietrzu utlenia się i pali, wydając tlenek SrO , rozkłada wreszcie wodę, zamieniając się na wodorotlenek strontu Sr(OH)_2 .

Związki strontu są wogóle podobne do odpowiednich związków baru i powstają w warunkach analogicznych. Wszystkie związki strontu barwią płomień na piękny kolor karminowy, z tego też powodu bywają używane do wyrobu ogni bengalskich.

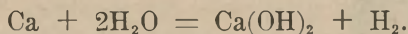
WAPŃ. Ca (Calcium) 40,09.

Gęstość 1.8. Po raz pierwszy otrzymany w stanie wolnym przez Davy w roku 1811.

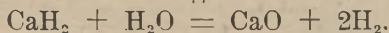
Występowanie. Wapń należy do metali bardzo rozpowszechnionych. Wechodzi on w skład licznych minerałów i skał, głównie zaś gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhydrytu CaSO_4 , wapienia CaCO_3 , kredy i marmuru. Oprócz tego pierwiastek ten znajduje się

w organizmach roślinnych i zwierzęcych; w ostatnich wchodzi w skład kości.

Otrzymywanie i własności. Wapń metaliczny można otrzymać przez elektrolizę stopionego chlorku wapniowego. Metal ten posiada barwę srebrzystą, jest miękki, kowalny, na powietrzu utlenia się dość łatwo, lecz znacznie trudniej, niż metale alkaliczne. W temperaturze wyższej metal ten spala się na CaO . Wapń rozkłada wodę, lecz nie tak gwałtownie, jak metale alkaliczne i tworzy z nią wodorotlenek wapniowy $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



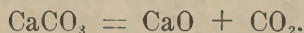
Wpuszczając strumień wodoru do roztopionego wapnia, otrzymujemy *wodorek wapnia* CaH_2 . Związek ten pod wpływem wody ulega szybkiemu rozkładowi według równania:



Ponieważ 1 kg. tego wodoru wywiązuje 1 m.³ wodoru, więc materiał ten nadaje się do otrzymywania tego gazu, zwłaszcza w punktach zdala położonych od większych miast. To też często posługują się tym związkiem w celu wydobywania wodoru, potrzebnego do wypełniania balonów.

Związki wapnia.

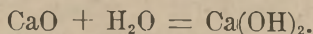
Tlenek wapniowy CaO tworzy się przy prażeniu węglanu wapniowego:



Na tej reakcji opiera się sposób fabrykacji wapna niegaszonego albo palonego. Do pieca wapiennego (rys. 102 i 103) wrzuca się przez otwór górny warstwami naprzemian wapieniak CaCO_3 i węgiel; płomień z ogniska *a* zapala węgiel w piecu, a skutkiem wysokiej temperatury zachodzi rozkład wapieniaka. Wapno palone wysypuje się z pieca przez otwór *ef*.

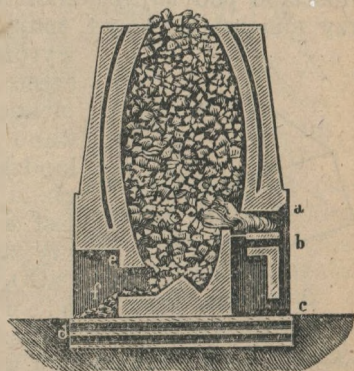
Reakcja $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ jest odwracalną, bliższa jej charakterystyka podana jest na str. 174.

Tlenek wapniowy łączy się chciwie z wodą na wodorotlenek



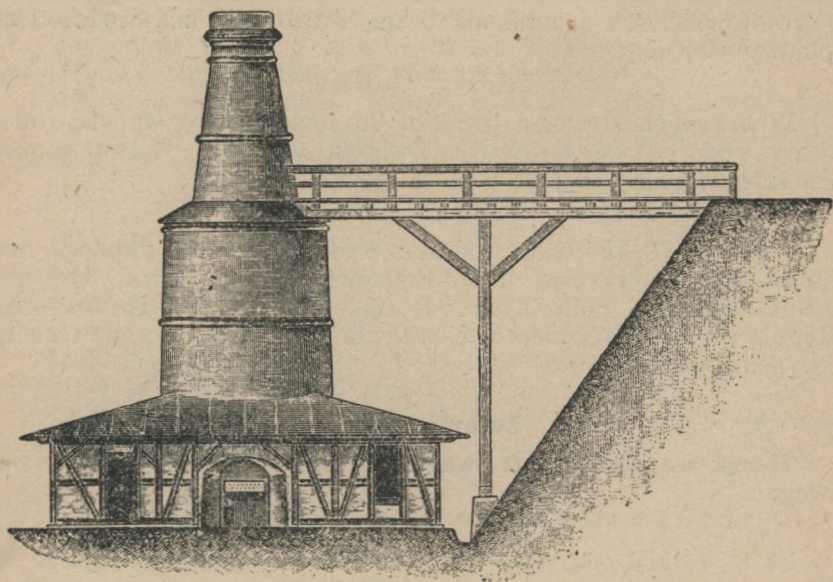
Reakcji towarzyszy wydzielanie się znacznej ilości ciepła. Łączenie się wapna niegaszonego z wodą nazywa się w mowie potocznej „*g a s z e n i e m*” lub „*l a s o w a n i e m* w a p n a”.

Wodorotlenek wapniowy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powstaje przez złączenie wody z tlenkiem wapniowym i ma postać drobnego proszku. Wodorotlenek wapniowy rozpuszcza się w wodzie; wodny roztwór jego zwie się *wodą wapienną*. Woda wapienna posiada własności alkaliczne i przyciąga CO_2 z powietrza, wydając osad węglanu wapnia CaCO_3 .



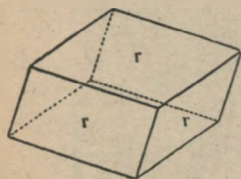
rys 102.

Zaprawa murarska. Mieszanina wapna gaszonego, wody i piasku tworzy zwykłą zaprawę murarską, używaną do łączenia cegieł i kamieni. Zaprawa ta tężeje wskutek działania dwutlenku węgla z powietrza na wodorotlenek wapniowy, przez co powstaje węglan wapniowy i woda. Przez proces ten opóźnia się wysychanie nowych budowli.

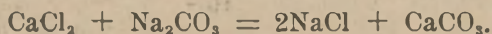


rys. 103.

Węglan wapniowy CaCO_3 występuje w naturze w ogromnych ilościach pod najrozmaitszymi postaciami. Jako ciało krystaliczne tworzy minerał **kalcyt**, mający postać rombościanów (rys. 104). Kalcyt wyróżnia się znaczną dwójłomnością, nosi też często nazwę szpatu dwójłomnego. Szczególnie piękne i przezroczyste okazy kalcytu znajdowano na Islandji, skąd też i nazwa szpatu islandzkiego. Drugą krystaliczną odmianą węglanu wapniowego, występującego w naturze, jest **aragonit**. Marmur tworzy zbitą masę kryształów CaCO_3 . Jako ciało niekrystaliczne CaCO_3 stanowi istotną część składową skał wapiennych osadowych (wapniaki, kreda). Sztuczny węglan wapniowy można otrzymać przez działanie dwutlenku węgla na wapno, lub przez działanie węglanu sodowego albo potasowego na rozpuszczalne sole wapniowe, np.:



rys. 104.

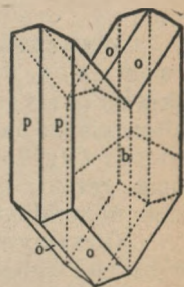


Węglan wapniowy nie rozpuszcza się w wodzie czystej; woda zaś, zawierająca CO_2 , posiada zdolność rozpuszczania tej soli. Zjawi-

sko to tłumaczy się w sposób następujący. Dwutlenek węgla tworzy z węglanem wapniowym w obecności wody sól kwaśną $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, względnie łatwo rozpuszczalną w wodzie. Kwaśny węglan wapniowy powstaje wówczas, gdy wody naturalne z pewną zawartością dwutlenku węgla dostają się do pokładów z CaCO_3 i rozpuszczają go częściowo (groty). Tej to właśnie soli wody naturalne zawdzięczają swą twardość (patrz str. 56). Przez ogrzanie roztworu kwaśnego węglanu wapniowego, lub przez zmniejszenie nad nim ciśnienia, traci on dwutlenek węgla i zamienia się powrotnie na CaCO_3 . Tem się tłumaczy powstawanie osadów i kamienia kotłowego przy gotowaniu i ogrzewaniu wody twardej, a także tworzenie się nacieków (stalaktytów) w tych miejscach, gdzie woda, nasycona kwaśnym węglanem, wydostaje się na powierzchnię wewnętrzną skały (w grotach Ojcowa i Olaszyna).

Doświadczenie. Do kolby nalewamy 1 cm^3 wody wapiennej i rozcieniamy ją 100 cm^3 wody. Do otrzymanego roztworu wpuszczamy strumień dwutlenku węgla dotąd, póki osad nie zniknie; kiedy to nastąpi, kolbę ogrzewamy, wówczas CaCO_3 strąca się powrotnie.

Siarczan wapniowy CaSO_4 , istnieje w naturze w znacznych ilościach, bądź jako gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bądź jako anhydryt CaSO_4 . Oba te minerały tworzą nieraz olbrzymie pokłady. Na szczególniejszą uwagę zasługuje gips, należący do minerałów najbardziej rozpowszechnionych i znanych od wieków. Polska posiada znaczne pokłady tego minerału w południowo-wschodnim kącie Kieleckiego, wzdłuż lewego brzegu Wisły i jej dopływów. Pokłady gipsu mają postać zbitej masy, trafiają się jednak bardzo często kryształ tabliczkowe zrosnięte (bliźniacze rys. 105). Po wypaleniu w temperaturze nie wyższej ponad 200° gips traci część wody i rozsypuje się na proszek. Jeżeli 1 część mielonego gipsu palonego zmieszamy z 2 częściami wody, to otrzymamy masę plastyczną, która już po kilku minutach twardnieje, prawdopodobnie skutkiem tego, że palony gips łączy się powrotnie na $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dla tej własności gips bywa używany do odlewania figur i do robót sztukateryjnych (ozdoby na domach, sufity, kolumny i t. p.).



rys. 105.

Doświadczenie. Brzeg monety metalowej owijamy paskiem papieru, którego końce skleamy tak, aby wytworzyło się coś w rodzaju okrągłego pudełeczka. Następnie na parownicze mieszamy 5 gr. gipsu palonego z 10 cm^3 wody i natychmiast wylewamy tę masę na monetę, ugniatamy ją cokolwiek, a po godzinie, kiedy gips stwardnieje, paperek odrywamy i odejmujemy monetę. Otrzymany w ten sposób krążek gipsowy posiada na stronie dolnej wklęsły odciskiwy wizerunek monety. Po posmarowaniu wodą z mydłem i oliwą krążek ten może być używany jako forma do następnych odlewów, tym razem już wypukłych.

R A D. Ra 226,4.

Do grupy wapnia należy zaliczyć pierwiastek *rad*, wykryty w r. 1898 przez M. Curie-Skłodowską w mineralu uranowym, zwanym

smółką uranową (U_3O_8). Pierwiastek ten oraz jego związki należą do ciał *promieniotwórczych*; wydziela on promienie, posiadające zdolność działania na klisze fotograficzne, nadawania przewodnictwa elektrycznego gazom, uchylania się w polu magnetycznem, oraz ujawniające szereg wpływów fizjologicznych na materję żywą. Śród pierwiastków promieniotwórczych rad jest jedynym, który poznano już bliżej. Chlorek i bromek radu rozpuszczają się trudno w wodzie.

III. GRUPA MAGNEZU.

Wapń stanowi ogniwo przejściowe od grupy metali ziem alkalicznych do grupy magnezu, do której należą następujące pierwiastki metaliczne: magnez, cynk i kadm. Metale grupy magnezu, w porównaniu z grupą poprzednią, są nacechowane większą odpornością na działanie wody i powietrza. Tylko niektóre z nich (cynk i magnez) rozkładają wodę, ale dopiero w temperaturze jej wrzenia i wówczas, gdy posiadają postać drobnego pyłku. Wszystkie metale grupy magnezu są dwuwartościowe.

M A G N E Z. Mg (Magnesium) 24,32.

Gęstość 1,75; p. top. 800°. W stanie czystym otrzymany po raz pierwszy przez Liebig'a i Bussy.

Występowanie. Magnez występuje głównie w minerałach: magnezycie $MgCO_3$, dolomicie $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, karnalicie i kainicie (str. 180), oraz w licznych krzemianach, np. w azbeście, talku, pianie morskiej i innych. Oprócz tego znaczne ilości soli magnezowych ($MgCl_2$ i $MgSO_4$) znajdują się w wodzie morskiej, nadając jej smak gorzki. Siarczan magnezowy występuje też w niektórych wodach mineralnych, które posiadają własności lecznicze (woda gorzka).

Otrzymywanie i własności. Magnez bywa otrzymywany wyłącznie przez elektrolizę stopionego chlorku magnezowego. W stanie czystym magnez ma postać metalu lekkiego, miękkiego, o jasnym połysku. W atmosferze powietrza suchego magnez w zwykłej temperaturze prawie że się nie utlenia, znacznie łatwiej łączy się z tlenem w powietrzu wilgotnem, a ogromnie łatwo i energicznie w temperaturze wyższej; wtedy magnez pali się płomieniem oślepiającym i daje tlenek MgO , zwany też *magnezją białą*, albo *paloną*. Dla tej własności metal ten bywa używany do oświetlania ciemnych pomieszczeń przy wykonywaniu zdjęć fotograficznych.

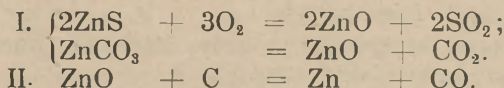
C Y N K. Zn (Zincum) 65,37.

Gęstość 7,1; p. top. 420°, p. wrz. 950°.

Występowanie. Rudy cynkowe są dość rozpowszechnione, najważniejsze śród nich są: blenda cynkowa ZnS , smitsonit (galman właściwy) $ZnCO_3$ i galman zwykły, czyli mieszanina

ZnCO_3 , ZnSiO_3 , tlenków żelaza i związków ołowiu. Rudy cynkowe występują obficie w Belgji, w prowincjach nadreńskich, na Śląsku, w okolicach Olkusza; są też w Ameryce.

Otrzymywanie. W celu otrzymania cynku zamienia się rudy cynkowe przez ich wypalanie w powietrzu naprzód na tlenek cynkowy ZnO , który następnie przez ogrzewanie z węglem redukuje się na cynk metaliczny:



Własności. Cynk posiada barwę srebrzysto-białą i połysk metaliczny; w zwykłej temperaturze jest dość kruchy, ogrzany jednak do 120° , staje się kowalnym i ciągliwym, tak, iż można go wtedy walcować na blachy i wyciągać na druty. Powyżej 200° staje się znowu kruchy i daje się proszkować. W powietrzu wilgotnem traci połysk, pokrywając się szarą warstewką zasadowego węglanu cynkowego, która go chroni od dalszej zmiany.

Cynk rozтворя się z łatwością w kwasach rozcieńczonych, dając odpowiednie sole. Na tej właśnie reakcji opiera się sposób otrzymywania wodoru, podany wcześniej (str. 45).

IV. GRUPA MIEDZI.

Do grupy miedzi zaliczamy trzy metale: miedź, rtęć i srebro. Metale te posiadają wiele cech wspólnych; są odporne na czynniki atmosferyczne, choć nie wszystkie w jednakowym stopniu. Co do wartościowości, to miedź i rtęć są dwuwartościowe, a srebro jednowartościowe.

M I E D Ź. Cu (Cuprum) 63,57.

Gęstość 8,8; p. top. 1057° . Znana od najdawniejszych czasów. W starożytności zwożono ją głównie z wyspy Cypru; stąd też pochodzi łacińska nazwa tego metalu: cuprum, albo metal cypryjski.

Występowanie i otrzymywanie. Miedź występuje w przyrodzie w stanie rodzimym w bardzo wielu okolicach Europy (Kornwalja, Węgry, Hiszpanja i in.), Azji i Afryki; największe jednak złoża miedzi rodzimej wykryto w Stanach Zjednoczonych nad jeziorem Wyższem, gdzie między innemi znaleziono w roku 1857 olbrzymią bryłę, ważącą 420 tonn. U nas niewielkie ilości miedzi rodzimej znajdują się w pokładach Miedzianej Góry pod Kielcami. Prócz tego znane są liczne rudy miedziowe, np.: blyszcz miedziowy Cu_2S , pstruda miedziowa $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuSFeS}$, czerwona ruda miedziowa Cu_2O , malachit $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ i inne.

Własności. Miedź jest metalem o charakterystycznej barwie czerwonej, posiada doskonały połysk metaliczny, jest kowalna i ciągliwa. Miedź należy do metali trudniej topliwych (p. t. 1057°). W suchem

powietrzu miedź opiera się dość długo utlenieniu, w wilgotnem wszakże, szybko powleka się błonką zasadowego węglanu miedziowego. Sól ta posiada barwę zieloną. Z biegiem czasu sól ta powstaje na pomnikach z bronzu i dachach, zrobionych z miedzi (patyna).

Miedź łatwo roztwarza się w kwasie azotowym, dając azotan miedziowy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, oraz w gorącym kwasie siarkowym, przez co powstaje siarczan miedziowy CuSO_4 . Sole miedziowe mają barwę niebieską, rzadziej zieloną, i są trujące.

Z miedzi czystej wyrabiają monety, naczynia kuchenne, kotły, wanny, rury, przewodniki elektryczne i t. p.

Miedź, stapiana z innemi metalami, daje bardzo cenne w technice śpiżę (aljaże, stopy). Zwykle złoto i srebro, używane do wyrobów jubilerskich i menniczych, są stopami tych metali z miedzią. Tombak, mosiądz i t. p. stopy zawierają cynk i miedź, przyczem zawartość miedzi waha się w nich od 50—80%. Tombak walcowany w postaci cienkich blaszek tworzy złoto sztuczne (listkowe). Cyna i miedź, niekiedy z dodatkiem cynku, dają twardy śpiż — bronz (3—8% cyny i 11% cynku), znany już w zamierzchłej przeszłości. Z bronzu stawiają pomniki, odlewają dzwony (25% cynku), robią mniejsze odlewy artystyczne; dawniej używano bronzu do wyrobu armat, a w starożytności posługiwano się bronią sieczną z tego stopu. Z niklem i cynkiem miedź tworzy t. zw. nowe srebro albo argentan.

Związki miedzi.

Miedź tworzy związki *miedziawe* z grupą Cu—Cu i *miedziowe* z atomem $\text{Cu} <$.

Tlenek miedziawy Cu_2O występuje w naturze w postaci czerwonych ośmiościanów jako czerwona ruda miedziowa (kupryt). Otrzymać go można przez redukcję tlenku miedziowego lub soli miedziowych.

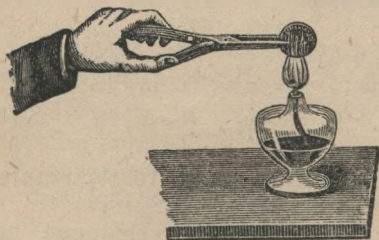
Doświadczenie. Tworzenie się tlenku miedziawego można też łatwo obserwować przy ogrzewaniu miedzi w płomieniu. Czystą, błyszczącą, monetę miedzianą (umyć ją można kwasem azotowym) ujmujemy w szczypce i wkładamy do płomienia lampki spirytusowej lub palnika gazowego, trzymając ją w położeniu, wskazanem na rys. 106. Przy przesuwaniu monety można zauważyć występowanie na jej powierzchni różnych barw: żółtej, purpurowej, fioletowej i niebieskiej. Jeżeli teraz rozgrzaną monetę zanurzymy szybko do wody, to otrzymamy na niej warstwę tlenku miedziawego.

Tlenek miedziowy CuO powstaje przez prażenie miedzi w powietrzu lub w strumieniu tlenu. Otrzymać go można przez wyprażenie wodorotlenku miedziowego, węglanu lub azotanu miedziowego. Tlenek miedziowy tworzy ciężki czarny proszek, nierozpuszczalny w wodzie.

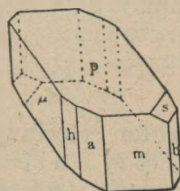
Siarczan miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się przez roztwarzanie miedzi w stężonym kwasie siarkowym na gorąco. Sól ta, powszechnie znana pod nazwą „koperwasu“ miedziowego, tworzy duże niebieskie przezroczyste kryształy jednoskośne (rys. 107). Bezwodny CuSO_4 jest biały i powstaje przez prażenie uwodnionego.

Octan miedziowy $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ zasługuje na uwagę z dwóch względów. Po pierwsze, sól ta tworzy się przez bezpośrednie działanie kwasu octowego na miedź i bywa często przyczyną zatruc przy spożywaniu pokarmów, przyrządzonych w niepobielonych naczyniach miedzianych. Powtórę, wraz z arseninem miedziowym tworzy ona piękną farbę zieloną, zwaną *zielenią szwajfurcką*. Farba ta jest trująca.

Związki soli miedziowych z amonjakiem. Przez działanie amonjaku na rozpuszczalne sole miedziowe w pierwszej chwili powstaje sól zasadowa $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, która jednak znika za dodaniem większej ilości amo-



rys. 106.



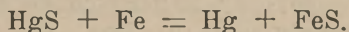
rys. 107.

njaku. Jednocześnie roztwór przybiera barwę ciemno-błękitną. Zjawisko to tłumaczy się powstawaniem związków soli miedziowych z amonjakiem czyli t. zw. *soli aminomiedziowych*.

R T Ę Ć. Hg (Hydrangyrum) 200.

Gęstość 13,6; p. top. — $39,4^\circ$, p. wrz. 360° . Znana już w starożytności.

Występowanie i otrzymywanie. Rtęć w stanie wolnym występuje tylko w bardzo nieznacznych ilościach w postaci drobnych kropelek; przeważna zaś część jej znajduje się w połączeniu z siarką w minerale cynobrze HgS . Największych ilości rtęci dostarczają: Hiszpanja, Krajna, Meksyk, Kalifornia i Peru. Przez prażenie cynobru powstaje dwutlenek siarki i rtęć metaliczna, która ulatnia się z pieców, a następnie skrapla w odbieralnikach. Z cynobru można też wydobyć rtęć przez ogrzewanie z żelazem:



Własności. Rtęć jest jedynym metalem, który w zwykłej temperaturze jest ciekły. W temperaturze $-39,4^\circ$ zestala się i ma wówczas wygląd właściwy wielu innym metalom. Rtęć jest bardzo lotna: nie tylko w temperaturze wyższej, lecz już w temperaturze zwykłej paruje wyraźnie. W temperaturze 360° rtęć wrze. Para rtęci jest bardzo szkodliwa dla organizmu.

Rtęć rozpuszcza wiele metali lub też łączy się z niemi, tworząc t. zw. *amalgamaty* (ortęcie), które zależnie od ilości dodanego metalu mogą być stałe lub płynne.

Na żelazo i platynę rtęć nie działa. Niektóre amalgamaty mają szersze zastosowanie techniczne. Amalgamatu cynowego używano do wyrobu zwierciadeł.

Doświadczenie. Do probówki nalewamy trochę rtęci i dorzucamy odrobinę wiórków cynkowych, które za ogrzaniem mieszaniny rozpuszczają się z łatwością. Jeżeli po ostygnięciu amalgamatu pozostanie on płynnym, to dodajemy doń większą ilość cynku i znowu ogrzewamy. Po ostygnięciu amalgamat zestala się na masę krystaliczną.

Względem kwasów rtęć zachowuje się różnie: najłatwiej roztwarza się ona w mocnym kwasie azotowym, znacznie trudniej w siarkowym, prawie wcale w solnym. Wszystkie związki rtęci są trujące.

Związki rtęci.

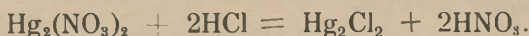
Znamy dwa szeregi związków rtęci: *rtęciawe* i *rtęciowe*. Związki rtęciawe zawierają dwuwartościową grupę Hg—, rtęciowe posiadają atom Hg <.



Azotan rtęciawy $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ powstaje przy roztwarzaniu rtęci w zimnym i niezbyt stężonym kwasie azotowym.

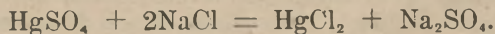
Azotan rtęciowy $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ powstaje przez utlenienie azotanu rtęciawego zapomocą kwasu azotowego, co osiąga się odrazu przez roztwarzanie rtęci w gorącym i stężonym kwasie azotowym.

Chlorek rtęciawy Hg_2Cl_2 albo kalomel, jest solą nierozpuszczalną w wodzie; tworzy się przez dodanie kwasu solnego lub chlorków do azotanu rtęciawego:



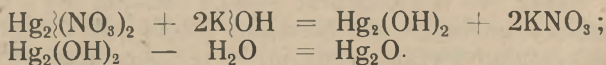
Sól ta znajduje zastosowanie w lecznictwie.

Chlorek rtęciowy HgCl_2 , albo sublimat, powstaje przy roztwarzaniu rtęci w wodzie królewskiej, lub tlenku rtęciowego w kwasie solnym. Technicznie sublimat bywa otrzymywany przez ogrzewanie siarczanu rtęciowego z solą kuchenną:

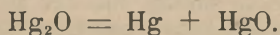


Wodne roztwory sublimatu bywają używane przy operacjach chirurgicznych.

Tlenek rtęciawy Hg_2O strąca się w postaci czarnego proszku przy działaniu wodorotlenków alkalicznych na rozpuszczalne sole rtęciawe. Widocznie powstaje on z wodorotlenku rtęciawego, który powinien tworzyć się pierwotnie przy działaniu alkaliów na sole rtęciawe:

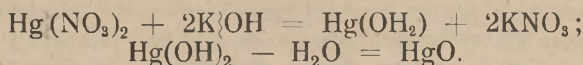


Tlenek rtęciawy jest nietrwały i za ogrzaniem rozkłada się na rtęć i tlenek rtęciowy:



Tlenek rtęciowy HgO tworzy się przy ogrzewaniu rtęci metalicznej w powietrzu w temp. 300°; ma on wówczas postać proszku czerwonego. Ten sam tlenek otrzymujemy przez działanie alkaliów na rozpuszczalne sole rtęciowe. Przebieg reakcji można sobie tłumaczyć

w ten sposób, że tlenek HgO powstaje z tworzącego się pierwotnie wodorotlenku, który ulega natychmiast rozkładowi:



Tlenek rtęciowy, otrzymany z soli przez działanie alkaliów, jest żółty; przy ogrzewaniu nabiera jednak barwy czerwonej, a w temperaturze wyższej z łatwością oddaje tlen (str. 34).

Siarczek rtęci HgS używa się w malarstwie jako cenna farba czerwona.

Związki soli rtęci z amonjakiem. Sole rtęciawe i rtęciowe tworzą z amonjakiem, związki złożone.

Doświadczenie. 5 gr. rtęci nalewamy na parowniczkę, dodajemy do niej roztwór 5 cm^3 stężonego (dymiącego) kwasu azotowego w 5 cm^3 wody i stawiamy naczynie w piecu, pod kapą, lub za oknem. Rtęć będzie się rozтворяła; ponieważ jednak użyliśmy kwasu rozcieńczonego i zimnego, więc otrzymamy w roztworze azotan rtęciawy $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, który po pewnym czasie wykrystalizuje się w postaci białych tabliczek. — 5 gr. rtęci roztwarzamy w kolbce w 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego na gorąco (pod kapą, lub w piecu!) w celu otrzymania azotanu rtęciowego $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Mając roztwory tych dwóch soli, rozcieńczamy je wodą i używamy do otrzymania wyżej wymienionych związków rtęciawych i rtęciowych. Doświadczenia należy wykonywać równolegle w celu porównania własności związków. Zaleca się otrzymanie z roztworu $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ związków: Hg_2O , Hg_2Cl_2 i Hg_2J_2 , a z roztworu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ związków: HgO , HgJ_2 , HgSO_4 .

Wreszcie, wkładamy czystą monetę miedzianą do roztworu $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i obserwujemy tworzenie się na jej powierzchni warstwy rtęci, wypieranej przez miedź.

S R E B R O. Ag (Argentum) 107,88.

Gęstość 10,5; p. top. 956°. Znane już w starożytności.

Występowanie i otrzymywanie. Srebro występuje w stanie rodzimym w znacznych ilościach, częściej wszakże w związku z siarką jako argentyt Ag_2S , z antymonem i siarką jako pirargiryt i inne, wreszcie z chlorem jako srebro rógowe AgCl . Ze srebra rógowego wolny metal otrzymujemy przez działanie żelaza, ołowiu lub rtęci; przeróbka zaś innych rud srebrowych na srebro metaliczne odbywa się w sposób rozmaity, zależny od składu rudy.

Najwięcej srebra dostarczają Meksyk i Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, poza tem srebro wydobywają w Australji, na Węgrzech, w Saksonji i na Syberji. Niegdyś wydobywano srebro i w Polsce, w okolicach Olkusza.

Własności. W stanie chemicznie czystym srebro jest stosunkowo miękkie; metal ten jest kowalny i ciągliwy: z 0,06 gr. srebra otrzymać można drut długości 125 metrów. Srebro topi się już w temp. 956°, w wyższej temp. ulatnia się, w temp. 1050° wrze, tworząc niebieską parę. Srebro jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Wobec tlenu i wodorotlenków alkalicznych, nawet w wysokiej temp., srebro zachowuje się obojętnie; kwas solny i rozcieńczony siarkowy

roztwarzają srebro nieznacznie, natomiast stężony kwas siarkowy, a zwłaszcza azotowy, działają na ten metal łatwo. Chlor, brom i jod łączą się ze srebrem już w zwykłej temp.; również i siarkowódór, który przy zetknięciu ze srebrem tworzy warstewkę siarczku srebrowego.

Czyste srebro używane bywa do wyrobu naczyń chemicznych, w których można ogrzewać i topić substancje alkaliczne. Poza tem dla swej miękkości szerszego zastosowania nie ma. Stopy srebra z innemi metalami, głównie z miedzią, służą do bicia monet, oraz do wyrobu przedmiotów ozdobnych i naczyń stołowych.

Związki srebra.

Srebro w związkach swych występuje jako metal jednwartościowy.

Azotan srebrowy, czyli lapis AgNO_3 , tworzy duże, bezbarwne kryształy, czerniejące w świetle w obecności substancyj organicznych; lapis powstaje przy roztwarzaniu srebra w kwasie azotowym.

Roztwory lapisu pozostawiają na skórze czarne plamy, powstające dzięki temu, że azotan, odtleniając się, osadza w tkankach srebro metaliczne, które skutkiem znacznego rozdrobnienia posiada barwę czarną. Azotan srebrowy stosuje się bardzo często w medycynie jako środek wypalający, skąd też powstała nazwa kamienia piekielnego (lapis infernalis). Sól ta jest trująca.

Chlorek srebrowy AgCl występuje w państwie mineralnem jako t. zw. srebro rогоwe. Chlorek srebrowy powstaje w postaci białego osadu, gdy do roztworu lapisu dodamy kwasu solnego lub jakiegś rozpuszczalnej soli tego kwasu. Chlorek srebrowy jest w wodzie nierozpuszczalny, roztwarza się w amonjaku. Wystawiony na działanie światła, zwłaszcza słonecznego, staje się początkowo fioletowy, wkońcu zaś czarny (skutkiem redukcji); na tej własności chlorku srebrowego opiera się jego zastosowanie w fotografii do wyrobu klisz, czułych na światło.

Bromek i jodek srebrowy AgBr i AgJ posiadają podobne własności. Są nierozpuszczalne w wodzie i kwasach; bromek rozpuszcza się w amonjaku. Względem światła sole te zachowują się podobnie, jak chlorek. Bromek srebra ma zastosowanie w fotografii.

Klisze fotograficzne. Chlorek, a zwłaszcza bromek srebra dla swej czułości na światło, a także na promienie pozafioletkowe, znalazły zastosowanie przy fabrykacji klisz fotograficznych. Szkło lub celulozoid pokrywają warstwą żelatyny z chlorkiem lub bromkiem srebra oraz dodatkiem ciał, które ujednastniają wrażliwość kliszy na różne barwy światła. Klisze należy przechowywać w ciemności. Zczasem klisze tracą swą wartość skutkiem rozkładu soli srebra. Sam proces fotografowania polega na tem, iż na kliszę, umieszczoną w osłoniętym aparacie fotograficznym, rzuca się przez soczewkę (obiektyw) obraz przedmiotu lub osoby. W miejscach oświetlonych rozpoczyna się niedostrzegalny dla oka rozkład soli srebra. Przez zanurzenie takiej kliszy do substancyj redukujących, czyli t. zw. wywoływaczy, rozkład ten przyspiesza się w tych miejscach, które były poddane działaniu promieni świetlnych. Ciemnienie kliszy występuje

najjaskrawiej w miejscach najmocniej oświetlonych, słabiej w mniej oświetlonych; wreszcie części kliszy, nie objęte działaniem promieni świetlnych, prawie zupełnie rozkładowi nie ulegają. Po wywołaniu klisze utrwała się przez płókanie w roztworze tiosiarczanu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), w którym rozpuszcza się pozostały chlorek i bromek srebra. Kliszę utrwaloną płóce się wodą, następnie suszy. Papier do kopjowania pokryty jest też warstwą żelatyny z bromkiem lub chlorkiem srebra.

Związki soli srebra z amonjakiem. Przez dolewanie amonjaku do rozpuszczalnych soli srebra strąca się tlenek srebra, który za dodaniem nadmiaru amonjaku rozpuszcza się znowu. Podobnie rozpuszcza się w amonjaku chlorek srebrowy. Pochodzi to stąd, że sole srebrowe tworzą z amonjakiem związki, zwane amino-srebrami. Ze związków tych można zapożyczyć ciała redukujących, jak aldehydy, np. cukier gronowy, wydzielając srebro metaliczne. Jeżeli reakcję powyższą przerobimy w kolbce starannie umytej, to srebro przywrze do ścianek, pokrywając je piękną błyszczącą warstewką. Sposób ten używa się przy srebrzeniu szkła.

Doświadczenie. Rozpuszczamy 1 gr. łapisa w 100 cm^3 wody, poczem w osobnych probówkach strącamy kolejno związki: AgCl , AgJ , AgBr , oraz badamy zachowanie się tych związków względem światła i amonjaku.

V. GRUPA GLINU.

Grupa glinu obejmuje przedewszystkiem następujące pierwiastki: aluminium (glin), gal, ind i tal. Metale te są dość odporne na działanie wody i tlenu atmosferycznego, roztwarzają się w kwasach, a także i alkaliach. Wodorotlenki ich $\text{Me}(\text{OH})_3$, nie są bardzo trwałe, gdyż tracą w temperaturze wyższej wodę, zamieniając się na tlenki; wodorotlenki te roztwarzają się w alkaliach dość łatwo (z wyjątkiem wodorotlenku talu), a więc ujawniają już poczęści charakter kwasowy. Następnie do grupy glinu zaliczamy też t. zw. metale ziem rzadkich, występujące w przyrodzie prawie zawsze razem w związkach analogicznych. Do metali ziem rzadkich należą: skand (Sc), itr (Y), lantan (La) i iterb (Yb).

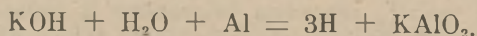
GLIN. AL 27,1.

Gęstość 2,6; punkt topnienia 700° . Otrzymany po raz pierwszy przez Wöhlera w roku 1827.

Występowanie i otrzymywanie. W stanie wolnym glin nie występuje w przyrodzie, w związku zaś z innymi pierwiastkami tworzy bardzo wiele rozpowszechnionych minerałów. Kryształy tlenku gliny Al_2O_3 znane są jako rubin, szafir lub korund. Glin wchodzi też w skład t. zw. szpineli, które należy uważać za sole kwasu HAlO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) czyli t. zw. *gliniany*, albo *aluminiany*. Najpospolitszym szpinelem jest szpinel magnezowy: $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$. Krzemian glinu tworzy glinę porcelanową (kaolin) oraz znajduje się w gli-

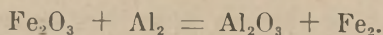
nie zwykłej, a łącznie z krzemianami innych metali stanowi istotną część składową licznych skał (granity, łupki i t. p.). Glin otrzymuje się przez elektrolizę kriolitu $3\text{NaFl}.\text{AlFl}_3$, znajdującego w znacznej ilości w Grenlandji.

Własności. Glin jest metalem o barwie srebrno-białej, silnym połysku metalicznym oraz pięknym dźwięku. Jest kowalny i ciągliwy i pod tym względem stoi narówni ze złotem i srebrem. Glin jest dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Pod względem chemicznym wyróżnia się, w stosunku do opisanych wyżej metali, większą odpornością: zarówno stężony, jak rozcieńczony kwas azotowy prawie nie nagryza glinu; podobnie zachowuje się metal ten względem rozcieńczonego kwasu siarkowego. Zato kwas solny albo ługi alkaliczne roztwarzają glin z łatwością, wydając przytem wodór. Przy działaniu ługów tworzy się *glinian* potasowy:



Doświadczenie. Do próbówki z 10% -owym ługiem sodowym lub potasowym wrzucamy trochę wiórków glinowych i słabo ogrzewamy. Następuje obfite wydzielanie się wodoru i glin przechodzi do roztworu w postaci wyżej wspomnianego glinianu.

W temperaturze zwykłej glin ujawnia do tlenu bardzo słabe powinowactwo, natomiast w temperaturze wyższej łączy się z tym pierwiastkiem tak energicznie, że odbiera go nawet innym ciałom. Na tej własności glinu opiera się zastosowanie drobnego pyłku glinowego do redukcji wielu tlenków metalicznych, na przykład:



Powyższa metoda odtlenienia, zw. metodą Goldschmidt'a, znajduje duże zastosowanie w technice, jako źródło bardzo wysokiej temperatury (aluminotermja).

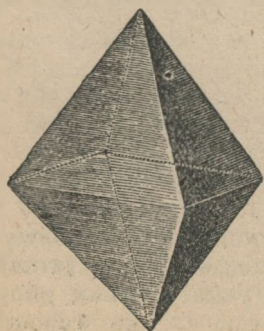
Doświadczenie. 5 gramów tlenku żelazowego Fe_2O_3 mieszamy z 4 gr. pyłku glinowego i mieszaninę umieszczamy na kawałku cegły. Następnie do masy tej wkładamy kilka kawałków drutu magnezowego i zapalamy je. Gdy ogień dojdzie do wierzchołka masy, rozżarza się ona natychmiast, wyrzucając snopy iskier.

We wszystkich swych związkach glin jest metalem trójwartościowym.

Związki glinu.

Trójtlenek glinowy Al_2O_3 , tworzy w stanie krystalicznym wspomniane wyżej kamienie drogocenne: szafir i rubin. Nieprzezroczysta odmiana, zawierająca domieszki żelaza, nosi nazwę korundu. Korund w postaci proszku ma zastosowanie w szlifierstwie i nosi nazwę szmerglu. Na drodze sztucznej trójtlenek glinowy otrzymać można przez prażenie $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Siarczan glinowy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, można otrzymać przez roztwarzanie tlenku glinowego w kwasie siarkowym. Kryształy tej soli po-



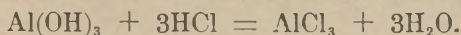
rys. 108.

siadają skład $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Siarczan glinowy łączy się z siarczanami metali alkalicznych na sole podwójne, zwane *alunami glinowymi* o wzorze ogólnym $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Najpospolitszym jest alun potasowo-glinowy $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, krystalizujący się w postaci ośmiościanów (rys. 108).

Przez działanie wodorotlenków na sole glinowe strąca się $\text{Al}(\text{OH})_3$ w postaci osadu galaretowatego:



Wodorotlenek glinowy posiada charakter dwoisty. Względem mocnych kwasów zachowuje się jako słaba zasada, na przykład:



Dlatego też sole glinowe w roztworach wodnych ujawniają reakcję kwaśną. Z drugiej strony względem mocnych zasad wodorotlenek glinowy zdradza charakter kwasowy:



Wzór KAlO_2 wskazuje, że wodorotlenek $\text{Al}(\text{OH})_3$ po utraceniu cząsteczki wody reaguje jako kwas HAlO_2 .

Krzemian glinu. Glina. Przy wietrzeniu skalenia, będącego jedną ze składowych części granitu, powstaje obok krzemionki i rozpuszczalnych krzemianów alkalicznych, wodny krzemian glinu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zwany gliną porcelanową albo kaolinem. Kaolin stanowi główną część składową gliny zwykłej, która oprócz niego zawiera jeszcze okrucy skalenia, kwarcu i wapienia, a od domieszki tlenków żelaza ma zabarwienie żółto-brązowe. Glina, zarobiona wodą, tworzy masę plastyczną, z której można formować najrozmaitsze przedmioty. Po wyschnięciu zachowują one trwale nadany im kształt (modelowanie w rzeźbiarstwie). Przedmioty z gliny dają się wypalać, przez co zyskują na trwałości; po wypaleniu są one porowate. Z gliny wypalają cegłę, rury (dreny), dachówkę, garnki, kafle, płytki na posadzki, z lepszych gatunków gliny wyrabiają fajans i majolikę, glina najczystsza (kaolin) po dodaniu skalenia i kwarcu używa się na porcelanę. Wyroby z gliny i kaolinu po wypaleniu są porowate (z wyjątkiem pewnych gatunków porcelany) i szorstkie; gdy chodzi o to, aby były gładkie i nie przepuszczały cieczy i gazów, pokrywają je szklistą polewą, którą niekiedy zabarwiają tlenkami żelaza, miedzi lub kobaltu. Polewę na pospolitych wyrobach garncarskich wytwarzają w sposób następujący. Do pieca, w którym odbywa się wypalanie, wrzucają sól kuchenną: pod wpływem parv wodnej w wysokiej temperaturze wydaje ona chlorowódor i wodorotlenek sodowy, który z gliną tworzy łatwiej topliwy krzemian glino-sodowy, zastygający na powierzchni w postaci szklistej powłoki. Wyroby fajansowe i porcelanowe pokrywają polewą z kwarcu i skalenia.

Przemysł wyrobów z gliny nosi nazwę *ceramicznego* (z greckiego *keramos* = glina garncarska).

VI. GRUPA ŻELAZA.

Do grupy żelaza należą następujące pierwiastki metaliczne: żelazo, chrom, mangan, nikiel i kobalt. Wszystkie te metale ujawniają wartościowość zmienną, wahającą się w granicach dość szerokich i sięgającą u manganu aż 7. Tlenki, odpowiadające niższym stopniom utlenienia (MeO i Me_2O_3), posiadają charakter tlenków zasadowych; pochodzące od nich wodorotlenki $\text{Me}(\text{OH})_2$ i $\text{Me}(\text{OH})_3$ mają własności zasad, ale słabych. Natomiast tlenki typu MeO_3 wszystkich metali, z wyjątkiem niklu i kobaltu, są tlenkami kwasowymi i mogą być uważane za bezwodniki odpowiednich kwasów.

ŻELAZO. Fe (Ferrum) 55,85.

Gęstość 7,88. Punkt topnienia koło 1600°.

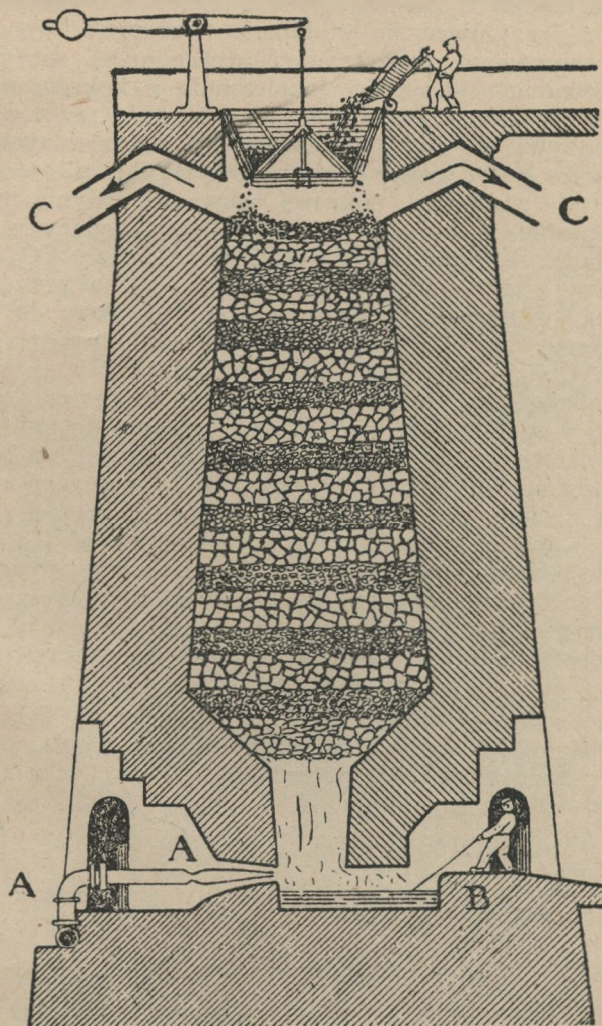
Występowanie. Żelazo występuje w przyrodzie w stanie wolnym jako żelazo rodzime dość rzadko: kawałki żelaza, znajduwane na ziemi, są przeważnie pochodzenia *kosmicznego*, to jest spadły na ziemię wraz z meteorytami. Wszakże i istnienie żelaza *tellurycznego*, t. j. pochodzenia ziemskiego, jest rzeczą pewną; trafia się ono najczęściej w lawach i bazaltach, a także na powierzchni ziemi w postaci dość dużych brył (na wyspie Disco koło Grenlandji). Zresztą żelazo występuje w przyrodzie w stanie związanym, w postaci t. zw. *rud żelaznych*. Tu należą przedewszystkiem: hematyt Fe_2O_3 , limonit $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, magnetyt Fe_3O_4 , piryt FeS_2 i syderyt FeCO_3 . Żelazo wchodzi też w skład czerwonego barwnika krwi (hemoglobina).

Otrzymywanie. Sposób otrzymywania żelaza polega na redukcji jego związków. W laboratorium redukcję tę uskutecznia się za pomocą wodoru, technika zaś posługuje się w tym celu węglem. Zapomocą węgla można odtlenić tylko rudy tlenowe i takie, które w temperaturze wyższej same rozpadają się na tlenki żelaza (np. FeCO_3 , $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), natomiast piryt należy wpierw przepalić wobec dostępu powietrza w celu otrzymania Fe_2O_3 i SO_2 .

Ponieważ rudy żelazne obok związków żelaza, wymienionych wyżej, zawierają jeszcze znaczne domieszki związków krzemowych, wapniowych, a często bardzo i glinowych oraz fosforowych, więc przy wydobywaniu żelaza używany bywa jeszcze t. zw. *topnik*, w postaci węglanu wapniowego lub magnezowego albo też krzemionki. Węglany wapniowy i magnezowy tworzą z krzemowem i fosforowem domieszkami rudy sole łatwo topliwe, które po stopnieniu wypływają nad żelazo. Krzemionkę dodają wówczas, gdy ruda zawiera domieszki wapniowe. Związki łatwo topliwe, utworzone przez topniki i domieszki ziemiste rudy żelaznej stanowią szlakę albo żużle.

Wytapianie żelaza odbywa się w t. zw. *wielkich piecach*. Piec ten ma znaczną wysokość, średnio 20—25 metrów. Wnętrze pieca tworzą jakby dwa pnie stożkowe złożone swemi szerszemi podstawami; niższy stożek przechodzi u dołu w słup walcowaty ustawiony na trzonie czyli podstawie całego pieca (rys. 109). Piec zbudowany

jest z cegły, wypalanej z najlepszej gliny ogniotrwałej (trudnotopliwej); materiał pieca musi opierać się przeciw działaniu wielkiego żaru, wpływom chemicznym, oraz potężnemu uciskowi olbrzymiego



rys. 109.

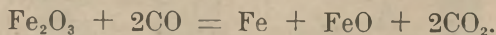
ciężaru. Piec ten opasują zwykle obęczami stalowymi. Puszczanie w ruch tego olbrzyma zwykle trwa od 2 do 3 tygodni i polega z początku na bezustannym paleniu węgla bądź koksu na rusztach ustawionych w dolnej części pieca; sam piec odgrywa w czasie takiego podgrzewania rolę wielkiego komina.

Gdy piec po pewnym czasie dostatecznie się rozgrzeje, zaczynają go zapierać warstwami koksu. Koks posiada zalety, jakich pozba-

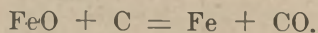
wiony jest zwykły węgiel: opiera się lepiej uciskowi warstw nad nim położonych, przepuszcza łatwiej gazy, biegnące z warstw niższych, oraz daje większy żar.

Dla podtrzymania procesu palenia przez odpowiednie otwory t. zw. dysze A, znajdujące się w dolnej części pieca, wpędzają strumienie silnie ogrzanego powietrza. Teraz dodawać zaczynają stopniowo rudę i kamień wapienny jako topnik z koksem naprzemiennie. Gdy piec jest w normalnym biegu, to wrzucanie rudy z topnikiem oraz koksu odbywa się zwykle w odstępach półgodzinnych, a dokonuje się zawsze przez górny wylot pieca. Wylot pieca, albo gardziel, jest stale zasłonięty, pokrywa usuwa się jedynie przy każdorazowym ładowaniu. Zauważmy jednak, że azot, będący w powietrzu wpędzonym do pieca, oraz powstające w piecu gazy CO_2 i CO , muszą mieć wolny odpływ z pieca. Dlatego to tuż u górnego wylotu pieca znajdują się rury C, odprowadzające owe gazy do odrębnych pieców - podgrzewaczy. W podgrzewaczach tych wspomniane gazy obiegają pomiędzy rozstawionymi cegłami i zostawiają tu swe ciepło; gdy przez podgrzewacz przepędzamy czyste powietrze, to zabierze ono ciepło od rozpalonych cegieł i tak ogrzane dostanie się przez dysze do wielkiego pieca. Zbierający się w dolnej części pieca B (w słupie) stopiony surowiec wypuszcza się co pewien czas (2—3 godzin) przez przebitą chwilowo otwór. Zapomocą rynien i kanałów, wyrobionych w piasku, surowiec spływa do odpowiednich form, znanych u nas najpowszechniej pod nazwą gęsi. Żużel, tworzący płynną warstwę nad surowcem, wypuszczają też w miarę nagromadzenia się. Piec wielki czynny jest bez przerwy od 4—6 lat, niekiedy do 10 lat; po takiej kampanji należy go poddać gruntownym poprawkom. Ogólny widok pieca wielkiego podaje rys. 110.

W piecu spala się w warstwie niższej koks na CO_2 , skutkiem czego zawartość pieca się rozgrzewa. Dwutlenek węgla, przechodząc przez warstwy rozpalonego koksu, redukuje się na CO , a ten dopiero oddlenia w znacznej mierze rudę:



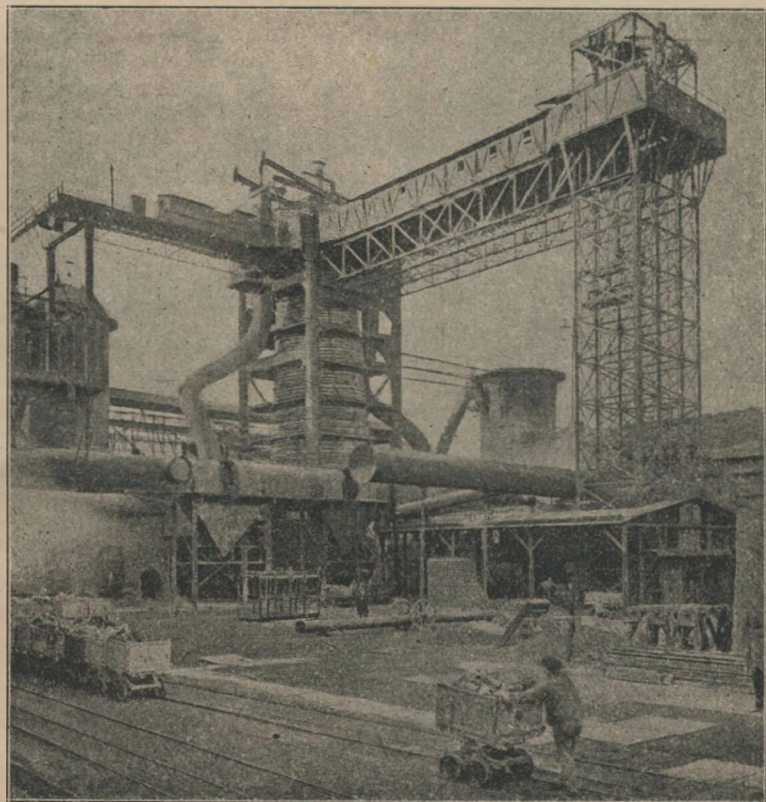
Dopiero węgiel kończy redukcję:



Ponieważ w wielkim piecu żelazo powstaje w obecności nadmiaru węgla, więc nie mamy tu żelaza czystego, lecz ze znaczną domieszką węgla. Jest to surowiec, który dopiero później przerabiają na różne gatunki żelaza i stali. Surowiec zawiera węgiel rozpuszczony i węgliki żelaza, poza tem fosfor, krzem, siarkę, czasem arsen. Wszystkie te ciała czynią surowiec twardym i kruchym, a więc nie do wszystkich celów przydatnym. Główne zastosowanie surowiec znajduje jako materiał na odlewy, np. naczyńia kuchenne, zlewy, rury kanalizacyjne, drzwiczki do pieców i t. p.

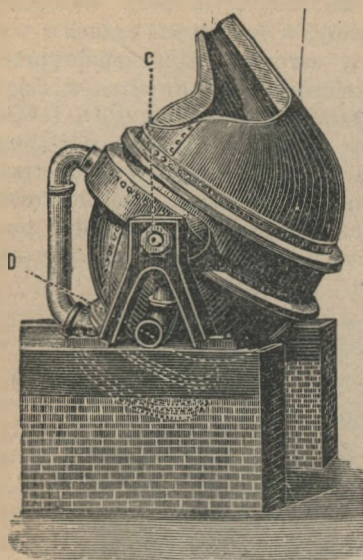
Przerabianie surowca na inne gatunki żelaza technika wykonywa według sposobu Bessemera. Polega on na tem, że do aparatu, zwanego

konwertorem i mającego postać gruszki żelaznej (rys. 111), wyłożonej wewnątrz grubą warstwą, składającą się z gliny, w innych zaś razach z wypalonego dolomitu, wpuszcza się roztopiony surowiec, a następnie przez rury, wchodzące przez dno konwertora, wdmuchuje się powietrze w ciągu 15—20 minut. Skutkiem tego Si, P i C spalają się na SiO_2 , P_2O_5 i CO_2 . Następnie do roztopionego żelaza czystego dodaje się pewną określoną ilość żelaza o wiadomej zawartości węgla i przetapia razem w celu otrzymania tego lub innego gatunku żelaza kowalnego lub stali. Sposób Bessemera pozwala na całkowite usunięcie z żelaza fosforu i krzemu, gdyż produkty spalania tych dwóch ciał P_2O_5 i SiO_2 wiążą się w miarę powsta-



rys. 110. Wielki piec.

wania z wapniem i magnezem na fosforan i krzemian i usuwają się z roztopionej masy jako żużle. Tworzące się w ten sposób żużle (t. zw. żużel Thomasa) mają bardzo ważne zastosowanie jako doskonały nawóz fosforowy (mączka Thomasa). Na rys. 112 widzimy wnętrze t. zw. bessemerni, w której w sposób powyższy przerabiają surowiec.



rys. 111.

Żelazo miękkie, zw. *kowalnym*, zawiera nie więcej, jak 0,5%, węgla. Przy ogrzewaniu staje się plastycznym, topi się koło 1500°. Żelazo kowalne daje się łatwo spawać, t. j. dwa kawałki, rozżarzone do białości (1300°) i zetknięte, łączą się pod uderzeniami młota w jeden. Ten rodzaj żelaza używa się do wyrobu gwoździ, podków, zamków, okuć drzwi i okien, blachy i tym podobnych.

Stal posiada od 0,5 do 1,5% węgla, różni się od żelaza większą twardością i wytrzymałością. Topi się koło 1300°. Ogrzana do czerwoności i szybko ostudzona przez zanurzenie do wody lub oliwy, stal nabiera znacznej twardości, *hartuje* się.

Stal nadaje się do wyrobu narzędzi ostrych, sprężyn, resorów, magnesów i t. d.

Do stali dodają też mangan, wolfram, -chrom, nikiel i inne metale

w niewielkich ilościach w celu polepszenia jej własności w różnych kierunkach.

Własności żelaza. Żelazo chemicznie czyste, np. otrzymane na drodze elektrolizy, posiada jasny kolor, ma gęstość 7,88, topi się dopiero około 1600° i jest łatwo kowalne. W atmosferze powietrza suchego żelazo zachowuje dość długo swój połysk, ale w powietrzu wilgotnem rdzewieje szybko, pokrywając się warstwą wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (p. związki żelaza). W celu uchronienia żelaza od rdzewienia powlekają je warstwą cyny lub cynkiem. W mocniejszych kwasach żelazo roztwarza się dość łatwo, tworząc odpowiednie sole.

Związki żelaza.

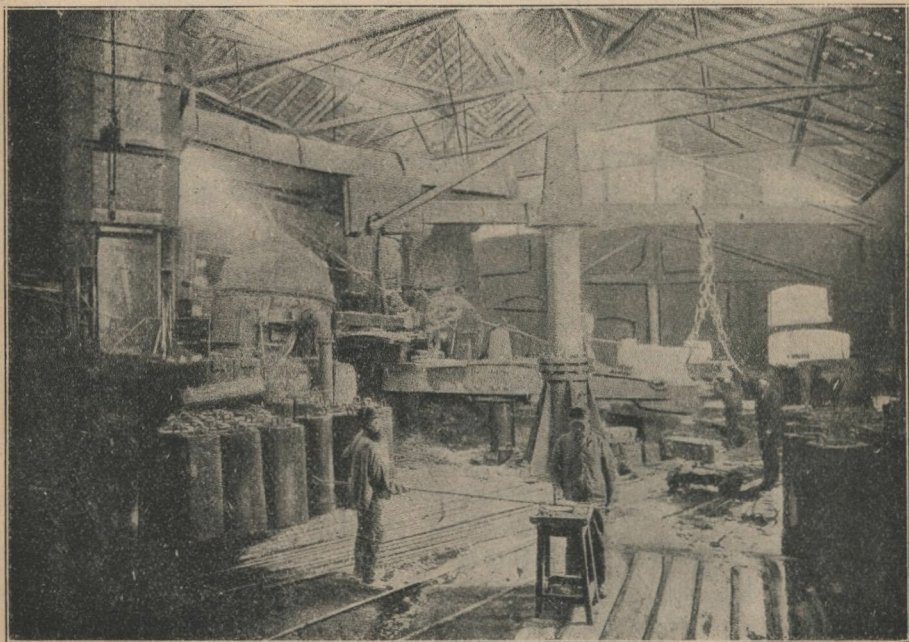
W związkach swych żelazo występuje przeważnie jako metal dwuwartościowy i trójwartościowy, rzadziej jako pierwiastek sześciowartościowy. Odpowiednio do tego odróżniamy związki *żelazawe*, *żelazowe* i sole kwasu *żelazowego*.

Kwaśny węglan żelazawy $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ oraz siarczan żelazawy wchodzi w skład wód mineralnych żelazistych (Spaa, Francensbad, Kudawa), stosowanych przeciw anemji.

Związki żelazawe. Śród związków żelazawych na uwagę zasługują: *chlorek żelazawy* FeCl_2 i *siarczan żelazawy* FeSO_4 , które powstają przez roztwarzanie żelaza w odpowiednich kwasach.

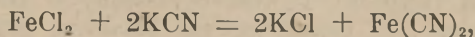
Związki żelazowe powstają ze związków żelazowych przez ich utlenienie zapomocą kwasu azotowego, wody chlorowej, a nawet tlenu powietrza. Śród związków żelazowych wymieniamy *chlorek żelazowy* FeCl_3 i *siarczan żelazowy* $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Ten ostatni wiąże się z siarcza-

nami alkalicznymi na *aluny żelazowe*, np. alun żelazowo-potasowy $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Z soli żelazowych alkalja strącają *wodorotlenek żelazowy* $Fe(OH)_3$, który przez prażenie zamienia się na *tlenek żelazowy* Fe_2O_3 , mający postać proszku czerwono-brązowego i używany często jako farba ciemno-czerwona.

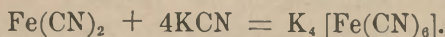


rys. 112. Bessemernia.

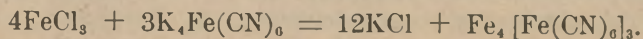
Odczynnik na jony Fe^{+++} . Gdy do soli żelazowych dodamy cyjanku potasu, to powstanie brunatny cyjanek żelazawy:



który rozpuszcza się w nadmiarze cyjanku potasu i daje żelazo-cyjanek potasu:

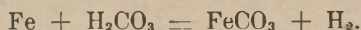


Sól ta tworzy duże żółte kryształy, stąd jej nazwa *soli żółtej*; jej roztwór wodny nie zawiera jonów Fe^{++} , lecz jony K^+ i jony złożone $Fe(CN)_6^{4-}$. Sól żółta jest odczynnikiem na jony żelazowe Fe^{+++} , w obecności soli żelazowych strąca niebieski barwnik, pospolicie zwany *blekitem pruskim* albo *berlińskim*.

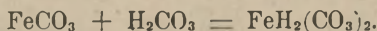


Rdzewienie żelaza odbywa się, jak wiadomo, w wilgotnem powietrzu lub w wodzie, ale przy dostępie powietrza. Zachodzą tu nastę-

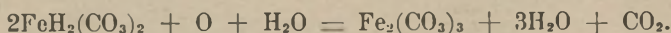
pujące procesy. Dwutlenek węgla, znajdujący się zawsze w powietrzu, tworzy z wodą kwas H_2CO_3 , w którym powoli roztwarza się żelazo według równania:



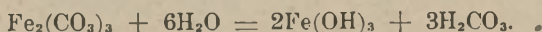
Węglan żelazawy FeCO_3 jest nierozpuszczalny w wodzie, łączy się on jednak z cząsteczką kwasu węglowego i daje sól kwaśną, w wodzie rozpuszczalną:



Otóż ten właśnie kwaśny węglan żelazawy utlenia się (tlenem powietrza) na węglan żelazowy:



Węglan żelazowy ulega hydrolizie:



Ostatecznie powstaje wodorotlenek żelazowy; on to stanowi rdzę. Uwolniony kwas węglowy działa na nowe porcje żelaza i t. d. Widoczną jest rzeczą, że niewielka ilość CO_2 w wodzie wystarcza do przemiany znacznych ilości żelaza na rdzę, byleby tylko wystarczającym był dopływ powietrza. Ponieważ rdza nigdy ściśle nie przylega, lecz łuszczy się, więc tem się tłumaczy, że nawet grube przedmioty żelazne mogą być przez rdzę całkowicie zniszczone.

CHROM. Cr 52.

Gęstość 6,8; p. top. leży około temp. łuku elektrycznego (3000°).

Wykryty przez Vauquelin'a w r. 1797.

Występowanie. Chrom znajduje się w przyrodzie najobficiej w postaci żelaziaka chromowego (chromitu) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, oraz jako czerwona ruda ołowiana (krokoit) PbCrO_4 .

Własności. Chrom jest metalem o barwie szaro-stalowej, topi się dopiero w piecu elektrycznym lub w płomieniu gazu piorunującego i posiada znaczną twardość. Chrom, ogrzewany w powietrzu, utlenia się powoli, w tlenie zaś płonie żywym blaskiem, wyrzucając iskry; roztwarza się w kwasie solnym i siarkowym, wydzielając wodór, natomiast kwas azotowy, nawet gorący, na chrom nie działa. Chrom metaliczny znajduje zastosowanie w technice w postaci stopów, zwłaszcza z żelazem; dzięki chromowi stal np. zyskuje na twardości i przybiera układ wzorzysty.

Związki chromu.

W związkach swych chrom występuje jako pierwiastek dwu-, trój- i sześciowartościowy.

Związki chromu dwuwartościowego są bardzo nietrwałe i utleniają się łatwo na związki chromu trójwartościowego. Śród związków chromu trójwartościowego na uwagę zasługuje siarczan chromowy $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, który z siarczanami alkalicznymi tworzy

aluny chromowe, np. $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Sole chromu trójwartościowego są zielone, lub mają ten odcień.

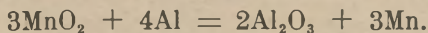
Związki kwasu chromowego pochodzą od trójtlenku CrO_3 , mającego postać igiełek ciemno-czerwonych. Związek ten może uchodzić za bezwodnik kwasów: chromowego H_2CrO_4 i dwuchromowego $H_2Cr_2O_7$, które istnieją tylko w roztworach wodnych. Natomiast znane są ich sole: *chromiany*, np. K_2CrO_4 , analogiczne do siarczanów, i *dwuchromiany*, np. $K_2Cr_2O_7$. Wszystkie związki, pochodzące od trójtlenku CrO_3 , zarówno jak i sam ten związek, są koloru żółtego lub pomarańczowego i posiadają wybitne własności utleniające. Oddając tlen, zamieniają się na sole chromowe; procesowi temu towarzyszy zmiana barwy.

Doświadczenie. Na porcelanową parowniczkę kładziemy trochę wysuszonego trójtlenku chromowego i dodajemy doń po kropli alkoholu, nie zawierającego wody. Utlenienie odbywa się tak szybko, że alkohol zapala się najczęściej. Jeżeli zaś dodawać będziemy alkohol wodny, to zauważymy tylko znaczne podniesienie się temperatury oraz zmianę barwy.

M A N G A N. Mn 54,93.

Cieź. wł. 7,5; p. topn. 1245°.

Występowanie i otrzymywanie. Rudy manganowe należą do minerałów dość rozpowszechnionych; najważniejsze z nich są: braunsztyt MnO_2 , hausmanit Mn_3O_4 i szpat manganowy $MnCO_3$. Z tlenków najłatwiej można otrzymać mangan wolny według metody Goldschmidta przez redukcję ich zapomocą glinu:



Mangan sam nie znajduje szerszego zastosowania, bywa używany jednak wraz z innymi metalami do wyrobu bardzo cennych stopów. Domieszany do stali nadaje jej twardość.

Własności. Mangan jest metalem szarawo-białym, jest bardzo twardy, lecz kruchy. W powietrzu mangan ulega utlenieniu. Roztworząc się w kwasach, mangan daje odpowiednie sole metalu dwuwartościowego.

Związki manganu.

W związkach swych mangan ujawnia wartościowość zmienną, występując jako pierwiastek dwu-, trój-, cztero-, sześci- i siedmiowartościowy. Charakter tych związków jest ściśle zależny od wartościowości manganu. Mangan dwu- i trójwartościowy posiada charakter metalu, mangan sześci- i siedmiowartościowy ujawnia własności metaloidu.

Sole manganu. Śród soli manganu najtrwalsze są sole *manganowe*, odpowiadające tlenkowi manganawemu MnO , a więc złożone według typu MnR_2 , gdzie R oznacza jednowartościową resztę kwasową. Sole te posiadają przeważnie zabarwienie różowe i są podobne

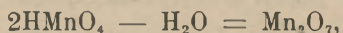
do soli żelaza dwuwartościowego; *chlorek* MnCl_2 i *siarczan* MnSO_4 rozpuszczają się łatwo w wodzie.

Sole *manganowe*, odpowiadające tlenkowi Mn_2O_3 , są niezbyt liczne i nietrwałe.

Kwasy manganu. Od tlenków manganu, nieznanego MnO_3 i znanego Mn_2O_7 , pochodzą dwa kwasy: *manganowy* H_2MnO_4 i *nadmanganowy* HMnO_4 , niewyosobnione w stanie wolnym, lecz znane w postaci soli, *manganianów*, których wodne roztwory posiadają barwę zieloną, i *nadmanganianów*, których wodne roztwory są zabarwione na kolor malinowo-czerwony. Przez utlenienie manganiany przechodzą łatwo w nadmanganiany, wśród których na uwagę zasługuje *nadmanganian potasowy* KMnO_4 , używany często jako znakomity środek utleniający.

Doświadczenie. Do roztworu KMnO_4 dodajemy kwasu siarkawego i obserwujemy redukcję tej soli. Zamiast kwasu siarkawego można użyć kwasu szczawiowego; w tym jednak wypadku do mieszaniny należy dodać kwasu siarkowego i ogrzać ją.

Jeżeli na suchą sól KMnO_4 nalejemy stężonego kwasu siarkowego, to wytworzy się *bezwodnik kwasu nadmanganowego*:



który ma postać gęstej cieczy ciemno-zielonej. Związek ten jest bardzo nietrwały, rozkłada się łatwo, wydzielając tlen w postaci ozonu. Tem się tłumaczy jego ogromna zdolność utleniająca. Alkohol, eter, gaz świetlny i wiele innych ciał palnych przy zetknięciu z Mn_2O_7 zapalają się płomieniem.

Doświadczenie. Na małą parowniczkę nasypujemy 1 gr. tłuczonego nadmanganianu potasowego i nalewamy nań koło $\frac{1}{2}$ cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Po chwili wypływa na powierzchnię olej ciemno-zielony. Obok kładziemy małe kawałki papieru, zwilżone spirytusem, eterem, benzyną i terpentyną. Następnie maczamy laseczkę szklaną w oleju i przez dotknięcie nią tych papierków zapalamy je bardzo łatwo.

NIKIEL. Ni 58,68.

Gęstość 8,9; punkt topnienia 1460° . Wykryty w r. 1751.

Występowanie i otrzymywanie. W stanie wolnym nikiel występuje tylko w meteorach, jest to więc nikiel pochodzenia kosmicznego. Wszystkie zaś nikiel telluryczny, t. j. pochodzenia ziemskiego, znajduje się w związku z siarką i arsenem w kilku minerałach, np. błyszcz niklowy NiAsS . Najważniejszą rudą jest obecnie garnieryt $(\text{NiMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, występujący w wielkich ilościach w Nowej Kaledonji. Z rud tych można otrzymać nikiel przez przepalenie i redukcję zapomocą węgla.

Własności. Nikiel jest metalem srebrzysto-białym, błyszczącym i ciągliwym, daje się walcować na blachę i wyciągać na druty. Nikiel nie utlenia się ani w powietrzu suchem, ani wilgotnem, i wogóle posiada mniejsze powinowactwo do tlenu, niż żelazo, to też bywa używany do powlekania metali mniej odpornych. W kwasie solnym

i siarkowym metal ten rozтворя się trudno, w azotowym łatwo. Niklu używają do wyrobu naczyń kuchennych, do bicia drobnej monety i do niklowania. Prócz tego ma duże zastosowanie w stopach z innymi metalami, np. nowe srebro (argentan).

W solach nikiel jest dwuwartościowy, np. NiSO_4 lub NiCl_2 . Sole niklu posiadają barwę zieloną, zwłaszcza w roztworach; są trujące.

K O B A L T. Co 58,97.

Gęstość 8,5; punkt topnienia 1490° . Wykryty w r. 1733.

Występowanie. Kobalt występuje w niewielkich ilościach w stanie wolnym w meteorytach, przeważna część jego znajduje się w postaci związków z arsenem i siarką, np. kobałtyn.

Własności. Kobalt jest metalem stalowo-sinym o odcieniu różowym i mocnym połysku. Metal ten na powietrzu w temperaturze zwykłej nie ulega zmianie, w wyższej zaś utlenia się, dając nawet płomień. Kwasy rozтворяją go dość łatwo, trudniej jednak, niż żelazo. Pod względem chemicznym kobalt jest bardzo podobny do niklu. Związki kobałtu używane są do wyrobu farb mineralnych, np. smalty (krzemian kobałtu), do barwienia szkła, porcelany i fajansu.

VII. GRUPA CYNY.

Grupę cyny tworzą następujące metale: cyna, ołów, tytan, cyrkon, cer i tor. Pierwiastki te są dość odporne na działanie czynników atmosferycznych (cyna pod tym względem stanowicby mogła przejście do metali szlachetnych). Wodorotlenki niższych tlenków (typu MeO) są stosunkowo nietrwałe i ujawniają słabe własności zasadowe; wyższe zaś tlenki (typu MeO_2) posiadają już charakter bardziej kwasowy (z wyjątkiem toru i ceru). Co się tyczy wartościowości, to metale grupy cyny są bądź dwu-, bądź czterowartościowe, cer zaś bywa też trójwartościowy.

C Y N A. Sn (Stannum) 119.

Gęstość 7,3; punkt topnienia 232° ; punkt wrzenia koło 1700° . Jeden z najdawniej znanych metali: już Fenicjanie wywozili cynę z wysp Brytańskich.

Występowanie i otrzymywanie. Jedyną rudą cynową jest kasyteryt SnO_2 . Największe kopalnie tej rudy są w Anglii (Cornwall), na półwyspie Malakka oraz na wyspach Banka i Billiton. Przeróbka kasyterytu na cynę jest w zasadzie bardzo prosta: przez redukcję zapomocą węgla można otrzymać metal wolny.

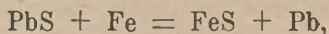
Własności. Cyna istnieje w dwóch odmianach alotropowych (analogja do węgla i krzemu), z których jedna ma postać metalu srebrzysto-białego, miękkiego i łatwo topliwego, posiadającego gęstość 7,3 i używanego powszechnie do cynowania blachy żelaznej, pobielenia

naczyń miedzianych oraz t. p. celów; druga zaś jest proszkiem szarym, o gęstości 5,8, nie posiadającym żadnego znaczenia praktycznego. Cyna jest ciągliwa i już w temperaturze zwykłej daje się walcować na cieniutkie blaszki, zw. *cynfolią*. Względem wody, tlenu powietrza i rozcieńczonych kwasów cyna zachowuje się dość odpornie, ale pod wpływem stężonych kwasów i ługów ulega następującym zmianom: kwas solny rozтворя cynę, dając z nią *chlorek cynawy* SnCl_2 , kwas azotowy utlenia ją na *kwas metacynowy* H_2SnO_3 , analogiczny do H_2SiO_3 , lub H_2CO_3 , a stężony ług potasowy daje *cynian potasowy* K_2SnO_3 , (anal. K_2CO_3). Metale mniej szlachetne, np. cynk, wypierają z łatwością cynę z jej soli rozpuszczalnych.

OŁÓW. Pb (Plumbum) 207,1.

Gęstość 11,3; p. topnienia 326° , p. wrzenia 1600° . Ołów należy do najdawniej znanych metali. (Rzymianie używali rur ołowianych do wodociągów).

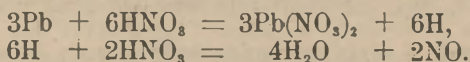
Występowanie i otrzymywanie ołowiu. Metal ten najczęściej znajduje się w przyrodzie w związku z siarką jako błyszczący ołowi (galena) PbS . Mineral ten występuje u nas w Kieleckiem. Z rudy tej ołów otrzymujemy albo przez stapianie z żelazem:



albo przez prażenie w piecach wobec znacznego dostępu powietrza.

Poza tem znane są minerały, zawierające ołów: ceruzyt, albo biała ruda ołowiana PbCO_3 , anglezyt PbSO_4 i krokait PbCrO_4 .

Własności ołowiu. Ołów posiada barwę jasno-siwą, jest bardzo miękki, daje się giąć i wyciągać, nie odznacza się jednak wytrzymałością. Świeży przekrój ołowiu jest błyszczący, w powietrzu zaś skutkiem utlenienia traci bardzo prędko połysk, pokrywając się cienką warstewką tlenku, która go chroni od dalszej zmiany. — Kwasy rozcieńczone solny i siarkowy nagryzają ołów, lecz tworzący się przytem chlorek i siarczan ołowiu chronią również metal od dalszego działania, i dlatego do robót z temi kwasami w technice używa się najczęściej naczyń ołowianych (str. 104). Kwas octowy również rozтворя ołów, dając octan ołowiu (t. zw. *cukier ołowiaowy*), sól, będącą, podobnie jak wiele innych związków ołowinych, silną trucizną. Z tego względu ołów nie nadaje się do wyrobu naczyń kuchennych. Ołów rozтворя się najłatwiej w niezbyt stężonym kwasie azotowym, dając azotan ołowiowy i powodując powstawanie NO:



Związki ołowiu.

Ołów zachowuje się jako pierwiastek dwu- i czterowartościowy, tworząc związki: pochodzące od tlenku ołowiu PbO i od dwutlenku PbO_2 . W tych ostatnich ołów ujawnia słaby charakter metaloidowy. Wogóle zaś związki ołowiu są analogiczne do związków cyny.

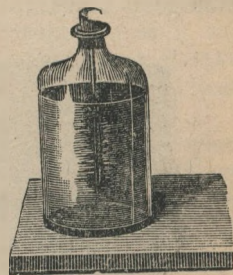
Tlenek ołowiu PbO powstaje przez stopienie i ogrzewanie ołowiu w powietrzu, albo przez ostrożne prażenie azotanu lub węglanu ołowiu. Jest to proszek czerwono-żółty, nierozpuszczalny w wodzie, lecz rozpuszczający się łatwo w kwasie azotowym lub octowym. Związek ten znajduje się w handlu jako glejta i używa się do wyrobu farb.

Dwutlenek ołowiu PbO_2 , zwany też nadtlentkiem ołowiu, powstaje w wielu wypadkach przy utlenianiu tlenków ołowiu. Najłatwiej można go otrzymać z minji (patrz niżej). Dwutlenek ten, podobnie jak SiO_2 , może być uważany za bezwodnik kwasowy.

Czerwony tlenek ołowiowy, albo minja Pb_3O_4 . Przez ogrzewanie tlenku ołowiu przez czas dłuższy powstaje z niego czerwony tlenek o składzie Pb_3O_4 , zwany *minją* i używany jako farba czerwona.

Sole ołowiu są związkami ołowiu dwuwartościowego. Śród nich najłatwiej rozpuszczalnym w wodzie jest *azotan ołowiu* $Pb(NO_3)_2$, powstający przy roztwarzaniu ołowiu lub tlenku ołowiu w kwasie azotowym. Inne sole i związki ołowiu, np. *chlorek* $PbCl_2$, *siarczan* $PbSO_4$, *węglan* $PbCO_3$, *siarczek* PbS , *wodorotlenek* $Pb(OH)_2$ i t. p., które można otrzymać na drodze podwójnej wymiany, są trudno rozpuszczalne ($PbCl_2$) lub zupełnie nierozpuszczalne w wodzie ($PbCO_3$, $PbSO_4$, PbS). Dodać wszakże musimy, że chlorek ołowiu rozpuszcza się dość łatwo w wodzie gorącej.

Doświadczenie. Roztworzymy 3 gr. ołowiu w 25 cm^3 stężonego kwasu azotowego, rozcieńczonego 6 cm^3 wody, mieszaninę ogrzewamy w celu przyspieszenia reakcji. Roztwór rozcieńczamy wodą i otrzymujemy w oddzielnych porcjach: $Pb(OH)_2$, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $PbCO_3$. Pozostałość zaś wlewamy do butelki i wkładamy do niej kawałek cynku. Cynk, jako metal mniej szlachetny, niż ołów, będzie go wypierał z roztworu, skutkiem czego na laseczce cynku osiądzie promienista i rozgałęziona masa wolnego ołowiu (rys. 113).



rys. 113.

VIII. GRUPA METALI SZLACHETNYCH.

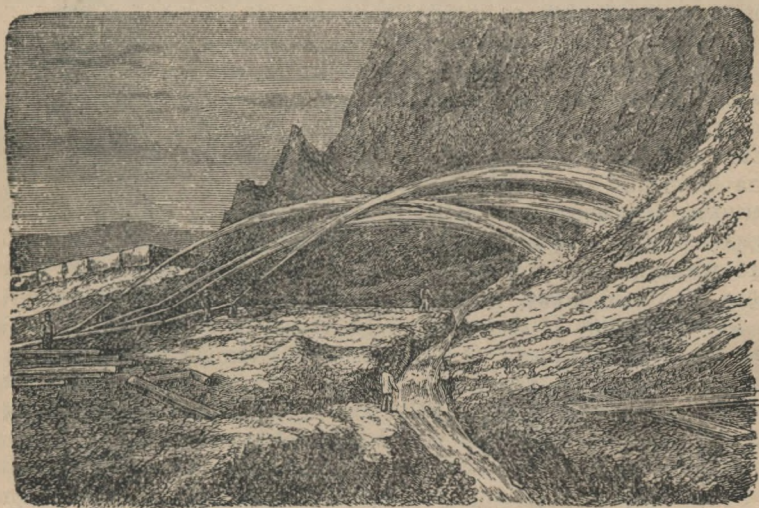
Metale szlachetne złoto i platyna posiadają piękny połysk, dużą gęstość, bardzo nieznaczne ciepło właściwe, ogromną kowalność, a wreszcie wielką odporność na wpływy chemiczne. Podobne cechy w sposób mniej lub więcej wyraźny zaznaczają się u kilku jeszcze pierwiastków metalicznych, które zazwyczaj towarzyszą platynie; są to iryd, pallad, rod, osm i ruten.

ZŁOTO. Au (Aurum) 197,2.

Gęstość 19,3; punkt topnienia 1064° . Znalezione w zamierzchłej przeszłości.

Występowanie i otrzymywanie. Złoto występuje w przyrodzie zazwyczaj w stanie wolnym, przeważnie obok kwarcu, choć w ilościach

bardzo nieznacznych. Ze skał kwarcowych złoto dostaje się do mas narzutowych, stacza się do wód rzecznych, miesza z piaskiem, a dzięki swej ogromnej spajalności, zbija się w większe bryłki, opadające na dno już na stokach tych gór, z których powstało. Ponieważ zaś potoki górskie unoszą główną masę wietrzejącej skały w miejsca bardzo odległe, więc pewne ilości złota mogą odbywać i tę dalszą drogę, osadzając się w końcu gdzieś w dolnym biegu rzeki w stanie drobnych ziarn i pyłu wśród piasku „złotodajnego“. Miejsca takie tworzyły w najdawniejszych czasach jedyne źródła złota, które wypłókiwano zapomocą wody, oddzielającej piasek od złota. W krajach o starszej kulturze podobne pokłady złota zostały wyczerpane; widzimy tam nad brzegami rzek jedynie nasypy ze żwiru i piasku, świadczące o tem, iż niegdyś wypłókiwano z nich złoto (np. na Śląsku w okolicach Lignicy, Złotogóry i in.).



rys. 114.

W pewnych okolicach, jak np. w Kalifornji, wypłókiwanie piasku złotodajnego odbywało się do niedawna zapomocą silnego strumienia wody, jak to wskazuje załączony rysunek 114. Sposób ten wszakże został zaniechany, jest zaś w użyciu sposób „amalgamacyjny“, oparty na ługowaniu złota zapomocą rtęci, oraz sposób cyjankowy, według którego piasek złotodajny lub pokruszony mineral, zawierający ten metal, traktuje się roztworem cyjanku potasu ($0,1-0,01\%$), w którym złoto roztwarza się w obecności tlenu powietrza $[(KAu(CN)_2)]$. Następnie z roztworu otrzymuje się czyste złoto przez elektrolizę.

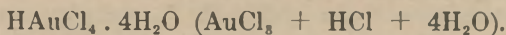
Złoto, jako metal cenny, służy do wybijania monet i wyrobu przedmiotów ozdobnych. W stanie zupełnie czystym używa się wszakże rzadko, gdyż jest zbyt miękkie (prawie jak ołów); najlepiej zaś nadają się do celów powyższych stopy złota z miedzią lub srebrem.

Własności. Złoto posiada charakterystyczną barwę żółtą i wspinały połysk; jest wybitnie kowalne. Można je walcować na tak cienkie blaszki, iż 10.000 ich tworzy warstewkę, zaledwie na jeden milimetr grubą. Blaszki te są półprzezroczyste i wydają się zielone w świetle przechodzącem. Złoto wyciąga się wreszcie na takie druciki, iż najcieńszy z nich, długości 146 metrów, waży zaledwie 0,06 gr.

Pod względem chemicznym złoto wciela cechy typowe metali szlachetnych. Kwasy nań nie działają; ulega ono roztwarzaniu tylko przez wodę chlorową, wodę królewską, a także cyjanek potasowy wobec tlenu powietrza. Wszystkie związki złota są nietrwałe i łatwo wydzielają je w postaci metalicznej.

Złoto w roztworach ustępuje swego miejsca bardzo wielu metalom; np. żelazu, cynkowi, miedzi i t. d., samo zaś nie wypiera z roztworu innych metali. Jeżeli, np., na złotym przedmiocie umieścimy kroplę łapisu AgNO_3 , to nie zauważymy żadnej zmiany; jeżeli zaś taką samą kroplę umieścimy na jakimś stopie lub metalu mniej szlachetnym, to metal ten wyprze srebro, które pokryje go w tem miejscu ciemną plamą.

Związki złota. W związkach swych złoto występuje jako pierwiastek jedno- lub trójwartościowy. Z chlorem złoto łączy się w temperaturze wyższej, dając chlorek złotowy AuCl_3 . Jest to masa krystaliczna, rozpylająca się w wilgoci powietrza. Chlorek złotowy powstaje również przy roztwarzaniu złota w wodzie królewskiej, lecz tylko jako produkt pierwotny, gdyż po wyparowaniu roztworu w obecności HCl otrzymujemy kryształ w postaci igiełek o składzie:



Jest to *kwask chlorozłotowy* — najpospolitszy preparat złota, w handlu mylnie zwany chlorkiem złota. Związek ten ma zastosowanie w fotografii. Polega ono na tem, że papier fotograficzny z utrwalonym obrazem zanurza się do rozcieńczonego roztworu kwasu chlorozłotowego; wówczas złoto ulega wyparciu przez srebro, zawarte w błonce na papierze, i osiada na nim, nadając fotografii t o n. Przez mocne ogrzanie kwasu chlorozłotowego otrzymujemy złoto metaliczne.

Z innych związków złota na uwagę zasługuje $\text{KAu}(\text{CN})_2$, używany przy zloceniu na drodze elektrolizy. Związek ten możnaby uważać za sól kwasu $\text{HAu}(\text{CN})_2$.

PLATYNA. Pt 195.

Gęstość 21,5; punkt topnienia 1770°. Po raz pierwszy sprowadzona do Europy w r. 1741.

Występowanie. Platyna występuje w przyrodzie w stanie wolnym. W piaskach rzek i pokładach napływowych Ameryki i Uralu w postaci grudek i ziarn różnej wielkości. Głównem źródłem platyny jest obecnie Ural. W roku 1894 znaleziono tam bryłkę platyny, ważącą 6,9 kg.

Własności. Platyna posiada barwę białą i połysk metaliczny; jest kowalna i ciągliwa. Metal ten topi się w tyglach wapiennych

dopiero w płomieniu gazu piorunującego lub w piecach elektrycznych. Platyna znalazła zastosowanie przy wyrobie naczyń, używanych w technice chemicznej i przy badaniach naukowych. Obecnie jest stosowaną i w wyrobach jubilerskich.

Pod względem chemicznym, platyna zachowuje się podobnie do złota. Kwasy oddzielne na nią nie działają, może tylko z wyjątkiem gorącego H_2SO_4 , który w bardzo nieznacznym stopniu nagryza ten metal. Natomiast woda królewska rozтворя platynę łatwo. Oprócz tego działają na ten metal w temperaturze wyższej wodorotlenki alkaliczne, cyjanki, siarczki, siarka, fosfor i fosforki. Dlatego też substancyj wymienionych nie należy topić w tyglach platynowych. Wiele metali, jak srebro, złoto, cynk, cyna, ołów, tworzy z platyną stopy łatwiej topliwe. Platyna łączy się też z węglem, od czego staje się kruchą. To też nie należy drucików lub naczyń platynowych ogrzewać na węglach lub w płomieniu świecącym.

Związki platyny. Platyna tworzy dwa szeregi związków, występując jako metal dwuwartościowy lub czterowartościowy. Najważniejsze są związki platyny czterowartościowej, wśród nich *kw. chloroplatynowy* $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$, który powstaje przez rozwarzanie platyny w wodzie królewskiej i wyparowanie roztworu. Gdy do roztworu tego kwasu dodamy łapisu, to nie strąca się AgCl , lecz powstaje sól Ag_2PtCl_6 , co świadczy, że roztwór powyższego kwasu nie zawiera jonów Cl^- , lecz jon złożony $(\text{PtCl}_6)^{4-}$. Kilka soli tego kwasu jest trudno rozpuszczalnych, np. sól potasowa K_2PtCl_6 , lub amonowa $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Dlatego też kwas chloroplatynowy stosuje się często jako odczynnik na jony $(\text{NH}_4)^+$ i K^+ .

Przez ogrzanie w tyglu $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ otrzymujemy platynę metaliczną w postaci tak zw. *czerni platynowej* (str. 50). *Azbest platynowany* (str. 104) przyrządza się w ten sposób, że włókno azbestu macza się w roztworze kwasu chloroplatynowego, następnie w nadmiarze amonjaku, a wreszcie praży, przez co włókna pokrywają się pyłkiem czerni platynowej.

Z innych związków platyny wymienić należy sól $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, używaną przy elektrolitycznem platynowaniu, oraz sól $\text{BaPt}(\text{CN})_4$, stosowaną przy wyrobie ekranów, fluoryzujących pod wpływem promieni Roentgena.

IX. NATURALNY UKŁAD PIERWIASTKÓW.

Po wielu pracach, podjętych przez kilku uczonych w celu usystematyzowania pierwiastków, Łotar Meyer i Mendelejew, niezależnie jeden od drugiego, podali w roku 1869 t. zw. *naturalny układ pierwiastków*, który nosi miano *układu perjodycznego*, czyli *okresowego*.

Jeżeli pierwiastki ustawimy w szeregu według wzrastającego ich ciężaru atomowego, a więc:

H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl i t. d.,

to zauważymy następujące zjawisko. Wodór posiada najmniejszy ciężar atomowy, a różnica między tym ciężarem i ciężarem następnego pierwiastka, t. j. litu (Li), jest znacznie większa od różnic między ciężarami atomowymi pierwiastków sąsiednich. Dlatego też usuńmy wodór na bok, a porównajmy własności reszty pierwiastków. Lit posiada charakter wyłącznie metaliczny, który u następnych pierwiastków zanika coraz bardziej, a wreszcie przez bor i węgiel dochodzimy do azotu, tlenu i fluoru, odznaczających się wyłącznie cechami metaloidowymi. Za fluorem jednak znajdujemy sód, który już nie ma nic wspólnego z metaloidami, będąc wyraźnym metalem i posiadając pewne wspólne cechy z litem; od tego metalowego charakteru przechodzimy znowu przez szereg pierwiastków do wyraźnych metaloidów. Możemy więc pierwiastki te napisać w następujący sposób w dwóch rzędach p o z i o m y c h :

Li, Be, B, C, N, O, F,
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,

a otrzymamy w rzędach p i o n o w y c h pierwiastki analogiczne.

Jeżeli podobne ustawianie będziemy chcieli prowadzić dalej, to zaraz napotkamy pewną trudność. Po siedmiu bowiem pierwiastkach:

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn,

które można podpisać pod dwoma pierwszymi rzędami, następują trzy pierwiastki:

Fe, Co i Ni,

nie mające nic wspólnego z pierwiastkami trzech pierwszych rzędów p i o n o w y c h, gdy tymczasem dalsze pierwiastki:

Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br,

na zasadzie swych własności odpowiadają rzędom poprzednim. Dlatego też Fe, Co, Ni wyłączamy do oddzielnej grupy, a pierwiastki pozostałe ustawiamy w sposób następujący:

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn | Fe, Co, Ni.
Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br.

Taki szereg 17 pierwiastków nazywamy *okresem dużym*, odróżniając go od *okresów małych* lub *rzędów*, składających się z 7 pierwiastków. Szeregi pionowe nazywamy *grupami* lub *rodzinami* pierwiastków. Szeregując w ten sposób pierwiastki, otrzymujemy tablicę, umieszczoną na str. 223. Przyjrzyjmy się tej tablicy, aby ocenić doniosłość usystematyzowania pierwiastków.

Przedewszystkiem zaznaczyć należy, że w całym układzie periodycznym panuje pewnego rodzaju ciągłość, t. j. stopniowa zmiana własności pierwiastków: każdy pierwiastek ma pewne cechy wspólne z najbliższymi swymi sąsiadami. Wogóle zaś stopniowanie to ma następujący charakter. W miarę posuwania się w rzędach poziomych od strony lewej ku prawej, przechodzimy od pierwiastków metalicznych do metaloidowych, natomiast w miarę posuwania się

w grupach od góry do dołu, przechodzimy od pierwiastków metaloidowych do metalicznych. Następnie każda grupa obejmuje pierwiastki jednakowej wartościowości (najwyżej), a pierwiastki te tworzą związki analogiczne; dlatego też, znając związki jednego z pierwiastków danej grupy, możemy na zasadzie analogii napisać wzory związków innych pierwiastków, należących do tej samej grupy, oraz określić ich charakter. Jeżeli weźmiemy pod uwagę wartościowość (najwyższą) względem tlenu, to okaże się, że odpowiada ona numerowi kolejnemu grupy: w pierwszej grupie mamy pierwiastki jednowartościowe (wyjątek Cu i Au), w drugiej dwuwartościowe i t. d., wreszcie w grupie ósmej wartościowość niektórych pierwiastków sięga ośmiu. Co się zaś tyczy wartościowości względem wodoru, ewentualnie chlorowców, to, poczynsz od jednośc w grupie pierwszej, sięga ona swej najwyższej wartości, t. j. czterech, w grupie czwartej, a następnie spada znowu do jednośc w grupie siódmej. Wreszcie zaznaczyć należy, że za grupą ósmą znajduje się grupa zerowa, zwana tak dlatego, że należące tu pierwiastki (gazy szlachetne) zachowują się tak odpornie względem czynników chemicznych, jakgdyby nie posiadały powinowactwa chemicznego.

Podobnie do własności chemicznych stopniowaniu ulegają i własności fizyczne. Gęstość wzrasta w każdym rzędzie stopniowo, poczynsz od grupy pierwszej do czwartej, a następnie znowu stopniowo spada. Również stopniowej zmianie ulegają i inne własności fizyczne w miarę tego, jak zmienia się ciężar atomowy.

Nie trzeba twierdzić, iż układ perjodyczny odpowiada wszelkim wymaganiom racjonalnej systematyki pierwiastków. Przeciwnie, posiada on pewne braki. W trzech miejscach pierwiastki nie są ustawione według wzrastającego ciężaru atomowego. Miejsca te są:

A — 39,9 i — K 39,1; Co — 58,97 i Ni 58,68, wreszcie: Te — 127,5 i J — 126,92.

Również w grupie I znajdują się miedź i złoto, których najwyższa wartościowość przekracza 1.

Układ perjodyczny według Mendelejewa.

G r u p a		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.			0	
Typ związków z wodorem, względnie z chlorowcami (X) z tlenem		MX M ₂ O	MX ₂ MO	MX ₃ M ₂ O ₃	MX ₄ MO ₂	MX ₃ M ₂ O ₅	MX ₂ MO ₃	MX M ₂ O ₇	MO ₃	MO ₂	MO		
Okres	I	Rząd 1						H 1.008				He 4	
	"	2	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14.01	O 16	Fl 19				Ne 20
	II	3	Na 23	Mg 24.32	Al 27.1	Si 28.3	P 31	S 32.07	Cl 35.46				A 39.9
	III	" 4	K 39 . 10	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.1	Cr 52.0	Mn 55.0	Fe 55.85	Co 58.97	Ni 58.68	—
		" 5	Cu 63.57	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72.5	As 75.0	Se 79.2	Br 79.92				Kr 82.9
	IV	" 6	Rb 85 . 4	Sr 87.6	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 93.5	Mo 96.0	—	Ru 101.7	Rh 102.9	Pd 106.7	—
		" 7	Ag 107.88	Cd 112.4	In 114.8	Sn 119	Sb 120.2	Te 127.5	J 126.92				X 130.7
	"	8	Cs 132 . 81	Ba 137.4	La 139	Ce 140	Nd 144.3	—	—	—	—	—	
	"	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	"	10	—	—	Yb 172.0	—	Ta 181	W 184.0	—	Os 191	Ir 193.1	Pt 195	
	"	11	Au 197 . 2	Hg 200.1	Tl 204.0	Pb 207.1	Bi 208	—	—				
	"	12	—	Ra 226.4	—	Th 232.4	—	Ur 238.5	—				

ALFABETYCZNY WYKAZ GŁÓWNIJSZYCH PIERWIASTKÓW.

Antymon	Sb	120,2	Neodym	Nd	144,3
Argon	A	39,9	Neon	Ne	20
Arsen	As	74,96	Nikiel	Ni	58,68
Azot	N	14,01	Ołów	Pb	207,1
Bar	Ba	137,37	Osm	Os	190,9
Beryl	Be	9,1	Pallad	Pd	106,7
Bizmut	Bi	208	Platyna	Pt	195
Bor	B	11	Potas	K	39,10
Brom	Br	79,92	Prazeodym	Pr	140,6
Cer	Ce	140,25	Rad	Ra	226,4
Cez	Cs	132,81	Rod	Rh	102,9
Chlor	Cl	35,46	Rtęć	Hg	200,0
Chrom	Cr	52,0	Rubid	Rb	85,45
Cyna	Sn	119	Ruten	Ru	101,7
Cynk	Zn	65,37	Selen	Se	79,2
Cyrkon	Zr	90,6	Siarka	S	32,07
Flur	Fl	19	Skand	Sc	44,1
Fosfór	P	31,0	Sód	Na	23
Gal	Ga	69,9	Srebro	Ag	107,88
German	Ge	72,5	Stront	Sr	87,62
Glin	Al	27,1	Tal	Tl	204,0
Hel	He	4	Tantal	Ta	181
Ind	In	114,8	Tellur	Te	127,5
Iryd	Ir	193,1	Tlen	O	16,00
Jod	J	126,92	Tor	Th	232,42
Kadm	Cd	112,4	Tytan	Ti	48,1
Kobalt	Co	58,97	Uran	Ł	238,5
Krypton	Kr	82,9	Wanad	V	51,1
Krzem	Si	28,3	Wapń	Ca	40,09
Ksenon	X	130,7	Węgiel	C	12,00
Lantan	La	139,0	Wodór	H	1,008
Lit	Li	7	Wolfram	W	184,0
Magnez	Mg	24,32	Yterb	Yb	172
Mangan	Mn	54,93	Ytr	Y	89,0
Miedź	Cu	63,57	Złoto	Au	197,2
Molibden	Mo	96,0	Żelazo	Fe	55,85

S K O R O W I D Z.

- Aceton 133
 acetylen 123
 agat 151
 aldehyd mrówkowy 133
 " octowy 133
 aldehydy 132
 alkalja 63
 alkaloidy 142
 alkohol metylowy 129
 " etylowy 130
 " skażony 131
 alkohole 129
 allotropja 43
 aluminjany 204
 aluminium 203
 aluny chromowe 213
 " glinowe 205
 " żelazowe 211
 amalgamaty 199
 ametyst 151
 amon 79
 amonjak 78
 amonowe związki 80, 191
 analiza 27
 " wody 58
 anjon 70
 antymon 111
 antymonit 111
 apatyt 106
 argentyt 201
 argon 88
 arsen 110
 arzenik 111
 asfalt 126
 atmosfera 86
 atom 31
 atropina 142
 Auera światło 149
 aury pigment 110
 Avogadro 164
 azot 75
 azotany 83.

 Bar 191
 benzol 143

 benzyna 126
 bezwodnik 62
 białkowe ciało 143
 blenda cynkowa 196
 błonnik 140
 bor 156
 boraks 157
 borowy kwas 157
 braunsztyn 213
 brom 93
 bromowodór 94
 bronz 198
 Bunzen 10, 149
 butan 122.

 Celestyn 192
 celuloza 140
 cer 149
 cerezyna 126
 cez 180
 chemja organiczna 128
 chinina 142
 chlor 88
 chloran potasowy 36, 93
 chlorek srebra 201
 chlorki 92
 chloroform 129
 chlorowce 88
 chlorowodór 91
 chrom 212
 chromiany 213
 chromit 212
 ciepło atomowe 176
 ciężar atomowy 31, 162
 " cząsteczkowy 31
 cukier gronowy 139
 " mlekawy 140.
 " owocowy 139
 " słodowy 140.
 " trzcinowy 139
 cjan 135
 cyna 215
 cynk 196
 cynober 199
 cyrkon 215

 czad 120
 cząsteczka 37
 " gramowa 33
 cząsteczkowe objętości
 gazów 167.

 Dalton 160
 Davy lampka 150
 destylacja 22
 " węgla 145
 diastaza 130
 djaliza 155
 djalizator 155
 djament 112
 dolomit 196
 Dulong i Petit 176
 Dumas i Stas, dośw. 58
 dwuchromiany 213
 dwutlenek azotu 83
 " cyny 215
 " krzemu 151
 " manganu 213
 " ołowiu 217
 " siarki 102
 dysocjacja 80
 " elektrolityczna 71.

 Egzotermiczna reakcja 28
 eksykator 24
 elektroliza 73
 elektryczny piec 113
 endotermiczna reakcja 28
 ester 135
 etan 122
 eter 135
 etylen 122.

 Fermentacja 130
 filtrowanie 17
 fizyczne własności 8
 flogiston 159
 fluor 96
 fluorowodór 96
 formalina 133

fosfor 106
fumarole 156
Gal 203
galman 196
Gay-Lussac 163
gaz błotny 122
„ piorunujący 50
„ świetlny 145
gazownia 145
gazy szlachetne 88
gęstość materji 7
gips 195
gliceryna 131
glin 203
glinka porcelanowa 205
glinu związki 204
grafit 113
gutaperka 127.
Haloidy 88
hausmanit 213
hel 88
hematyt 206
hydroksylowa grupa 63.
Ind 203
iryd 217
iterb 203
itr 203
izomerja 129.
Jod 95
jodki 96
jodoform 129
jodowódór 96
jony, teoria 68.
Kadm 197
kalafonja 127
kalomel 200
kamień kotłowy 56
kaolin 205
karboksyl 133
karborund 116
kasyteryt 215
katalizator 50
katjon 70
kauczuk 127
ketony 133
Kippa aparat 46
kobalt 214
koks 113
kolodjum 141
koloid 155
kontrakcja 105
koperwas 198
korund 203
kreda 194
krypton 88
krystalizacyjna woda 20
krystalizowanie 19

krystaloid 155
kryształ górski 151
krzem 150
krzemiany 154
krzemień 151
krzemowódór 151
ksenon 88
kwarc 151
kwas 61
„ bursztynowy 134
„ jabłkowy 135
„ masłowy 134
„ mlekowy 134
„ mrówkowy 133
„ octowy 134
„ olejowy 134
„ organiczny 133
„ palmitowy 134
„ propionowy 134
„ pruski 135
„ stearowy 134
„ szczawiowy 134
„ winowy 135.
Lakmus 38
lapis 202
Lavoisier 157
ligroina 126
limonit 206
lit 180.
Ług 63
„ potasowy 180
„ sodowy 183.
Magnetyt 206
magnez 196
magnezyt 196
malachit 197
mangan 213
mannit 131
marmur 192
metale 180
metaloidy 29
metan 122
miedź 197
Moissan 113
mol 33
morfina 142
mosiadz 198
mydło 137.
Nadmanganian 213
nafta 126
neon 88
neutralizacja 64
nikiel 214
nikotyina 142
Odczynnik 96
odtlenienie 51
opal 151

ozokieryt 126
ozon 43.
Parafina 126
pergamin roślinny 141
piasek 152
pierwiastek 29
piryt 206
platyna 219
plomień 147
podchloryny 93
podstawienie 27
podwójna wymiana 27
potas 180
potaż 180
powietrze 86
powinowactwa jednostka 52
powinowactwo chemiczne 30
prawa objętościowe Gay-Lussac'a 163
prawa stosunków stałych i prostych 160
prawo stosunków wielokrotnych 161
prawo działania mas 169
prawo zachowania mas 157
propan 122
proteiny 143
Proust 160
przesącz 17
ptyalina 142
punkt topnienia 20
punkt wrzenia 23.
Rad 195
reakcja odwracalna 82
realgar 111
redukcja 51
reszta kwasowa 61
Richter 160
roztwór 19
równowaga chemiczna 82
równoważnik 67
rtęć 199
rubid 180
rubin 203
ruten 217.
Salmiak 191
saletra chilijska 190
saletra potasowa 182
sączek 17
sączenie 17
senarmontyt 111
siarczany 106
siarczek węgla 120
siarczki 102
„ antymonu 111
„ arsenu 110
siarka 98

siarkowodór 101
 smitsonit 196
 soda 184
 sól 183
 sól 64
 „ Bertollet'a 36, 93
 „ glauberska 190
 „ kuchenna 185
 spinele 203
 srebro 201
 stal 210
 stany skupienia 6
 stroncjanit 192
 stront 192
 strychnina 142
 sublimat 200
 sublimowanie 21
 superfosfaty 109
 surowiec 210
 suszenie 23
 syderyt 206
 symbol 33
 synteza 27
 „ wody 60
 szafir 188
 szkło 152
 „ wodne 153
 szlaka 206.

 Teorja atomistyczna 161
 termochemja 177
 terpentyna 127
 terpeny 126

tężnia 185
 tlen 34
 tlenek 42
 tlenek węgla 120
 tłuszcze 136
 tombak 198
 trydymit 151.

 Uran 196
 utlenienie 42, 50.

 Walentynit 111
 wapno bielące 93
 „ gaszone 193
 „ niegaszone 193
 wapń 192
 wartościowość pierwiast-
 ków 52
 waselina 126
 węgiel 112
 „ niekrystaliczny 113
 „ brunatny 114
 „ drzewny 113
 „ kamienny 114
 „ kostny 113
 węglík krzemu 116
 „ wapnia 116, 123
 węglowodany 138
 węglowodory 120
 „ cykliczne 123
 „ nasycone 120
 „ nienasycone 122
 wiiwjanit 106

woda 54
 woda barytowa 191
 „ bromowa 93
 „ chlorowa 88
 „ destylowana 56
 „ Javelle'a 93
 „ królewska 93
 „ Labarraque'a 93
 „ miękka i twarda 56
 „ naturalna 55
 „ utleniona 60
 „ wapienna 193
 wodór 44
 wosk ziemny 126
 Wöhler 128

 Zapałki 108
 zasada 62
 zasada Dulong'a i Petit'a
 176
 zasady termochemiczne
 177
 zieleń szwajfurcka 199
 złoto 217
 zmydianie 136
 zobojetnienie 64
 źródła słone 188

 Żelazo 206
 „ kowalne 210
 „ lane 210
 żupy solne 186
 żuzle 206.

T R E Ś Ć.

CZĘŚĆ WSTĘPNA.

- I. **Pojęcia ogólne.** Ciało i materja. Zmiana stanu skupienia. Gęstość. Fizyczne i chemiczne własności ciał 1—8
- II. **Operacje chemiczne.** Najprostsze naczynia i aparaty chemiczne. Filtrowanie. Krystalizowanie. Topienie. Sublimowanie. Destylowanie. Suszenie 9—24

CZĘŚĆ I.

- I. **Pojęcia ogólne.** Zjawiska fizyczne i chemiczne. Rodzaje reakcyj chemicznych. Pierwiastki. Energja chemiczna. Atom i cząsteczka. Symbole, wzory i równania chemiczne 25—34
- II. **Tlen, wodór i ich związki.** Tlen. Utlenienie. Związki zasadowe, kwasowe i obojętne. Ozon. Allotropja. Wodór. Utlenienie i odtlenienie. Wartościowość pierwiastków i jednostka powinowactwa. Woda. Nadtlenek wodoru 34—61
- III. **Kwasy, zasady i sole.** Kwasy tlenowe i beztlenowe. Zasady. Sole. Reakcja zobojętnienia. Reakcje podwójnej wymiany i podstawienia. Równoważnik chemiczny. Zarys teorii jonów 62—75
- IV. **Azot, powietrze i gazy szlachetne.** Azot. Amonjak. Równowaga chemiczna. Kwas azotowy. Powietrze. Gazy szlachetne 75—88
- V. **Grupa chloru.** Chlor. Związki chloru. Brom. Związki bromu. Jod. Związki jodu. Fluor. Związki fluoru 88—97
- VI. **Grupa siarki.** Siarka. Siarkowodór. Dwutlenek siarki. Trójtlenek siarki. Kwas siarkowy 98—106
- VII. **Grupa fosforu** Fosfór. Związki fosforu. Arsen. Związki arsenu. Antymon. Związki antymonu 106—112
- VIII. **Grupa węgla.** Węgiel. Związki węgla. Węglowodory nasycone i nienasycone. Węglowodory cykliczne. Ważniejsze związki organiczne. Sucha destylacja węgla kamiennego i gaz świetlny. O płomieniu. Krzem. Związki krzemu. Szkło. Dializa. Bor. Związki boru 112—157

- IX. **Zasadnicze prawa i teorie chemiczne.** Prawo zachowania mas. Prawo stosunków stałych i prostych. Teoria atomistyczna. Prawa objętościowe Gay-Lussac'a. Hipoteza Avogadry. Prawo działania mas. Zasada Dulong'a i Petit'a. Zasady termochemiczne 157—179

CZEŚĆ II.

- I. **Grupa potasu.** Potas. Związki potasu. Sód. Związki sodu. Związki amonowe 180—191
- II. **Grupa wapnia.** Bar. Związki baru. Stront. Wapń. Związki wapnia. Rad 191—196
- III. **Grupa magnezu.** Magnez. Cynk. Związki cynkowe . . . 196—197
- IV. **Grupa miedzi.** Miedź. Związki miedzi. Rtęć. Związki rtęci. Srebro. Związki srebra. Fotografja 197—203
- V. **Grupa glinu.** Glin. Związki glinu 203—205
- VI. **Grupa żelaza.** Żelazo. Związki żelaza. Chrom. Związki chromu. Mangan. Związki manganu. Nikiel i kobalt . . 206—215
- VII. **Grupa cyny.** Cyna, ołów oraz ich związki 215—217
- VIII. **Grupa metali szlachetnych.** Złoto, platyna i metale pokrewne 217—220
- IX. **Układ perjodyczny pierwiastków** 220—223
 Alfabetyczny wykaz pierwiastków 224
 Skorowidz 225—227
-

